



**CARACTERIZACIÓN DE EXTRACTANTES  
INDUSTRIALES BASADOS EN HIDROXIOXIMAS.  
APLICACIÓN A LA RECUPERACIÓN DE  
METALES DE RESIDUOS**

TESIS DOCTORAL

MARÍA DEL SOL RÚA RODRÍGUEZ

LEIOA, OCTUBRE DE 2015



*A mis padres*  
*A Ana Almela*



*"La ciencia es un gran juego. Es inspiradora y refrescante, y el campo de juego es el universo entero"*

*Isidor Isaac Rabi*



## *Agradecimientos*





*En primer lugar quisiera expresar mi profundo agradecimiento y admiración a mi Directora de Tesis, María Elizalde, por su ayuda y dedicación en la realización de esta memoria así como por su paciencia, interés y por la confianza depositada en mí a lo largo de estos años. Gracias por animarme y escucharme cuando lo he necesitado.*

*A Ana Almela, pilar fundamental en los comienzos de esta aventura. Profesora, compañera, amiga... siempre dispuesta a escuchar y a dar palabras de ánimo. Sus reflexiones y consejos fueron decisivos para orientar gran parte de este trabajo, motivándome en todo momento para dar el siguiente paso. Gracias por la ayuda prestada, por enseñarme, por escucharme y animarme. Doy gracias por el tiempo compartido contigo y lamento profundamente que no puedas acompañarnos hoy en la defensa de esta memoria, en parte a ti dedicada.*

*A Begoña Menoyo, con quien he compartido infinidad de horas tratando datos cromatográficos y espectroscópicos. Su ayuda ha sido inestimable, priorizando en todo momento su dedicación a esta memoria. Además, no sé cómo agradecer su preocupación y mensajes de ánimo. Hasta su ama me ha animado a seguir, recibíendome en su casa siempre con una cariñosa sonrisa.*

*A Argune Ocio, compañera no sólo de laboratorio sino también de confidencias, reflexiones, preocupaciones e ilusiones. Gracias por estar siempre dispuesta a resolver dudas y por ayudar en el estudio de los equilibrios de extracción y lograr simplificar teorías complejas.*

*A Marta, por su criterio a la hora de reflexionar sobre los datos electroquímicos y ofrecer nuevos puntos de vista para su tratamiento.*

*A Eva, por su ayuda en la obtención de parte de los datos de paladio y por su interés. Gracias por estos últimos cafés.*

*A Juan Antonio, por su preocupación y por las hermosas palabras de sus poemas, haciendo de la Ciencia Poesía.*

*Gracias a todos los compañeros de departamento y profesores que me han ayudado cuando lo he necesitado. Quisiera hacer especial mención a Luis Ángel Fernández por su ayuda en la resolución de problemas técnicos e informáticos, lo que me ha permitido adquirir y tratar parte de los datos presentados en esta memoria.*

*A la Universidad del País Vasco por la concesión de la beca de investigación predoctoral, así como por el Proyecto de Investigación 1/UPV 00171.310-E-15418/2003.*

*Por último, quiero dar las gracias a mis padres, sin cuyo apoyo no hubiera comenzado, y mucho menos terminado, esta aventura. Habéis vivido el día a día de este trabajo conmigo, acompañándome y ayudándome. Gracias por todo.*

## *Índice*



<b>INTRODUCCIÓN GENERAL</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>19</b>
<b>CAPÍTULO I. DESARROLLO DE MÉTODOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE 5-DODECILSALICILALDOXIMA, 5-NONILSALICILALDOXIMA Y 2-HIDROXI-5-NONILACETOFENONAOXIMA EN EXTRACTANTES INDUSTRIALES MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA DIFERENCIAL DE IMPULSOS</b>	<b>23</b>
I.1. INTRODUCCIÓN	25
I.2. OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA DPV MEDIANTE DISEÑO DE EXPERIMENTOS	28
I.2.1. <u>Procedimiento experimental</u>	28
I.2.1.1. Reactivos y disoluciones	28
I.2.1.2. Aparatos	29
I.2.1.3. Metodología experimental	30
I.2.2. <u>Resultados preliminares</u>	30
I.2.3. <u>Diseño Experimental</u>	35
I.3. DESARROLLO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE 5-DODECILSALICILALDOXIMA, 5-NONILSALICILALDOXIMA Y 2-HIDROXI-5-NONILACETOFENONAOXIMA	51
I.3.1. <u>Determinación de 5-dodecilsalicilaldoxima en extractantes industriales</u>	51
I.3.2. <u>Determinación de 5-nonilsalicilaldoxima en extractantes industriales</u>	54
I.3.3. <u>Determinación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en extractantes industriales</u>	57
I.3.4. <u>Determinación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima mediante voltamperometría diferencial de impulsos empleando un electrodo de Pt (oxidación)</u>	63
I.4. CONCLUSIONES	67
I.5. REFERENCIAS	69

<b>CAPÍTULO II. ANÁLISIS DE EXTRACTANTES SINTETIZADOS A PARTIR DE NONILFENOL Y BASADOS EN 2-HIDROXI-5-NONILACETOFENONAOXIMA MEDIANTE MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS</b>	<b>71</b>
II.1. INTRODUCCIÓN	73
II.2. CARACTERIZACIÓN DE tNP (MEZCLA TÉCNICA DE ISÓMEROS DE NONILFENOL) Y DE LOS EXTRACTANTES SME 529 Y LIX 84 MEDIANTE TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS	83
II.2.1. <u>Instrumentación y condiciones cromatográficas</u>	85
II.2.2. <u>Reactivos y disoluciones</u>	86
II.2.3. <u>Análisis mediante GC-MS de tNP: identificación de los isómeros de 4-NP</u>	87
II.2.4. <u>Análisis mediante TLC y GC-MS de SME 529 y LIX 84</u>	99
II.2.4.1. Identificación de los diluyentes	101
II.2.4.2. Identificación de los isómeros de 4-NP	103
II.2.4.3. Identificación del componente activo	110
II.2.4.3.1. Identificación de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima	110
II.2.4.3.2. Identificación de los productos de deshidratación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima	123
II.2.4.3.3. Estimación de la composición del componente activo	126
II.2.5. <u>Conclusiones</u>	127
II.3. AISLAMIENTO DE 2-HIDROXI-5-NONILACETOFENONAOXIMA Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO OBTENIDO	133
II.3.1. <u>Instrumentación y condiciones cromatográficas</u>	135
II.3.2. <u>Reactivos y disoluciones</u>	137
II.3.3. <u>Preparación del compuesto</u>	138
II.3.4. <u>Análisis elemental y espectrometría de masas por inyección directa</u>	140
II.3.5. <u>Análisis mediante TLC</u>	140

II.3.6. <u>Análisis mediante GC-MS</u>	141
II.3.7. <u>Análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR)</u>	149
II.3.8. <u>Análisis mediante resonancia magnética nuclear: <math>^1\text{H}</math>-RMN y <math>^{13}\text{C}</math>-RMN</u>	156
II.3.8.1. <u><math>^1\text{H}</math>-RMN</u>	156
II.3.8.2. <u><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</u>	158
II.3.9. <u>Cuantificación de isómeros de nonilfenol presentes en HNAPO mediante GC-FID</u>	160
II.3.9.1. Instrumentación y condiciones cromatográficas	160
II.3.9.2. Reactivos y disoluciones	160
II.3.9.3. Resultados	161
II.3.10. <u>Conclusiones</u>	163
II.4. DESARROLLO DE MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS (GC-MS, GC-FID) PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LOS ISÓMEROS DE ALQUILACETOFENONAOXIMA Y DE NONILFENOL EN EXTRACTANTES INDUSTRIALES	165
II.4.1. <u>Cuantificación de los isómeros de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol en los extractantes SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC mediante GC-MS y GC-FID</u>	168
II.4.1.1. Instrumentación y condiciones cromatográficas	168
II.4.1.2. Reactivos y disoluciones	170
II.4.1.3. Determinación de la cantidad de agente derivatizante	172
II.4.1.4. Resultados GC-MS	175
II.4.1.4.1. Calibrado de alquilacetofenonaoxima	175
II.4.1.4.2. Calibrado de tNP	177
II.4.1.4.3. Aplicación: Análisis de extractantes industriales	179
II.4.1.5. Resultados GC-FID	182
II.4.1.5.1. Calibrado de alquilacetofenonaoxima	182

II.4.1.5.2. Calibrado de tNP	184
II.4.1.5.3. Aplicación: Análisis de extractantes industriales	186
II.4.1.5.4. Determinación simultánea de alquilacetofenonaoxima y nonilfenol. Aplicación: Análisis de extractantes industriales	190
II.4.2. <u>Conclusiones</u>	193
II.5. REFERENCIAS	197
II.6. APÉNDICES	202
<b>CAPÍTULO III. ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS DE LOS COMPONENTES DE LOS EXTRACTANTES BASADOS EN 2-HIDROXI-5-NONILACETOFENONAOXIMA, 5-DODECILSALICILALDOXIMA Y 5-NONILSALICILALDOXIMA EN TOLUENO Y N-HEPTANO</b>	<b>209</b>
III.1. INTRODUCCIÓN	211
III.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	217
III.2.1. <u>Reactivos y disoluciones</u>	217
III.2.2. <u>Procedimiento experimental</u>	219
III.2.3. <u>Cálculo de las constantes de calibrado</u>	220
III.2.4. <u>Agregación de los modificadores: 4-nonilfenol, 1-tridecanol e isotridecanol-N en tolueno y n-heptano</u>	221
III.2.5. <u>Agregación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima</u>	228
III.2.6. <u>Reacciones de interacción de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima con 4-nonilfenol y de 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima con 1-tridecanol e isotridecanol-N en tolueno a 301 K</u>	235
III.2.7. <u>Validación de los modelos de agregación e interacción propuestos: simulación del comportamiento osmométrico de los extractantes SME 529, LIX 622N y LIX 622</u>	244
III.3. CONCLUSIONES	247
III.4. REFERENCIAS	250



<b>CAPÍTULO IV. EXTRACCIÓN DE Cu(II) DE MEDIOS ÁCIDOS</b>	253
IV.1. INTRODUCCIÓN	255
IV.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	259
IV.2.1. <u>Reactivos y disoluciones</u>	259
IV.2.2. <u>Procedimiento experimental</u>	261
IV.3. PARTE I.: EXTRACCIÓN DE Cu(II) DE DISOLUCIONES DE HCl 0.10 M CON EXTRACTANTES BASADOS EN $\beta$ -HIDROXIOXIMAS. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS EXTRACTANTES	262
IV.3.1. <u>Extracción de Cu(II) con los extractantes LIX 84, LIX 860N-I y Acorga P5100</u>	262
IV.3.2. <u>Extracción de Cu(II) con los extractantes LIX 84 y SME 529 y con el compuesto purificado HNAPO</u>	267
IV.4. PARTE II: EQUILIBRIOS DE EXTRACCIÓN DE Cu(II) DE DISOLUCIONES DE HCl Y HCl/KCl CON LIX 84	273
IV.4.1. <u>Estudio de los equilibrios de extracción</u>	273
IV.4.1.1. Equilibrios de extracción líquido-líquido	273
IV.4.1.2. Resultados y tratamiento gráfico	275
IV.4.1.3. Tratamiento numérico	282
IV.4.1.4. Caracterización mediante espectroscopía EPR de los extractos orgánicos de Cu-LIX 84	286
IV.4.2. <u>Modelo químico en fase acuosa: especiación de Cu(II) en disoluciones de ácido clorhídrico. Correlación de las constantes de extracción</u>	289
IV.4.2.1. Modelo químico	289
IV.4.2.2. Correlación de las constantes de extracción	294
IV.5. CONCLUSIONES	296
IV.6. REFERENCIAS	298

<b>CAPÍTULO V. EXTRACCIÓN DE Pd(II). VALORIZACIÓN DE CATALIZADORES AGOTADOS</b>	<b>301</b>
V.1. INTRODUCCIÓN	303
V.1.1. <u>Metales del grupo del platino (PGM)</u>	306
V.1.2. <u>Producción primaria de Pt, Pd y Rh</u>	307
V.1.3. <u>Producción secundaria de Pt, Pd y Rh</u>	314
V.2. PARTE I: EXTRACCIÓN DE Pd(II) DE DISOLUCIONES DE ÁCIDO NÍTRICO Y ÁCIDO CLORHÍDRICO	323
V.2.1. <u>Desarrollo experimental</u>	325
V.2.1.1. Reactivos y disoluciones	325
V.2.1.2. Procedimiento experimental	326
V.2.2. <u>Especiación de paladio en medio nitrato y en medio cloruro</u>	327
V.2.3. <u>Resultados preliminares</u>	329
V.2.3.1. Influencia del tiempo de agitación en los procesos de extracción	329
V.2.3.2. Selección del agente de reextracción	330
V.2.3.3. Selección del extractante	332
V.2.4. <u>Equilibrios de extracción líquido-líquido de Pd(II) con LIX 84, LIX 860 y LIX 34. Ecuaciones generales</u>	335
V.2.5. <u>EXTRACCIÓN DE Pd(II) DE DISOLUCIONES DE ÁCIDO NÍTRICO CON LIX 84 Y CON LIX 860-I EN TOLUENO</u>	337
V.2.5.1. Influencia del medio y del tipo de extractante	337
V.2.5.2. Influencia de la concentración de paladio	339
V.2.5.3. Influencia de la concentración de nitrato. Extracción de paladio de disoluciones $(\text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-)\text{H}^+$ con LIX 860-I	342
V.2.5.4. Influencia del pH. Extracción de paladio de disoluciones $(\text{H}^+, \text{K}^+)\text{NO}_3^-$ con LIX 860-I	343
V.2.5.5. Tratamiento numérico	344

V.2.5.6. Diagramas de distribución	348
V.2.6. <u>EXTRACCIÓN DE Pd(II) DE DISOLUCIONES DE ÁCIDO NÍTRICO 1.0 M CON LIX 34 EN TOLUENO</u>	351
V.2.6.1. Influencia de la concentración de paladio	352
V.2.6.2. Influencia de la concentración de nitrato. Extracción de paladio de disoluciones $(\text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-)\text{H}^+$ 1.0 M	354
V.2.6.3. Influencia del pH. Extracción de paladio de disoluciones $(\text{H}^+, \text{K}^+)\text{NO}_3^-$ 1.0 M	355
V.2.6.4. Tratamiento numérico	356
V.2.6.5. Isotermas de extracción de Pd(II) con LIX 34	358
V.2.6.6. Distribución de especies	359
V.2.7. <u>Conclusiones</u>	361
V.3. PARTE II: RECUPERACIÓN DE Pd(II) Y Pt(IV) DE CATALIZADORES DE VEHÍCULOS FUERA DE USO MEDIANTE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO	363
V.3.1. <u>Desarrollo experimental</u>	366
V.3.2. <u>Especiación de paladio, platino y hierro en las disoluciones ácidas</u>	367
V.3.3. <u>Resultados</u>	369
V.3.3.1. Extracción de Pd(II), Pt(IV) y Fe(III) de lixiviados de medio 1.14 M HCl y 0.44 HNO <sub>3</sub>	370
V.3.3.2. Influencia de la acidez del lixiviado en la extracción de Pd(II), Pt(IV) y Fe(III)	375
V.3.4. <u>Conclusiones</u>	385
V.4. REFERENCIAS	388
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>395</b>



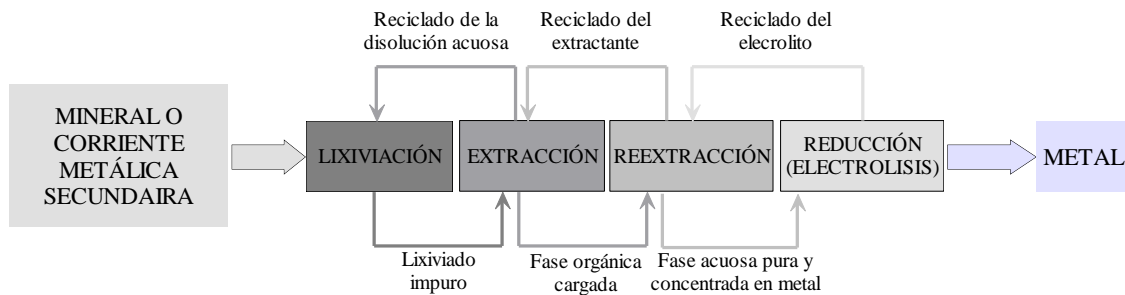
## *Introducción general*



Hoy en día la industria de la producción de metales a partir de los correspondientes minerales se enfrenta a grandes dificultades ya que ha de cumplir con los cada vez más exigentes requisitos medioambientales y lograr productos de mayor calidad a menor coste. Estas limitaciones y demandas afectan especialmente a la producción primaria de metales preciosos (Au, Ag y metales del grupo del platino o PGM) ya que su extracción, concentración, refinado y separación involucran procesos de gran complejidad y, en la mayoría de los casos, los metales preciosos se obtienen como subproductos. Todo ello, asociado a la disminución de los recursos naturales disponibles, la demanda creciente de metales y las presiones para fomentar el reciclado de corrientes residuales, está promoviendo el desarrollo de nuevas tecnologías con un menor impacto ambiental que aseguren el suministro de metales críticos, tales como metales del grupo del platino y lantánidos, además de metales base.

Los procesos comerciales desarrollados para este fin se basan en la combinación de distintas técnicas hidrometalúrgicas, principalmente lixiviación (L), extracción con disolventes (SX) y electrolisis (EW), adaptadas al mineral a tratar y al metal a extraer, lo que permite incluso procesar corrientes metálicas secundarias. Este tipo de procesos está favorecido frente a las tradicionales técnicas pirometalúrgicas ya que se obtienen excelentes materiales, balances energéticos adecuados y los reactivos empleados pueden ser reciclados. Además, la secuencia o circuito L/SX/EW presenta grandes ventajas frente a la alternativa lixiviación-cementación ya que elimina el gasto en chatarra de hierro, necesaria para reducir la carga metálica, se reducen los consumos de reactivos ácidos y se obtienen productos de mayor pureza.

El tratamiento hidrometalúrgico comienza, una vez extraído y acondicionado el mineral, con una etapa de lixiviación para oxidar el metal y pasarlo a disolución, sustituyendo así las operaciones de tostado y fusión (tratamiento térmico) de los métodos de producción tradicionales. Seguidamente, mediante extracción con disolventes, se extrae el metal de interés del lixiviado y se concentra para su posterior electrodeposición, obteniendo cátodos de la más alta calidad (99.999 % en el caso del cobre). En la Figura 1 se muestra un esquema generalizado de recuperación de metales en un circuito L/SX/EW.



**Figura 1:** Etapas principales de un circuito L/SX/EW.

La extracción líquido-líquido se ha incorporado con éxito tanto a los procesos de producción primaria como secundaria de metales, ya que es uno de los procesos más efectivos y económicos para purificar, concentrar y separar metales de disoluciones de lixiviación, por lo que permite procesar tanto minerales de alto como de bajo grado así como menas oxidadas, que no podían ser tratadas por los métodos clásicos debido al coste operacional asociado a los altos requerimientos energéticos. Debido a su efectividad y versatilidad, la extracción líquido-líquido se considera como la mejor tecnología disponible para la separación de disoluciones metálicas multielementales [13RA].

Esta técnica ha encontrado su mayor aplicación en los procesos de recuperación de cobre a partir de minerales sulfurados y de sus óxidos así como de concentrados metálicos, habiéndose desarrollado extractantes específicos para este metal (hidroxioximas). Las mezclas de cetoximas y aldioximas y las aldioximas modificadas constituyen los tipos de extractantes de cobre más ampliamente utilizados en los procesos industriales, ya que presentan una cinética rápida, excelente selectividad hacia cobre en medios ácidos y un buen comportamiento físico. En la actualidad, el 25 % de la producción mundial de cobre se obtiene mediante operaciones de extracción líquido-líquido. La producción SX/EW, inexistente antes de 1960, alcanzó la cifra de 3.8 millones de toneladas en 2013, siendo especialmente significativa la producción chilena con 2 millones de toneladas de cátodos de cobre mediante SX/EW [<http://www.icsg.org> (accessed: 29/07/2015); <http://www.cochilco.cl> (accessed: 29/07/2015)]. De hecho, en 11 de las 20 principales minas productoras de cobre se hace uso de esta técnica, como se muestra en la Tabla 1.



**Tabla 1:** Principales minas productoras de Cu [Fuente: <http://www.icsg.org> (accessed: 29/07/2015)].

Mina	País	Empleo de SX	Producción Cu (kt) (2014)
Escondida	Chile	✓	1050
Grasberg	Indonesia		790
Collahuasi	Chile	✓	520
Los Bronces	Chile	✓	490
Codelco Norte	Chile	✓	450
Antamina	Peru		450
Morenci	USA	✓	450
El Teniente	Chile	✓	443
Taimyr Peninsula	Rusia		430
Los Pelambres	Chile		400
Radomiro Tomic	Chile	✓	400
Andina	Chile		300
Kansanshi	Zambia	✓	285
Bingham Canyon	USA		280
Batu Hijau	Indonesia		250
Sarcheshmeh	Iran	✓	249
Cerro Verde II	Peru		240
Olympic Dam	Australia	✓	225
Cuajone	Peru	✓	212
Konkola	Zambia		200

✓ Minas en las que se emplea la técnica extracción con disolventes (SX).

Además de la obtención de cátodos de cobre, a nivel industrial se han diseñado plantas que combinan las técnicas lixiviación, extracción líquido-líquido y electrolisis (L/SX/EW) para la producción primaria de níquel, cobalto y zinc, utilizadas por distintas compañías como Queensland Nickel, Cawse Nickel, Vale Inco (Goro Nickel), Murrin-Murrin, Bulong, Western Minerals Technology Pty Ltd, Outokumpu Kokkola, Kokkola Chemicals, Xstrata y Skorpion Zinc, entre otras. En la producción primaria de metales del grupo del platino (PGM) también se emplea este tipo de procesos. De hecho, en este último caso la extracción con disolventes se ha constituido como una tecnología alternativa frente a los tradicionales procesos de refinación ya que permite un mayor grado de selectividad y rendimiento en las operaciones de separación de metales de disoluciones complejas. En la actualidad, cabe destacar que las tres mayores refinerías a nivel mundial recurren a esta técnica para recuperar metales del grupo del platino a través de los procesos INCO [82BE], MRR [80RC, 81C, 87GM], LONRHO [84D] y MINTEK [83ER].

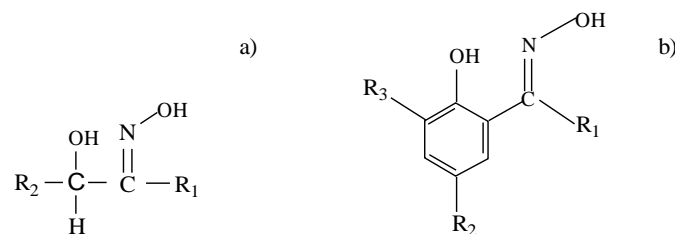
En la Tabla 2 se recopilan los principales procesos a escala piloto e industrial para la recuperación de metales base y metales preciosos basados en la secuencia L/SX/EW. Los procesos se diferencian, principalmente, en la etapa de lixiviación, que puede realizarse empleando reactivos químicos a presión atmosférica y temperaturas moderadas, empleando sistemas presurizados con oxígeno y alta temperatura, e incluso recurriendo a operaciones de biolixiviación.

**Tabla 2:** *Procesos hidrometalúrgicos para la producción de metales.*

<b>Proceso</b>	<b>Compañía promotora</b>	<b>Metal producido</b>
TOTAL PRESSURE OXIDATION (TPO)	Placer Dome Inc. y Univ. of British Columbia	Cu
CESL	Teck-Cominco Engineering Services Ltd.	Cu, Ni
DYNATEC	Dynatec Corporation	Cu
ACTIVOX	Western Minerals Technology Pty Ltd	Cu, Ni, Co, Au, PGM
ALBION (NENATECH)	Xstrata Plc y Highlands Pacific Ltd	Zn, Au, Ag
AAC/UBC	Anglo American Plc y University of British Columbia	Cu
NSC	Montana Center for Advanced Mineral and Metallurgical Processing	Cu, Co, Ni, Mo, Zn, Re, Ge, Ga, Au, Ag, Pd, Rh
PLATSOL	SGS Lakefield Research Ltd	Cu, Ni, Co, Zn, PGM
INTEC	Intec Ltd.	Cu, Ni
CYMET	Cyprus Metallurgical Processes Corporation	Cu
CUPREX	Cyprus Metallurgical Processes Corporation	Cu, Au
HYDROCOPPER	Outokumpu	Cu
H-MAR	MEAB Metallextraktion AB	Cu, Zn
AM-MAR	MEAB Metallextraktion AB	Cu, Ni, Zn, Cd
CUPROCHLOR	Antofagasta Minerals	Cu
MT GORDON	Western Metals Resources Ltd. y Bateman Australia Pty Ltd.	Cu
MODIFIED ZINCEX PROCESS	Skorpion Zinc	Zn
INCO	International Nickel	PGM
MRR	Matthey-Rustenburg Refiners	PGM
MINTEK	South Africa's National Mineral Research Organisation	PGM
MINATUR	South Africa's National Mineral Research Organisation	Au
LOHRHO	Matthey-Rustenburg Refiners	PGM
BIOCOP	Alliance Copper (BHP Billiton/Codelco)	Cu

La naturaleza de los extractantes empleados en estos procesos es muy variada. Cabe señalar el uso generalizado de Cyanex 272 para extraer cobalto, mezclas sinérgicas de Versatic 10 (ácido carboxílico terciario) con el reactivo de uso industrial Nicksyn, siendo únicamente conocida por Mintek la composición química de este último reactivo, para la recuperación de níquel (“Mintek synergist”), D2EHPA para extraer zinc, dibutilcarbitol para extraer oro,  $\beta$ -hidroxioximas y sulfuros de alquilo para extraer paladio y aminas para extraer platino. Sin embargo, a todos ellos se exige, entre otras, las siguientes propiedades: elevada capacidad para transferir selectivamente y de forma reversible el metal a través de la interfase acuosa-orgánica, muy baja solubilidad en agua, alta estabilidad en disolución para poder ser reciclado, baja toxicidad y un coste razonable.

La extracción de cobre de medios ácidos se ha llevado a cabo, principalmente, con extractantes tipo hidroxioxima, cuya estructura se muestra en la Figura 2.

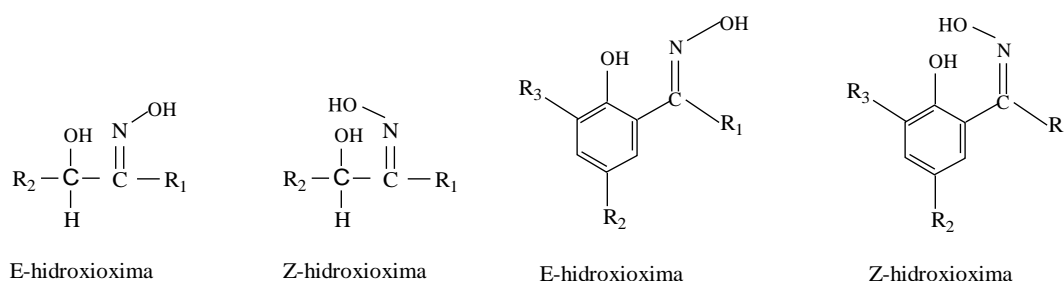


**Figura 2:** Estructura general de: a)  $\alpha$ -hidroxioxima alifática; b)  $\beta$ -hidroxioxima aromática.

En función de la naturaleza del sustituyente R<sub>1</sub> las  $\beta$ -hidroxioximas aromáticas se clasifican en cetoximas (R<sub>1</sub>: CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) y aldoximas (R<sub>1</sub>: H), presentando cada grupo propiedades diferenciadas y destacando la estabilidad física y química de las cetoximas y la rápida cinética y eficacia para extraer cobre de medios muy ácidos de las aldoximas. Dada la fuerza extractiva de las aldoximas este tipo de extractantes se suele usar en combinación con un modificador o con una cetoxima, con el objeto de facilitar el proceso de reextracción de la carga metálica desde la fase orgánica. Las mezclas aldoxima/cetoxima, que combinan las propiedades de las cetoximas y de las aldoximas, y que pueden contener pequeñas cantidades de modificadores de equilibrio, se vienen usando industrialmente desde 1985 y muestran buena transferencia de cobre y selectividad hacia este metal.

Los modificadores actúan principalmente sobre la separación de fases, facilitando la coalescencia y disminuyendo los arrastres, controlando la generación de terceras fases, favoreciendo la solubilidad del complejo organometálico en la fase cargada y, finalmente, alargando la vida de los reactivos al reducir su degradación.

A la hora de formular extractantes basados en hidroxioxima es preciso tener en cuenta que, dependiendo de la disposición del grupo OH de oxima, se pueden originar los correspondientes isómeros E y Z (Figura 3). Cabe señalar que sólo el isómero E es capaz de formar complejos con los cationes metálicos. Esto no es un problema en el caso de las  $\beta$ -hidroxioximas aromáticas en las que el sustituyente  $R_1$  es H o  $CH_3$ , ya que se ha evidenciado que su síntesis produce de forma cuantitativa el isómero activo E [70P, 04SS]. Sin embargo, en el caso en el que  $R_1$  sea un radical fenilo, se forma entre un 10 y un 20 % del isómero Z [70P, 75A, 81MM, 83P, 94OK, 95KO, 97OK, 99KO].



**Figura 3:** Isómeros E/Z de una  $\alpha$ -hidroxioxima alifática y de una  $\beta$ -hidroxioxima aromática.

La primera hidroxioxima que salió al mercado fue una  $\alpha$ -hidroxioxima alifática, comercializada por Henkel bajo el nombre LIX 63 (5,8-dietil-7-hidroxi-6-dodecanonaóxima). Este extractante no era capaz de extraer cobre a un valor de pH inferior a 3.5 por lo que fue sustituida por LIX 64, una mezcla de LIX 65 (2-hidroxi-5-dodecilbenzofenonaóxima) y LIX 63. A su vez, las limitaciones que presentaba LIX 64 con respecto a la capacidad de extracción, cinética, selectividad de cobre frente a hierro, viscosidad y separación de fases, causaron su sustitución por LIX 64N, mezcla de LIX 65N (2-hidroxi-5-nonilbenzobenonaóxima) y LIX 63. A mediados de los setenta, como una alternativa a LIX 64N, la firma Shell Chemical Co. introdujo SME 529, cuyo componente activo es 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima.

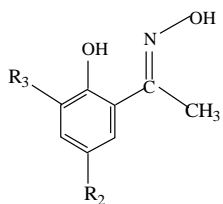
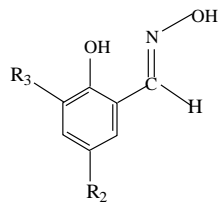
En 1974 se comprobó que Acorga P1 (5-nonilsalicilaldoxima), un extractante de cobre fabricado por Avecia, presentaba buenas cualidades en cuanto a la cinética del proceso y selectividad frente a hierro. Sin embargo, al tratarse de un extractante de cobre muy fuerte, era preciso emplear disoluciones de ácido sulfúrico concentradas para reextraer la carga metálica. Para solventar este problema se probaron mezclas de aldoximas con modificadores y en 1977 se introdujo la serie Acorga P5000, consistente en mezclas de Acorga P1 con diferentes cantidades de nonilfenol y que se dieron a conocer como aldoximas C<sub>9</sub> modificadas.

En 1979, Henkel modificó el extractante LIX 860 (5-dodecilsalicilaldoxima) con tridecanol y comercializó LIX 622 (aldoxima C<sub>12</sub> modificada), disponiendo de igual forma de LIX 860N y LIX 622N (aldoxima C<sub>9</sub> modificada con tridecanol). Por su parte, en 1981 Avecia, fabricante de los productos Acorga, comercializó el extractante Acorga PT5050, aldoxima C<sub>9</sub> modificada con tridecanol. Estudios recientes han demostrado que el modificador alcohólico presente en LIX 622, LIX 622N y Acorga PT5050 es isotridecanol-N [07MO, 11OM], en lugar del correspondiente alcohol de cadena lineal.

A finales de 1986 Henkel empezó a producir LIX 84 (2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima), reactivo que reemplazó a LIX 64N y LIX 65N, comenzando a su vez a probar sus mezclas con aldoximas. En este mismo año Avecia introdujo nuevos extractantes en los que variaba el tipo de modificador, como Acorga M5640 (aldoxima C<sub>9</sub> modificada) que incorpora TXIB (2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol diisobutirato) como modificador.

A día de hoy, las compañías BASF y CYTEC son las responsables de la comercialización de los extractantes de las series LIX y Acorga, respectivamente, ofreciendo una amplia variedad de extractantes, tanto modificados como no modificados así como de mezclas de cetoximas y aldoximas, como se indica en la Tabla 3. Por su parte, LIX 63 (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>) es la única  $\alpha$ -hidroxioxima alifática disponible a nivel comercial, siendo también BASF su proveedor.

**Tabla 3:** Extractantes comerciales basados en hidroxioximas aromáticas.

Tipo	Nombre comercial	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Modificador
 <p><b>Cetoxima</b></p>	LIX 84 <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	LIX 84-A	CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	LIX 84-I	CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	LIX 84-IC	CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	LIX 84-ICNS	CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	SME 529 <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	MOC-45 <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	Acorga K2000	Cetoxima			
 <p><b>Aldoxima</b></p>	LIX 860	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	
	LIX 860-I	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	
	LIX 860-IC	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	
	LIX 622	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	tridecanol <sup>4</sup>
	LIX 860N	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	LIX 860N-I	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	LIX 860 N-IC	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	LIX 622N	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	tridecanol <sup>4</sup>
	LIX 664N-LV	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	éster
	LIX 674N-LV	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	éster
	LIX 684N-LV	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	éster
	MOC 55-TD <sup>3</sup>	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	tridecanol
	Acorga P1	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	Acorga P50	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	Acorga P5100	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	4-nonilfenol
	Acorga P5200	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	4-nonilfenol
	Acorga P5300	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	4-nonilfenol
	Acorga PT5050	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	tridecanol <sup>4</sup>
	Acorga M5615	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	octadecanol
	Acorga M5397	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	tridecanol
	Acorga M5640	H	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	TXIB
	Acorga P17	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	
	Acorga M5774	Aldoxima modificada			éster
	Acorga M5850	Aldoxima modificada			Tipo desconocido
	Acorga M5910	Aldoxima modificada			éster
	Acorga NR10	Aldoxima modificada			éster
	Acorga NR20	Aldoxima modificada			éster
	Acorga OR15	Aldoxima modificada			éster
	Acorga OR25	Aldoxima modificada			éster
	<p><b>Aldoxima</b> + <b>Cetoxima</b></p>	LIX 64: LIX 65 + LIX 63			
LIX 64N: LIX 65N + LIX 63					
LIX 71: LIX 70 + LIX 65N					
LIX 73: LIX 70 + LIX 64N					
LIX 864: LIX 64N + LIX 860					
LIX 865: LIX 65N + LIX 860					
LIX 984: LIX 84-I + LIX 860-I					
LIX 984N: LIX 84-I + LIX 860N-I					
LIX 984N-C: LIX 84-IC + LIX 860N-IC					
LIX 973N: LIX 84 + LIX 860N					
LIX 937N: LIX 84-I + LIX 860N-I					
LIX 973NS-LV: 5-nonilsalicilaldoxima + 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima					
LIX 973NSC-LV: 5-nonilsalicilaldoxima + 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima					
Acorga OPT5510: aldoxima modificada + cetoxima					
Acorga OPT5520: aldoxima modificada + cetoxima					
Acorga OPT5530: aldoxima modificada + cetoxima					
Acorga OPT5540: aldoxima modificada + cetoxima					

<sup>1</sup>Comercializado por Cognis. <sup>2</sup>Comercializado por Shell. <sup>3</sup>Comercializado por Allco. <sup>4</sup>LIX 622 (Cognis); LIX 622N (Cognis) y Avecia PT5050 contienen isotridecanol-N como modificador [07MO; 11OM].

Teniendo en cuenta las propiedades de los extractantes basados en  $\beta$ -hidroxioximas en cuanto a su estabilidad y efectividad en disoluciones ácidas, en este trabajo se plantea estudiar su aplicación para recuperar cobre de disoluciones de ácido clorhídrico y ácido nítrico así como para recuperar paladio y platino de lixiviados industriales.

Sin embargo, el estudio de los equilibrios de extracción líquido-líquido requiere conocer la composición del extractante, componente activo y modificador. Como se ha visto, la composición de la mayoría de los extractantes es desconocida, ya que los fabricantes ofrecen información cualitativa o datos cuantitativos tan sólo aproximados.

Las técnicas cromatográficas, tanto de gases como HPLC, se han empleado para cuantificar extractantes de tipo hidroxioxima. Algunos trabajos se han centrado en el estudio cualitativo de la composición de distintos extractantes [76SL, 78HR, 82SA, 84P, 90SS, 00CH, 07MO], siendo muy pocos los enfocados a la cuantificación [95NK, 90SS, 04OE, 09OM]. Ocio et al. abordaron la cuantificación de 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima en los extractantes LIX 622, LIX 860, LIX 622N, Acorga PT5050 y Acorga P5100 mediante HPLC [04OE] y GC-MS [09OM]. Nikupaavo et al. [95NK] propusieron un método de HPLC para cuantificar 5-dodecilsalicilaldoxima, pero no llegaron a aplicarlo a ninguna muestra real, y Staniewski et al. [90SS] realizaron estimaciones cuantitativas de nonilfenol en Acorga P5100 y Acorga P5300. Sin embargo, la composición de los extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima es, a fecha de hoy, todavía desconocida.

En el presente trabajo se pretende conocer la composición de los extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. A pesar de que este tipo de extractantes se considera no modificado, se ha evidenciado la presencia de 4-nonilfenol en muestras de SME 529 [76HH, 78HR], por lo que se tratará de validar métodos cuantitativos de análisis tanto de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima como de 4-nonilfenol mediante GC-MS y GC-FID. La determinación de 4-nonilfenol se hará extensiva a los extractantes basados en 5-nonilsalicilaldoxima, que también pueden contener 4-nonilfenol como consecuencia bien de la reacción incompleta de este compuesto durante el proceso de síntesis o bien debido a su uso como modificador, como es el caso

de Acorga PT5100. Teniendo en cuenta que no se dispone de muestras patrón de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, se procederá a purificar el extractante SME 529, de acuerdo al método desarrollado por Preston et al. [77PW], para aislar en forma pura su componente activo.

En los procesos de síntesis de  $\beta$ -hidroxioximas se parte de 4-alkilfenoles, que consisten en una mezcla de isómeros con grupos alquílicos ramificados, por lo que es de esperar que las oximas sean mezclas de isómeros [93S], siendo la estructura sus cadenas alquílicas desconocidas. En el presente trabajo se pretende identificar los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima presentes en muestras de extractantes industriales y determinar su posible estructura. Para ello, se revisará la información existente relacionada con la identificación de los isómeros de cadena de 4-nonilfenol y se realizará un estudio preliminar de una muestra comercial de 4-nonilfenol con el objeto de determinar los isómeros mayoritarios que lo componen, ya que su conocimiento podría ayudar a determinar la estructura de la cadena alquílica de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima.

Se plantea, además, explorar el uso de técnicas alternativas a las cromatográficas para desarrollar métodos de cuantificación de los componentes activos 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima. Se abordará el estudio de la aplicabilidad de las técnicas electroquímicas y se hará uso de distintas metodologías de diseño experimental (diseño factorial, diseño compuesto central y matrices ortogonales) para optimizar la respuesta electroquímica de cada componente activo. Este tipo de técnicas son adecuadas para el análisis de matrices complejas debido a su alta selectividad y sensibilidad. Sin embargo, no es frecuente su uso en el campo de la extracción con disolventes y son pocos los trabajos basados en el empleo de medidas electroquímicas para determinar la composición de extractantes industriales. Cabe mencionar el estudio electroquímico de 4-metil-N-8-quinolinilbencenosulfonamida, compuesto relacionado con el componente activo de LIX 34 (4-alkilaryl-N-8-quinolinilbencenosulfonamida) [94AP, 94HE] y de 1-fenildecano-1,3-diona [95AE] y 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleína [92CA], componentes activos de LIX 54 y KELEX 100, respectivamente. Sin embargo, no se han encontrado trabajos enfocados a la cuantificación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-decilsalicilaldoxima y 5-



nonilsalicilaldoxima en extractantes comerciales empleando técnicas voltamperométricas.

Para poder interpretar los equilibrios de extracción líquido-líquido es preciso conocer, además de la composición de los extractantes, los equilibrios de agregación e interacción que pueden presentar los distintos componentes en disolventes orgánicos. Se sabe que 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima [83MT, 84IT, 90RR], 5-dodecilsalicilaldoxima [87S, 89MS] y 5-nonilsalicilaldoxima [89MS, 90T, 90RR, 12AR] forman agregados y aductos con los modificadores alcohólicos, dependiendo de las condiciones experimentales (tipo de disolvente y temperatura), pero no se dispone de datos de las constantes de agregación de estos compuestos en tolueno ni de su interacción con modificadores alcohólicos (4-nonilfenol, isotridecanol-N y 1-tridecanol), por lo que se ha considerado necesario abordar el estudio de estos equilibrios.

Por otra parte, se ha comprobado que con los extractantes que contienen 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima se puede extraer cobre de disoluciones en medio sulfúrico-sulfato, nítrico-nitrato, clorhídrico-cloruro y perclorato. Las isotermas de extracción de LIX 84 y LIX 84-I [04RP, 05RP, 07RP, 09PP, 13GP] evidencian que la extracción de cobre con este tipo de extractantes es selectiva frente a Ni(II), Fe(III), Co(II), Cd(II), Mn(II) y Zn(II), y en algunos casos se ha llegado incluso a proponer la estequiometría del complejo extraído [83MT, 84IT, 86MI, 90RR, 96AD, 97AC, 98A, 98KB, 00RD, 01NR, 02AK, 04SA, 05LL, 07LL, 13BN, 14KG]. Sin embargo, en la mayor parte de las publicaciones se supone que los extractantes son puros o tienen una concentración de componente activo estimada, despreciando en general los equilibrios de agregación e interacción del componente activo. Además, habitualmente no se considera el estudio de la influencia de la fuerza iónica. Por ello, en esta memoria, una vez conocida la composición de los extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima así como sus equilibrios de agregación e interacción, se plantea el estudio de los equilibrios de extracción de cobre de disoluciones de ácido clorhídrico y ácido nítrico con el extractante LIX 84, analizando la influencia de las variables químicas y de la fuerza iónica del medio acuoso. Además, se investigará la influencia de la composición de los extractantes basados tanto en 2-hidroxi-5-

nonilacetofenona oxima como en 5-nonilsalicilaldoxima en la extracción de Cu(II) de disoluciones de ácido clorhídrico.

Además y haciendo referencia al interés que suscita el desarrollo de procesos hidrometalúrgicos que faciliten tanto la producción primaria como secundaria de metales del grupo del platino, PGM, considerados como materiales estratégicos en el marco de la Iniciativa Europea sobre Materias Primas [08COM], se han recopilado y analizado los distintos trabajos publicados que contemplan la recuperación de PGM mediante extracción líquido-líquido con el fin de determinar los tipos de extractantes más adecuados para extraer Pd(II) y Pt(IV) (el detalle de las referencias se da a lo largo del capítulo). La mayoría de los trabajos se han realizado con disoluciones sintéticas de ácido clorhídrico, por lo que apenas se dispone de datos de extracción de PGM en disoluciones de ácido nítrico. Se ha considerado necesario, por tanto, estudiar los equilibrios de extracción líquido-líquido de Pd(II) de disoluciones de ácido nítrico con distintos tipos de extractantes.

Cabe señalar que más del 50 % de la producción primaria de PGM se emplea para la fabricación de convertidores catalíticos de automóviles, por lo que estos catalizadores, una vez finalizada su vida útil, constituyen una importante fuente a partir de la cual recuperar PGM. A nivel industrial, dicha recuperación se está realizando empleando, principalmente, técnicas pirometalúrgicas ya que los catalizadores son añadidos a los hornos de reducción de cobre o hierro, en los procesos de producción de metales base, para fundir el sustrato del catalizador y disolver los metales del grupo del platino, que posteriormente son recuperados de los lodos anódicos producidos en la etapa de electrorrefinado de los metales base. Se ha propuesto también el empleo de procesos hidrometalúrgicos para procesar catalizadores de vehículos fuera de uso (VFU), pero la información es muy limitada.

Por todo ello, se ha abordado el estudio de recuperación de Pd(II) y Pt(IV) de lixiviados industriales obtenidos al procesar catalizadores agotados de VFU, con el fin de determinar el tipo de extractante más adecuado para recuperar selectiva y cuantitativamente estos metales y evaluar su aplicabilidad en los procesos de producción secundaria de PGM.

## REFERENCIAS

- 70P** J.R. Parrish, *J. South African Chem. Institute*, 23, 128 (1970).
- 75A** A.W. Ashbrook, *Hydrometallurgy*, 1(1), 5 (1975).
- 76HH** C. Hanson, M.A. Hughes, J.P. Preston and R.J. Whewell, *J. Inorg. Nucl.Chem.*, 38(12), 2306 (1976).
- 76SL** W. Sowa, B.H. Licht, I.J. Itzkovitch, *J. Chromatogr.*, 116(1), 197 (1976).
- 77PW** J.S. Preston and R.J. Whewell, *J. Inorg. Nucl.Chem.*, 39(9), 1675 (1977).
- 78HR** J.W. Hosking and N.M. Rice, *Hydrometallurgy*, 3(3), 217 (1978).
- 80RC** L.R.P. Reavill and P. Charlesworth, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC '80*, Liège, Belgium, 80 (1980).
- 81C** P. Charlesworth, *Platinum Met.Rev.*, 25(3), 106 (1981).
- 81MM** J.A. Marinsky and Y. Marcus, *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Marcel Dekker, INC., New York, 1981.
- 82BE** J.E. Barnes, J. D. Edwards, *Chem. Ind.*, 5, 151 (1982).
- 82SA** L.C. Stone, T.N. Andersen, J.C. Parr and D.D. Metcalf, *Anal. Chem.*, 54(12), 1965 (1982).
- 83ER** R.I. Edwards and T. Riele, *W.A.M. Handbook of Solvent Extraction*.Eds. T. Lo, M.H.I. Baird y C. Hanson. Wiley-Interscience, Nueva York, (1983).
- 83MT** Y. Miyake, Y. Takenoshita and M. Teramoto, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 16(3), 203 (1983).
- 83P** E.Y.O. Paatero, *Hydrometallurgy*, 11(2), 135 (1983).
- 84D** S.C. Dhara, in *Precious Metals: Mining Extraction and Processing*, AIME, V. Kudryk, D. A. Corrigan and A. L. Liang, Eds., New York, 1984.
- 84IT** K. Inoue and H. Tsunomachi, *Hydrometallurgy*, 13(1), 73 (1984).
- 84P** E.Y.O. Paatero, *Hydrometallurgy*, 13(2), 193 (1984).
- 86MI** Y. Miyake, Y. Imanishi, Y. Katayama, T. Hamatani and M. Teramoto, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 19(2), 117 (1986).
- 87GM** R.A. Grant and B.A. Murrer, *Solvent Extraction process for separation of precious metals*, Patente Europea 210004, 1987.
- 87S** D. Stepniak-Biniakiewicz, *Pol. J. Chem.*, 61, 433, (1987).

- 89MS** M. Majdan, R.P. Sperline, W.G. Gu, W.H. Yu and H. Freiser, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 7 (6), 987 (1989).
- 90RR** J.H. Russell, R. L. Rickel, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 8(6), 855 (1990).
- 90SS** J. Staniewski and J. Szymanowski, *J. Chromatogr.*, 503, 442 (1990).
- 90T** M. Tanaka, *Hydrometallurgy*, 24(3), 317 (1990).
- 92CA** M.J. Citores, R.M. Alonso and L.A. Fernández, *Electroanalysis*, 4(7), 733 (1992).
- 93S** J. Szymanowski. Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1993.
- 94AP** A. Abelairas, M. J. Puertollano, R.M. Alonso, M.P. Elizalde, R.M. Jiménez and M. Huebra, *Analyst*, 119(2), 323 (1994).
- 94HE** M. Huebra, M.P. Elizalde and J.M. Castresana, *Electroanalysis*, 6(9), 785 (1994).
- 94OK** A. Olszanowski and E. Krzyzanowska, *Hydrometallurgy*, 35(1), 79 (1994).
- 95AE** I. Álava, M.P. Elizalde and M. Huebra, *Analyst*, 120(4), 1069 (1995).
- 95KO** E. Krzyzanowska and A. Olszanowski, *Hydrometallurgy*, 37(3), 375 (1995).
- 95NK** M. Nikupaavo, M. Koskinen, J.P. Himberg and H. Elo, *J. Liquid Chromatogr.*, 18(17), 3435 (1995).
- 96AD** A.I. Ali, J.A. Daoud and H.F. Aly, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 67(2), 137 (1996).
- 97AC** M. Amores, A.G. Coedo and F.J. Alguacil, *Hydrometallurgy*, 47(1), 99 (1997).
- 97OK** A. Olszanowski, E. Krzyzanoska and K. Alejski, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 68(2), 236 (1997).
- 98A** F.J. Alguacil, *Rev. Metal*, 34, 381, (1998).
- 98KB** G. Kyuchoukov, M.B. Bogacki and J. Szymanowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(10), 4084 (1998).
- 99KO(a)** E. Krzyzanowska and A. Olszanowski, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC '99*, Barcelona, Spain, 287 (1999).
- 99KO(b)** E. Krzyzanowska and A. Olszanowski, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC '99*, Barcelona, Spain, 293 (1999).

- 00CH** C.Y. Cheng, C.A. Hughes, K.R. Barnard and K. Larcombe, *Hydrometallurgy*, 58(2), 135 (2000).
- 00RD** K.S. Rao, N.B. Devi and B.R. Reddy, *Hydrometallurgy*, 57(3), 269 (2000).
- 01NR** C.M. Navarro and M. C. Ruiz, *Rev. Metal.*, 37, 483 (2001).
- 02AK** A. Arawal, S. Kumari, M.K. Manoj, B.D. Pandey, V. Kumar, D. Bagchi and Premchand, *International Symposium on solvent-extraction*, 26-27, (2002).
- 04OE** A. Ocio, M. Elizalde, and J.A. Prieto, *J. Chromatogr. A*, 1032(1-2), 129 (2004).
- 04RP** B.R. Reddy and D. N. Priya, *Anal.Sci.*, 20(12), 1737 (2004).
- 04SA** S.K. Sahu, A. Agrawal, B.D. Pandey and V. Kumar, *Miner. Eng.*, 17(7-8), 949 (2004).
- 04SS** A.M. Sastre and J. Szymanowski, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 22(4), 737 (2004).
- 05LL** Z. Lazarova and M. Lazarova, *Solvent. Extr. Ion Exch.*, 23(5), 695, (2005).
- 05RP** B.R. Reddy and D. N. Priya, *Sep. Purif. Technol.*, 45(2), 163 (2005).
- 07LL** Z. Lazarova and M. Lazarova, *Solvent. Extr. Ion Exch.*, 25(5), 619 (2007).
- 07MO** B. Menoyo, A. Ocio and M.P. Elizalde, *Chromatographia*, 65(1), 35 (2007).
- 07RP** B.R. Reddy, K. H. Park and D. Mohapatra, *Hydrometallurgy*, 87(1-2), 51 (2007).
- 08COM** Comunicación de la comisión al parlamento europeo y al consejo, Bruselas, 4.11.2008, COM (2008) 699 final.  
(<http://www.bizkaia.net/ogasuna/europa/pdf/documentos/08-com699.pdf>).
- 09OM** A. Ocio, B. Menoyo and M. Elizalde, *Can. J. Anal.Sci. Spectros.*, 54(2), 63 (2009).
- 09PP** S. Panigrahi, P.K. Parhi, K. Sarangi and K.C. Nathsarma, *Sep. Purif. Technol.*, 70(1), 58 (2009).
- 11OM** A. Ocio, B. Menoyo and M.P. Elizalde, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC'11*, Santiago de Chile, Chile, 5 (2011).
- 12AR** S. Agarwal, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, M.J.N. Correia and J.M.R. Carvalho, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 30(5), 536 (2012).
- 13BN** G. Barik, K. C. Nathsarma and E. K. Sarangi, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 31(2), 198 (2013).

- 13GP** L. Gotfryd and G. Pietek, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 49(1), 133 (2013).
- 13RA** M. Regel-Rosocka and F.J. Alguacil, *Rev. Metal.*, 49(4), 292 (2013).
- 14KG** M. Kumar, D. Gupta, P. Kumar, V. Kumar, J. Jeong and J. Lee, *Sep. Purif. Technol.*, 122, 119 (2014).

<http://www.icsg.org> (accesed: 29/07/2015).

<http://www.cochilco.cl> (accesed: 29/07/2015).

## ***Objetivos***





Los objetivos del trabajo se centran en los siguientes puntos:

1. Desarrollo de métodos voltamperométricos para la cuantificación de los componentes activos de extractantes industriales basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima y análisis de extractantes industriales.
2. Caracterización y análisis de tNP (mezcla técnica de isómeros de nonilfenol) y de extractantes industriales manufacturados a partir de nonilfenol y basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima mediante métodos cromatográficos. Aislamiento de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y caracterización del compuesto obtenido. Desarrollo de métodos para la cuantificación de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol en extractantes industriales.
3. Estudio de los equilibrios de agregación e interacción de los componentes de los extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima en disolventes orgánicos (tolueno y *n*-heptano). Determinación de la estequiometría de los agregados y de las correspondientes constantes de agregación e interacción.
4. Estudio de la influencia de la composición de extractantes basados en  $\beta$ -hidroxioximas en la extracción de Cu(II) de disoluciones de ácido clorhídrico. Estudio de los equilibrios de extracción de Cu(II) de disoluciones de ácido clorhídrico y ácido clorhídrico/cloruro potásico con LIX 84 en tolueno. Determinación de la estequiometría de las especies responsables de la extracción, cálculo de sus constantes de equilibrio y su correlación con la fuerza iónica.

5. Estudio de los equilibrios de extracción de Pd(II) de disoluciones de ácido nítrico y ácido clorhídrico con las hidroxioximas LIX 84 y LIX 860-I y con la alquilarilsulfonamida LIX 34. Determinación de las especies responsables de la extracción y cálculo de sus constantes de equilibrio. Aplicación a la recuperación de Pd(II) y separación de Pt(IV) y Fe(III) de lixiviados obtenidos del procesamiento de catalizadores agotados de vehículos fuera de uso (VFU) mediante extracción líquido-líquido.

## ***CAPÍTULO I***

***Desarrollo de métodos para la cuantificación de 5-dodecilsalicilaldoxima, 5-nonilsalicilaldoxima y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en extractantes industriales mediante voltamperometría diferencial de impulsos***



## **I.1. INTRODUCCIÓN**

Los métodos electroquímicos constituyen una importante herramienta en Química Analítica debido a su alta selectividad y sensibilidad, lo que posibilita el análisis de matrices complejas incluso en medios con un alto contenido salino. Estos métodos se caracterizan por alcanzar límites de detección bajos, por lo que son ampliamente utilizados para determinar compuestos a nivel de trazas y presentan aplicaciones en muy diversos campos como farmacología y medicina, agricultura, análisis de alimentos y síntesis orgánica. Asimismo, permiten el estudio de los procesos de oxidación-reducción y adsorción de una amplia variedad de compuestos, desde iones metálicos hasta especies de interés farmacéutico, ambiental y biológico. Además, presentan una alta velocidad de análisis, lo que simplifica considerablemente el procedimiento de análisis.

Sin embargo, el uso de este tipo de técnicas no es frecuente en el campo de la extracción con disolventes. La principal aplicación de los métodos electroquímicos en este campo se ha focalizado principalmente a la caracterización de las fases acuosas generadas durante los procesos de extracción líquido-líquido con fines analíticos así como de las interfases líquido-líquido para obtener información de los mecanismos de transporte y evaluar diferentes parámetros como coeficientes de distribución y difusión, constantes de protonación y parámetros termodinámicos y cinéticos.

Los mecanismos de extracción de lantánidos con  $\beta$ -dicetonas y óxidos de fosfina [87YF, 89YF(a)], de iones metálicos divalentes con aminas [84YF(a), 91DF] y de cadmio con ditizona [89YF(b)] fueron estudiados por Freiser et al. mediante técnicas polarográficas. Otros autores estudiaron también los mecanismos de los procesos de extracción de iones metálicos divalentes con quinolil-8-ol [94LL, 97SO], cobalto y níquel con 1,10-fenantrolina [92FS] y plata con sulfuro de triisobutilfosfina [01PA]. Las técnicas voltamperométricas también fueron empleadas para determinar coeficientes de difusión de  $\beta$ -dicetonas en sistemas dicloroetano/agua [84YF(b), 87YF, 92LF, 93DH], nitrobeneno/agua [92LF, 99MM] y coeficientes de distribución de iones metálicos con agentes quelatantes en sistemas bifásicos [07UK].

En lo que se refiere a extractantes comerciales, se ha empleado la técnica de voltamperometría cíclica para estudiar la electrodeposición de cobalto en presencia de impurezas orgánicas tales como tri-*n*-butilfosfato, Versatic 10, LIX 84, ácido bis-2-(etilhexil)fosfórico y Cyanex 272, en procesos hidrometalúrgicos [02MS]. Además, esta técnica mostró ser adecuada para caracterizar disoluciones de reextracción de cobre obtenidas a partir de fases orgánicas del extractante Cyanex 301 [07FA] y para estudiar el comportamiento redox de extractos de paladio con cloruro de tri-*n*-octilmetilamonio (Aliquat 336) y nitrato de tri-*n*-octilmetilamonio [06GV].

Los procesos de oxidación y reducción electroquímica de compuestos químicamente análogos a los componentes de diversos extractantes, tales como  $\beta$ -dicetonas, derivados de hidroxiquinoleína, derivados de sulfonamidas y derivados alquílicos de oxima han sido también objeto de estudio. En este último caso, se ha indicado que los derivados de oxima se reducen para formar la correspondiente amina en un proceso que involucra 4 electrones y que origina una única onda polarográfica [56GG, 64ZE, 07CL, 13KR]. En algunos casos, la onda puede desdoblarse debido a equilibrios de isomerización o a que la reducción se produce en dos pasos, los cuales involucran dos electrones cada uno de ellos, formándose un compuesto intermedio de tipo imina que finalmente se reduce a amina [56OP, 56GG, 73M, 06CE, 06CL].

Hay escasas referencias sobre el análisis de la composición de extractantes industriales con medidas electroquímicas. Entre ellos, el estudio electroquímico de 4-metil-N-8-quinolinilbencenosulfonamida, compuesto relacionado con el componente activo de LIX 34 (4-alquilaril-N-8-quinolinilbencenosulfonamida) [94AP, 94HE], así como de 1-fenildecano-1,3-diona [95AE] y 7-(4-etil-1-metiloctil)-8-hidroxiquinoleína [92CA], componentes activos de LIX 54 y KELEX 100, respectivamente. También se ha publicado el comportamiento electroquímico de 2-hidroxi-5-metilbenzofenonaoxima [13KR], compuesto similar al componente activo de LIX 65N (2-hidroxi-5-nonilbenzofenonaoxima), sin llegar a cuantificar dicho compuesto.

Teniendo en cuenta la capacidad electroactiva de los compuestos derivados de oxima y la carencia de datos bibliográficos referentes a la cuantificación de  $\beta$ -hidroxioximas en extractantes comerciales, en el presente capítulo se plantea el estudio

electroquímico mediante voltamperometría diferencial de impulsos de los extractantes LIX 860-IC (5-dodecilsalicilaldoxima), LIX 860N-IC (5-nonilsalicilaldoxima) y LIX 84 (2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima). El objetivo es el desarrollo de métodos cuantitativos de análisis que permitan determinar la pureza de extractantes orgánicos que contienen 5-dodecilsalicilaldoxima (LIX 860, LIX 860-I, LIX 860-IC y LIX 622), 5-nonilsalicilaldoxima (LIX 860N-IC, LIX 860N-I, LIX 622N, Acorga P5100 y Acorga PT5050) y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (LIX 84 y SME 529). Previamente se utilizará un diseño de experimentos con el fin de determinar la combinación de variables instrumentales óptima para registrar valores máximos y reproducibles en las medidas electroquímicas.

## **I.2. OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA DPV MEDIANTE DISEÑO DE EXPERIMENTOS**

### **I.2.1. Procedimiento experimental**

#### **I.2.1.1. Reactivos y disoluciones**

Los productos LIX 860-IC (90 % w/w 5-dodecilsalicilaldoxima) y LIX 860N-IC (90 % w/w 5-nonilsalicilaldoxima), suministrados por Cognis, fueron empleados como compuestos estándar de 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima, respectivamente. En este último caso se dispone, además, del compuesto purificado NSAP, obtenido en el laboratorio a partir del extractante industrial Acorga P5100 de acuerdo al método de Preston et al. [77PW] y de pureza 99 % (determinada mediante medidas cromatográficas).

En una última etapa de la experimentación se obtuvo, como se detalla en el Capítulo II, el compuesto purificado HNAPO, que contiene un 98.8 % en peso de alquilacetofenonaoxima (mayoritariamente 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima), con el que se llevó a cabo únicamente un calibrado del componente activo por oxidación. A efectos prácticos de nomenclatura, a lo largo del capítulo se hará referencia a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, oxima mayoritaria.

A partir de los patrones indicados se prepararon disoluciones stock en metanol (Carlo Erba, p.a.) 84.8 - 835.7 mg/L de 5-dodecilsalicilaldoxima, 602.6 – 1920 mg/L de 5-nonilsalicilaldoxima y 990 mg/L de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima.

Los extractantes comerciales analizados fueron LIX 860N-I, LIX 860N-IC (lote 2), LIX 622N (lotes 1 y 2), LIX 622, LIX 860, LIX 860-I, LIX 860-IC (lote 2) (Cognis) y LIX 84 (Henkel), así como Acorga PT5050 y Acorga P5100 (Cytec). A lo largo del desarrollo de la presente investigación se recibieron distintos lotes de algunos de los extractantes, que fueron también caracterizados.

Se preparó una disolución stock de tampón Britton-Robinson que contenía ácido acético 0.10 M (Carlo Erba, p.a), ácido fosfórico 0.10 M (Carlo Erba, p.a.) y ácido



bórico 0.10 M (Fluka, p.a.). El valor de pH se ajustó adicionando KOH (Merck, p.a.) 5 M y HCl 5 M (Carlo Erba, p.a.).

Las medidas electroquímicas se realizaron en todos los casos en medio hidroalcohólico (40 % de metanol), empleando KCl (Panreac, p.a.) 0.1 M como medio iónico y ajustando el valor de pH con tampones Britton-Robinson.

### **I.2.1.2. Aparatos**

Las medidas voltamperométricas se realizaron con un potencióstato  $\mu$ Autolab tipo III controlado de forma automática mediante el software GPES (General Purpose Electrochemical System), y un stand de mercurio Metrohm modelo 646 VA, equipado con una célula polarográfica Metrohm 647 VA que consta de tres electrodos. Se empleó como electrodo de referencia el de Ag/AgCl(s)/KCl (3 M), como auxiliar un electrodo de platino y como electrodo de trabajo se empleó un electrodo de mercurio HMDE (hanging mercury drop electrode). Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

Para estudiar la respuesta electroquímica de las muestras de extractantes, se probaron las técnicas de voltamperometría diferencial de impulsos (DPV), voltamperometría de onda cuadrada (SWV) y voltamperometría cíclica.

Las medidas de pH de las disoluciones se realizaron con un pH-voltímetro digital Radiometer-Copenhagen pHM 93, equipado con un electrodo de pH Crison modelo 5209.

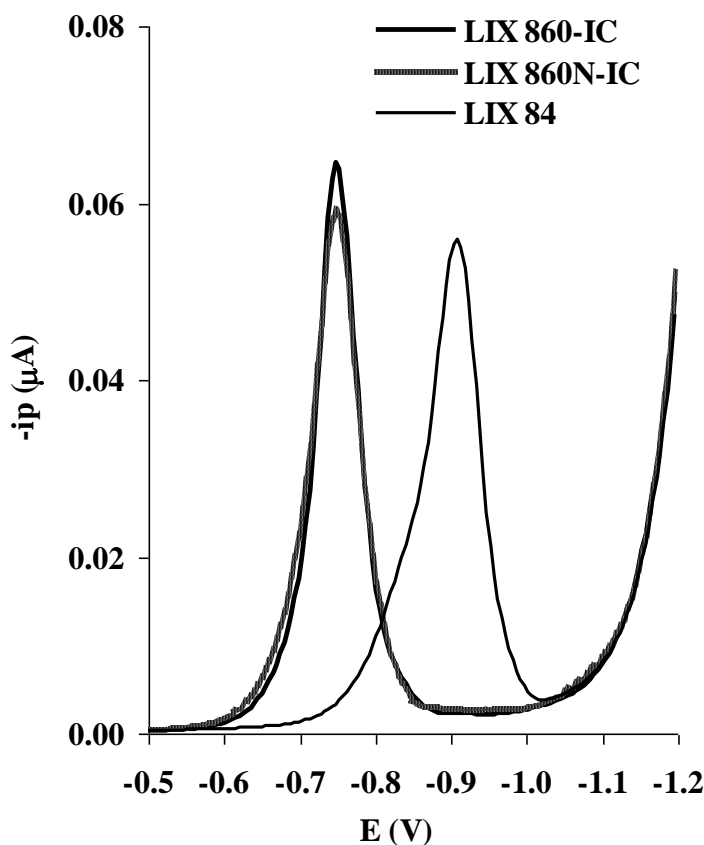
### **I.2.1.3. Metodología experimental**

Las medidas voltamperométricas se efectuaron con disoluciones de los extractantes en medio hidroalcohólico (0.1 M KCl / 40% metanol), utilizando tampones Britton-Robinson para acondicionar el pH de las disoluciones. La composición del medio, porcentaje de metanol y valor de pH, se fijaron en base a la baja solubilidad en agua de los extractantes, siendo necesario emplear medios ácidos y un elevado porcentaje de metanol para solubilizar las muestras y obtener disoluciones que permitieran registrar voltamperogramas con una resolución adecuada.

Las disoluciones de medida fueron desoxigenadas, con agitación simultánea, durante 240 s mediante el paso de una corriente de nitrógeno para eliminar la interferencia correspondiente al oxígeno presente en la disolución y obtener medidas reproducibles. Seguidamente, la disolución se sometió a un etapa de reposo de 5 s antes de comenzar el barrido catódico de potencial y registrar finalmente el voltamperograma. El tamaño de la gota de mercurio y la velocidad de agitación se fijaron en sus valores medios.

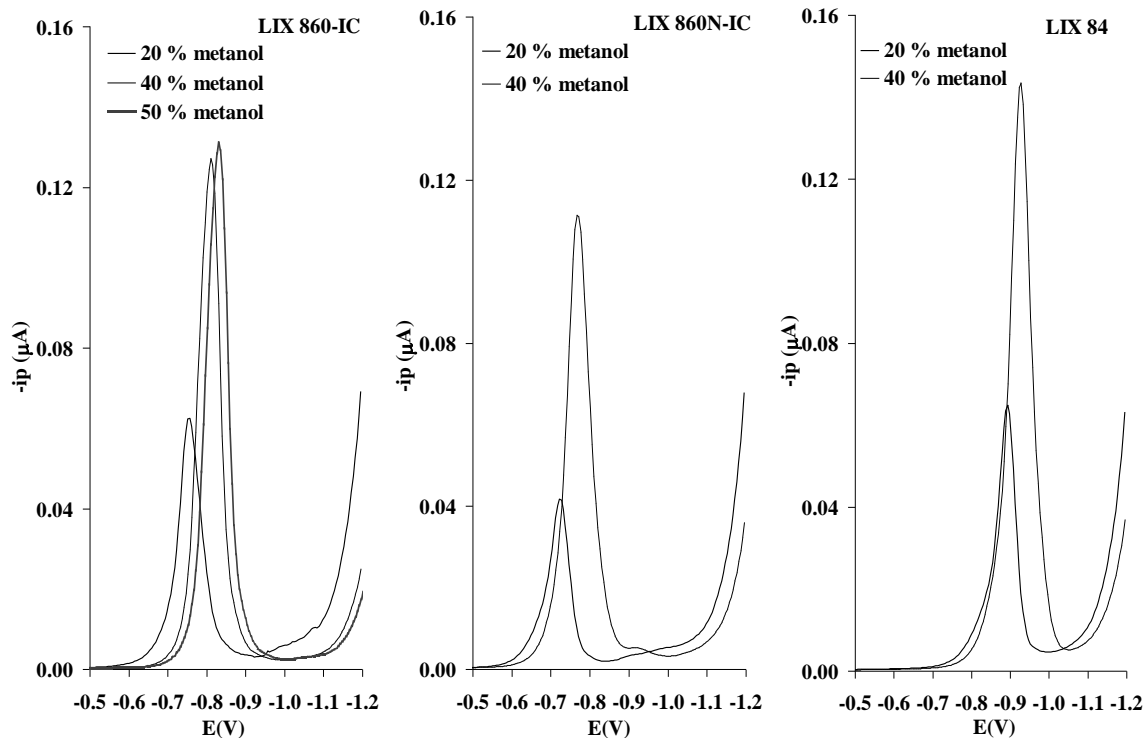
### **I.2.2. Resultados preliminares**

Al aplicar un barrido catódico de potencial sobre disoluciones de los extractantes (40 % metanol, KCl 0.1 M y pH 2) empleando la técnica DPV se observó que LIX 860-IC y LIX 860N-IC proporcionan un pico próximo a  $-0.75$  V debido a la reducción de 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima respectivamente, mientras que el pico de reducción de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en LIX 84 aparece a potenciales más negativos, en torno a  $-0.91$  V, como puede observarse en los voltamperogramas de la Figura I.1. Se había comprobado previamente que el resto de componentes que los extractantes basados en los componentes activos en estudio pueden incluir en su composición (los modificadores alcohólicos 4-nonilfenol, dodecilfenol e isotridecanol-N y el disolvente Shellsol D70) no interfiere en la señal voltamperométrica registrada. Además, se pudo comprobar que las disoluciones en el medio hidroalcohólico indicado son estables durante 5 horas, período durante el cual pueden ser utilizadas para realizar medidas voltamperométricas.



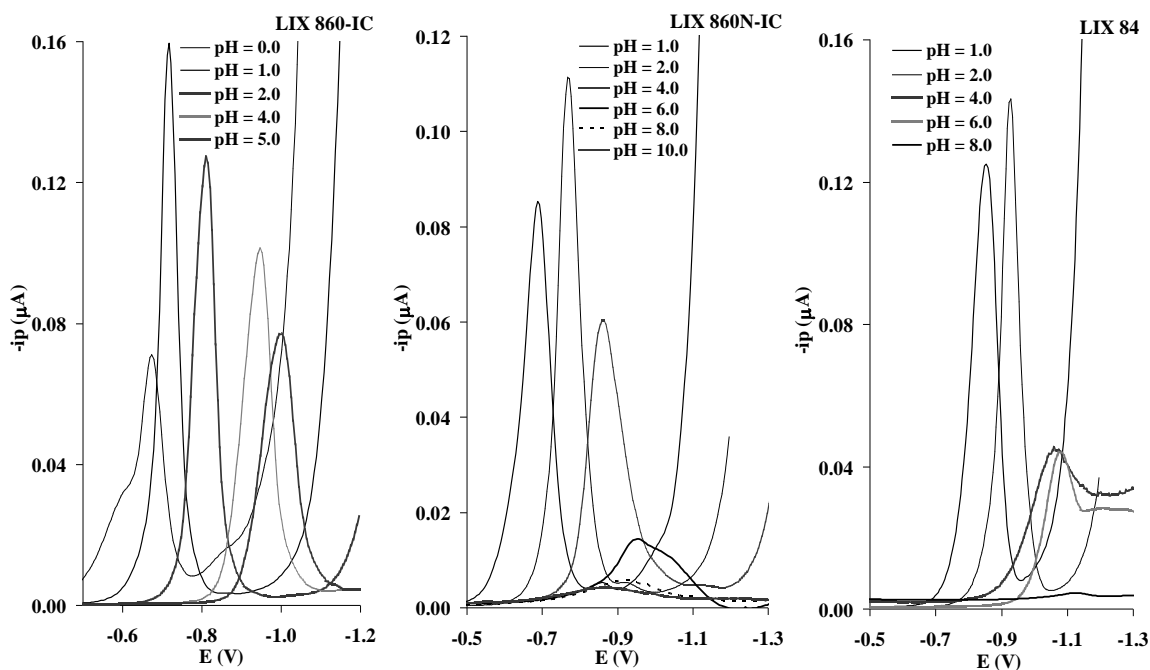
**Figura I.1:** Voltamperogramas de disoluciones de LIX 860-IC, LIX 860N-I y LIX 84 obtenidos mediante DPV (pH = 2.0, 40 % metanol y KCl 0.1 M).

La Figura I.2 muestra la variación que experimenta el pico de reducción al variar el porcentaje de metanol, manteniendo constante el valor de pH. El empleo de un medio hidroalcohólico con 40 % de metanol permite obtener picos bien definidos para los tres componentes activos, con un significativo incremento en el valor de  $i_p$  con respecto al medio que contiene un 20 % de metanol. Dado que un porcentaje de metanol superior al 40 % no aporta un mayor grado de resolución ni un incremento significativo en el valor de  $i_p$ , las medidas electroquímicas se realizarán empleando disoluciones con un contenido en metanol del 40 %.



**Figura I.2:** Influencia del porcentaje de metanol en los picos de los extractantes comerciales obtenidos mediante DPV ( $pH = 2$ ).

Además, se evaluó la influencia de la acidez del medio en los voltamperogramas. Así, la Figura I.3 muestra cómo a valores de  $pH$  superiores a 2 la intensidad de los picos disminuye significativamente. De hecho, fue preciso emplear disoluciones más concentradas de LIX 84 para lograr registrar picos en medios neutros y básicos. Además, al aumentar el  $pH$  se registran picos desplazados a valores de potencial más negativos y de menor simetría. Sin embargo, en medios a  $pH$  a 2 los picos están bien definidos y son simétricos, presentando mayores valores de  $i_p$ .

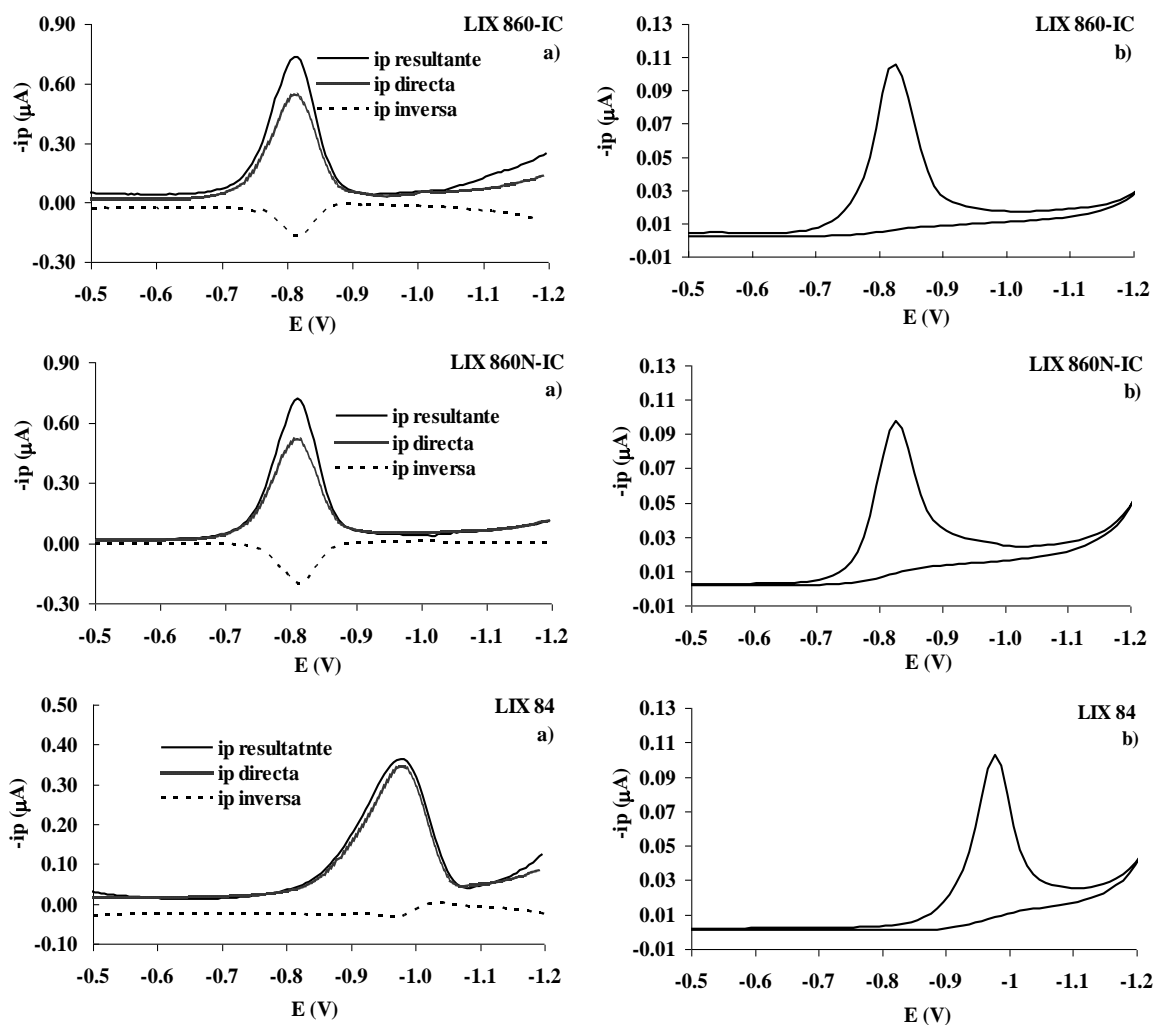


**Figura I.3:** Influencia del pH en los picos de reducción de los extractantes comerciales obtenidos mediante DPV (40 % metanol).

Por otro lado, con el objeto de simplificar la metodología experimental y facilitar el proceso de preparación de las muestras, se sustituyó el tampón Britton-Robbinson por ácido clorhídrico para preparar las disoluciones de mayor acidez. Sin embargo, los resultados obtenidos mostraron que el cambio de medio causaba una disminución en el valor de  $i_p$  y empeoraba la resolución del pico, como muestra el voltamperograma recogido en la Figura I.3 correspondiente a una disolución de LIX 860-IC a pH 0. Además, se observó que al aumentar la acidez del medio disminuía la estabilidad de las disoluciones de LIX 860-IC con el tiempo, disminuyendo a su vez la reproducibilidad en la medida. Por lo tanto, en base a las diferencias de estabilidad encontradas, se concluyó que el medio con un valor de pH 2, además de 40 % de metanol, era el más adecuado para llevar a cabo las determinaciones electroquímicas.

En las condiciones elegidas, los procesos electroquímicos que presentan los componentes activos de los extractantes LIX 860-IC, LIX 860N-IC y LIX 84 en la superficie de la gota de mercurio son de carácter irreversible, como se deduce a partir de los voltamperogramas mostrados en la Figura I.4 registrados mediante voltamperometría de onda cuadrada y voltamperometría cíclica. La intensidad del pico catódico registrado mediante onda cuadrada (Figura I.4a) es muy superior a la que

presenta el pico anódico, siendo despreciable la intensidad de este último pico en el caso de LIX 84. Por otra parte, mediante voltamperometría cíclica (Figura I.4b) únicamente se observa el pico correspondiente a los procesos de reducción de los componentes activos, indicando la irreversibilidad del sistema.



**Figura I.4:** a) Voltamperogramas SWV de reducción-oxidación de LIX 860-IC, LIX 860N-IC y LIX 84; b) Voltamperogramas cíclicos de reducción-oxidación de LIX 860-IC, LIX 860N-IC y LIX 84 ( $\text{pH} = 2.01$ , 40 % metanol y  $\text{KCl } 0.1 \text{ M}$ ).

En el apartado siguiente se procederá a estudiar la influencia de las variables instrumentales de la técnica DPV sobre la intensidad de los picos de los componentes activos 5-dodecilsalicilaldoxima, 5-nonilsalicilaldoxima y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, con el objeto de determinar la combinación de variables más adecuada para realizar las medidas voltamperométricas.

### **I.2.3. Diseño Experimental**

En el caso de la técnica DPV la señal de excitación consiste en una serie de pulsos aplicados de forma escalonada donde el potencial base aumenta gradualmente en pequeños intervalos (*incremento de potencial*). La altura del pulso (*amplitud de modulación*) se mantiene constante con respecto al potencial base y se aplica durante un corto período de tiempo (*tiempo de modulación*). El tiempo transcurrido entre la aplicación de dos pulsos consecutivos corresponde con el factor *intervalo de tiempo*. La corriente resultante del proceso electroquímico se mide justo antes de la aplicación del pulso y al final de la aplicación del mismo. La diferencia de corrientes representada en función del potencial aplicado da lugar a voltamperogramas en forma de pico, caracterizados por la intensidad máxima de corriente ( $i_p$ ) y por el potencial de pico ( $E_p$ ).

El valor de  $i_p$  varía dependiendo de los valores que adopten las variables instrumentales, por lo que para obtener la mejor respuesta ( $i_p$  máxima) es preciso evaluar el efecto de las variables sobre la misma y determinar así la combinación óptima de los niveles de las variables instrumentales.

El proceso de optimización se llevó a cabo mediante diseño experimental. En un diseño de experimentos típico el número de experimentos a realizar,  $N$ , viene dado por la Ecuaciones (I.1) y (I.2), donde  $k$  es el número de factores,  $p$  el grado de fraccionamiento y  $n$  el número de repeticiones del punto central (87BD).

$$N = 2^k \quad \text{Diseño factorial} \quad (\text{I.1})$$

$$N = 2^{(k-p)} + 2k + n \quad \text{Diseño compuesto central} \quad (\text{I.2})$$

En primer lugar, se planteó un diseño factorial  $2^4$  para determinar las variables instrumentales e interacciones entre variables significativas. A continuación se recurrió al empleo de un diseño compuesto central  $2^2+2*2+3$  para encontrar los valores óptimos de las variables significativas. El análisis estadístico de los resultados experimentales se llevó a cabo mediante el análisis de varianza (ANOVA) empleando el programa

informático The Unscrambler [01K] y se propusieron modelos de primer y segundo orden para su ajuste, definidos por las siguientes ecuaciones:

$$Y = \beta_0 + \sum_i \beta_i x_i + \sum_{ij} \beta_{ij} x_i x_j \quad (I.3)$$

$$Y = \beta_0 + \sum_i \beta_i x_i + \sum_{ij} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{ii} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{ijk} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (I.4)$$

donde  $Y$  es la respuesta ( $i_p$ ),  $x_i$  son las variables codificadas o factores y  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ijk}$  los coeficientes de regresión.

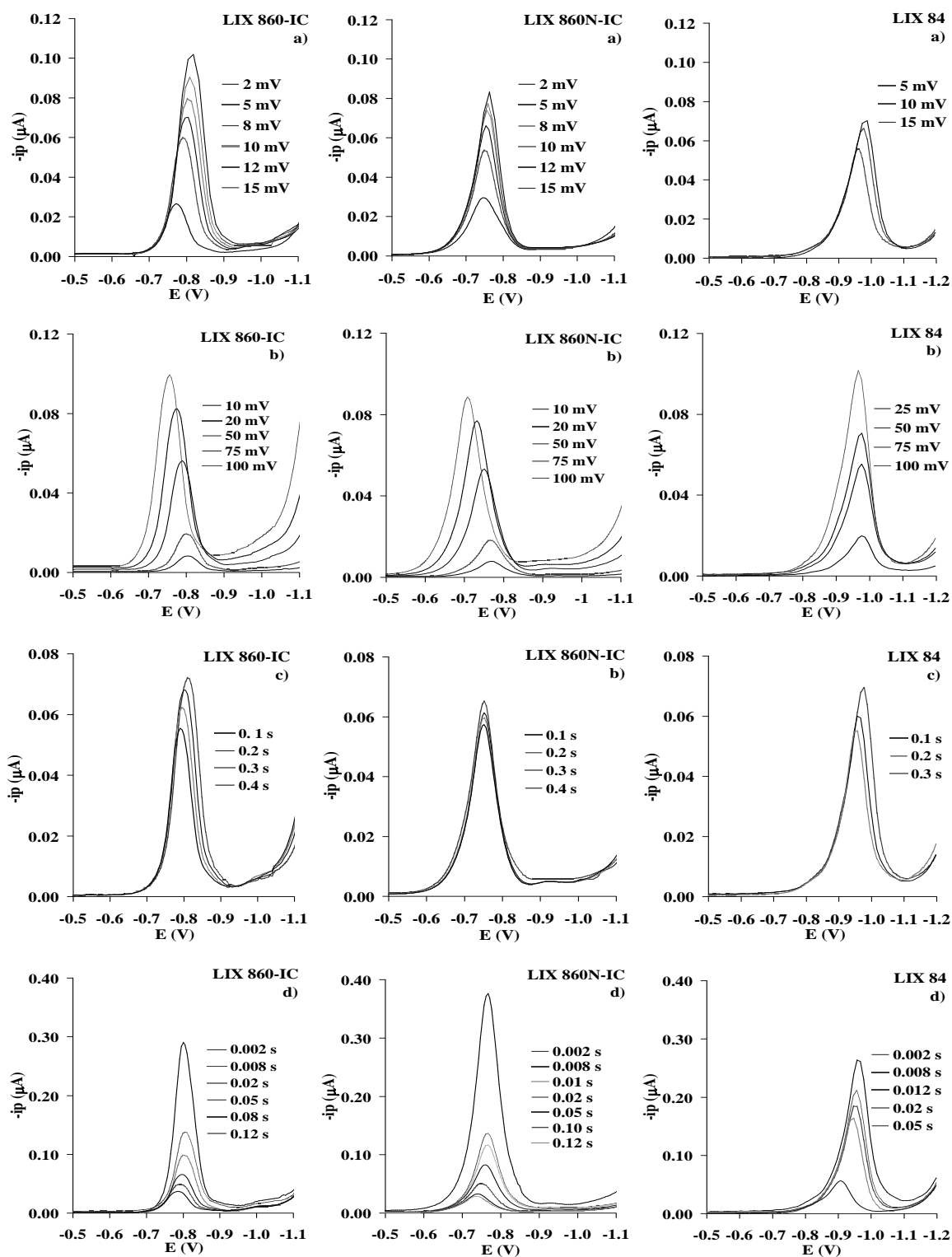
Los valores entre los que puede variar cada uno de los factores en el diseño se han determinado en base al comportamiento que presenta la respuesta ( $i_p$ ) al inducir cambios en cada uno de los factores. De acuerdo a los voltamperogramas mostrados en la Figura I.5 para disoluciones de LIX 860-IC, LIX 860N-IC y LIX 84, el valor de  $i_p$  aumenta a medida que los factores incremento de potencial y amplitud de modulación incrementan su valor. Por el contrario, valores altos de los factores tiempo de modulación e intervalo de tiempo conllevan una disminución en el valor de la respuesta.

La técnica DPV permite emplear valores de incremento de potencial y amplitud de modulación mayores a 15 y 75 mV respectivamente. Sin embargo, dichos valores no fueron considerados en el diseño factorial ya que se registraban picos más anchos y de menor simetría, con la consiguiente pérdida de selectividad. Por otro lado, los valores de partida para estos factores, 2 y 20 mV respectivamente, se han establecido considerando la resolución de los voltamperogramas obtenidos.

En cuanto al factor intervalo de tiempo se ha considerado su variación entre 0.1 s y 0.4 s, valores límite permitidos por la técnica DPV, ya que se registran voltamperogramas muy similares en todo el intervalo. Por otro lado, como valor mínimo para el factor tiempo de modulación se ha considerado el límite establecido por la propia técnica (0.002 s), y el valor máximo de este factor (0.060 s) se ha fijado en base al valor de  $i_p$  y a la forma que presentan los picos registrados para los tres



componentes activos, dado que se observa una acusada disminución en el valor de  $i_p$  al aumentar el valor de este factor.



**Figura 1.5:** Variaci3n de la respuesta anal3tica ( $i_p$ ) empleando la t3cnica DPV para LIX 860-IC, LIX 860N-IC y LIX 84 con: a) Incremento de potencial, b) amplitud de modulaci3n, c) intervalo de tiempo y d) tiempo de modulaci3n.

Dado que las disoluciones de los extractantes comerciales LIX 860-IC, LIX 860N-IC y LIX 84 presentan un comportamiento similar al variar los factores incremento de potencial, amplitud de modulación, intervalo de tiempo y tiempo de modulación, los experimentos planteados para el diseño factorial y para el diseño compuesto central se llevaron a cabo únicamente con disoluciones de LIX 860-IC. Seguidamente, se planteó un diseño experimental más sencillo con disoluciones de LIX 860N-IC y LIX 84, basado en el empleo de matrices ortogonales de acuerdo a la metodología Taguchi [05TC], con el objeto de comprobar si los resultados obtenidos para el extractante LIX 860-IC eran extrapolables a estos otros dos extractantes.

En base a las consideraciones indicadas, en el diseño factorial los 4 factores se han variado a dos niveles, tomando los siguientes valores mínimo (-) y máximo (+):

<i>Factor</i>	<i>Mínimo (-)</i>	<i>Máximo (+)</i>
<u>A</u> : Incremento de potencial (mV)	2	15
<u>B</u> : Amplitud de modulación (mV)	20	75
<u>C</u> : Intervalo de tiempo (s)	0.1	0.4
<u>D</u> : Tiempo de modulación (s)	0.002	0.060

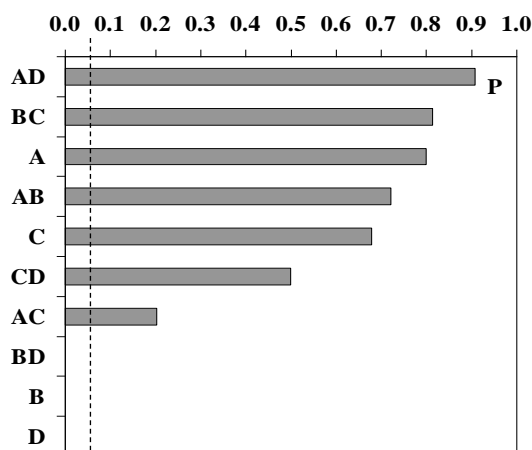
La Tabla I.1 recopila los valores de los parámetros estadísticos resultantes del análisis de varianza de los resultados experimentales derivados de los 16 experimentos del diseño factorial.

**Tabla I.1:** ANOVA de los datos experimentales correspondientes a los experimentos del diseño factorial. (A: incremento de potencial, B: amplitud de modulación, C: intervalo de tiempo y D: tiempo de modulación).

Variabes	S.C.	G.L.	M.C.	F	P	$\beta$
A	0.00018	1	0.00018	0.115	0.7986	0.0005
B	0.06216	1	0.06216	39.286*	0.0015*	0.0023
C	0.00030	1	0.00030	0.193	0.6788	-0.0291
D	0.08446	1	0.08446	53.379*	0.0008*	-2.5050
AB	0.00023	1	0.00023	0.143	0.7211	0.0040
AC	0.00340	1	0.00340	2.150	0.2025	0.0156
AD	0.00002	1	0.00002	0.015	0.9082	-0.0013
BC	0.00010	1	0.00010	0.062	0.8129	-0.0026
BD	0.04950	1	0.04950	31.280*	0.0025*	-0.0593
CD	0.00084	1	0.00084	0.532	0.4983	0.0077
Error	0.00791	5	0.00158			

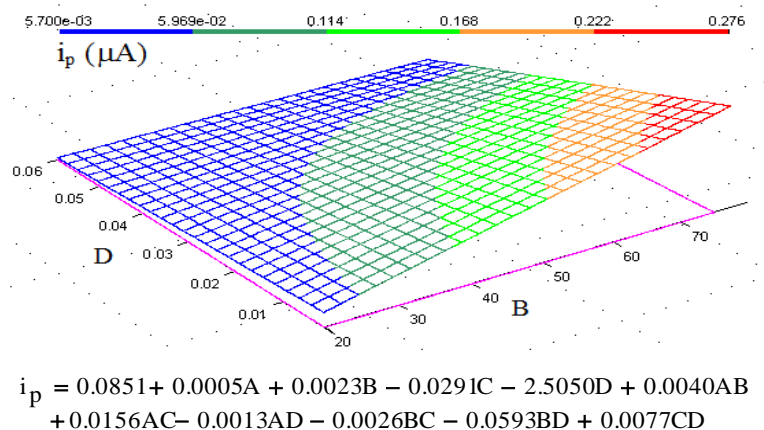
S.C.: suma de cuadrados, G.L.: Grados de libertad, M.C.: Media de cuadrados,  $F$ : M.C.<sub>factor</sub>/M.C.<sub>error</sub>,  $P$ : Nivel de significancia para un nivel de confianza del 95 %, \* Factor significativo ( $P < 0.05$ ,  $F > F_{\text{crítico}} = 6.61$  para 1/5 G.L. [10MM]) y  $r^2 = 0.962$ ,  $\beta$ : Coeficiente de regresión.

A partir de los valores de  $P$  se ha construido el diagrama de Pareto, mostrado en la Figura I.6, para el cual la longitud de las barras es proporcional al valor de  $P$  de cada factor, influyendo sobre la respuesta aquellos factores con valores de  $P$  inferiores a 0.05. En base a este criterio, los resultados de ANOVA indican que los factores que influyen sobre la respuesta son la amplitud de modulación (B), tiempo de modulación (D) y su interacción (BD). Resultados similares se obtienen al considerar como significativos aquellos factores con valores de  $F$  superiores al valor crítico 6.61.



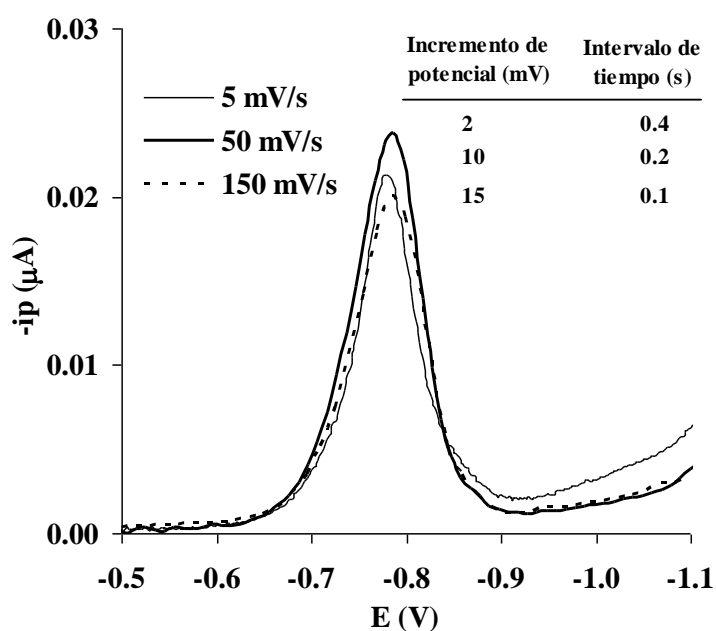
**Figura I.6:** Diagrama de Pareto obtenidos a partir de los valores de  $P$  de la Tabla I.1 (A: incremento de potencial, B: amplitud de modulación, C: intervalo de tiempo, D: tiempo de modulación). La línea discontinua señala el valor  $P = 0.05$ .

En la Figura I.7 se muestra la superficie de respuesta obtenida al considerar los factores significativos y la ecuación que define al modelo propuesto. A partir de esta superficie se infiere que la respuesta mejora al aumentar el valor de la amplitud de modulación y disminuir el tiempo de modulación, dados los valores de los coeficientes de regresión que presentan estos factores ( $\beta_B > 0$ ,  $\beta_D < 0$ ). Además, el valor de  $r^2$  indica que el modelo propuesto logra explicar el 96.2 % de la variabilidad en la respuesta.



**Figura I.7:** Superficie de respuesta obtenida a partir de los datos de la Tabla I.1 (B: amplitud de modulación; D: tiempo de modulación).

Con el objeto de seleccionar un valor para los factores no significativos, se analizó su influencia sobre la velocidad de análisis y resolución del voltamperograma, que puede mejorar a velocidades bajas. Se probaron diferentes combinaciones de estos factores. Sin embargo, en este caso no se observaron diferencias significativas de resolución al variar la velocidad de barrido entre 5 y 150 mV, como muestran los voltamperogramas de la Figura I.8, lo que posibilita operar a velocidades moderadas o incluso altas. Por lo tanto, se seleccionó una velocidad próxima al valor medio fijando el valor de los factores incremento de potencial e intervalo de tiempo en 10 mV y 0.2 s, respectivamente, lo que permite trabajar a una velocidad de 50 mV/s y registrar las medidas voltamperométricas en un tiempo razonable y con una resolución adecuada.



**Figura 1.8:** Voltamperogramas obtenidos para una disolución de LIX 860-IC mediante DPV en función de la velocidad de barrido (incremento de potencial, intervalo de tiempo).

Una vez fijados los valores de los factores no significativos, se procedió a determinar los valores óptimos de los factores significativos, amplitud de modulación y tiempo de modulación, mediante el diseño compuesto central  $2^2+2*2+3$  planteado con estos dos factores, considerando tres réplicas del punto central (0). Los valores máximo (+), mínimo (-) y central (0) considerados se indican a continuación:

Factor	Mínimo (-)	Máximo (+)	Centro (0)
Amplitud de modulación (mV)	20 mV	75 mV	47.5 mV
Tiempo de modulación (s)	0.012 s	0.06 s	0.036 s

El diseño factorial propuesto considera la realización de 4 experimentos axiales en los que los factores adoptan valores más alejados del centro del diseño que los valores máximo y mínimo. En el caso del factor tiempo de modulación, la técnica DPV no permite aplicar valores inferiores a 0.002 s, por lo que ha sido preciso considerar el valor 0.012 s como el valor mínimo de este factor, asegurando así que puedan ser aplicados los valores de tiempo de modulación correspondientes a los experimentos axiales.

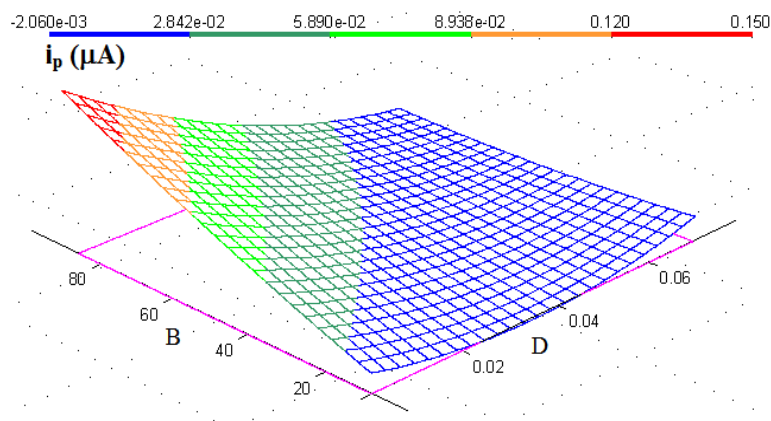
En la Tabla I.2 se recopilan los resultados del análisis de varianza realizado para los datos experimentales obtenidos para los 11 experimentos que configuran el diseño compuesto central.

**Tabla I.2:** ANOVA de los datos experimentales correspondientes a los experimentos del diseño compuesto central. (B: amplitud de modulación y D: tiempo de modulación).

Variables	S.C.	G.L.	M.C.	F	P	$\beta$
B	0.003640	1	0.003640	126.824*	0.0001*	0.0008
D	0.004320	1	0.004320	150.502*	0.0001*	-0.9680
BD	0.001250	1	0.001250	43.400*	0.0012*	-0.0141
BB	0.000038	1	0.000038	1.332	0.3005	0.0021
DD	0.000802	1	0.000802	27.946*	0.0032*	0.0095
Falta de ajuste	0.000139	3	0.000046	19.083	0.0502	
Error puro	0.000005	2	0.000002			
Error total	0.000144	5	0.000029			

S.C.: suma de cuadrados, G.L.: Grados de libertad, M.C.: Media de cuadrados,  $F$ :  $M.C._{factor} / M.C._{error}$ ,  $P$ : Nivel de significancia para un nivel de confianza del 95 %, \* Factor significativo ( $P < 0.05$ ,  $F > F_{critico} = 6.61$  para 1/5 G.L y 19.2 para 3/2 G.L. [10MM]) y  $r^2 = 0.986$ ,  $\beta$ : Coeficiente de regresión.

Los valores de  $P$  ( $P < 0.05$ ) y  $F$  registrados ( $F > F_{critico} = 6.61$ ) indican que ambos factores influyen en la respuesta, así como sus interacciones (BD y DD), aumentando el valor de  $i_p$  al incrementar el valor de la amplitud de modulación y disminuir el valor del tiempo de modulación, como muestra la superficie de respuesta de la Figura I.9. El modelo propuesto, que responde a las ecuación indicada en la Figura I.9, logra explicar el 98.6 % de la variabilidad en la respuesta, considerando adecuado el ajuste de los datos experimentales a dicho modelo dado que el test de falta de ajuste presenta un valor de  $P$  superior a 0.05 y  $F$  no supera el valor crítico de 19.2.



$$i_p = 0.0229 + 0.0008B - 0.9680D - 0.0141BD + 0.0021BB + 0.0095DD$$

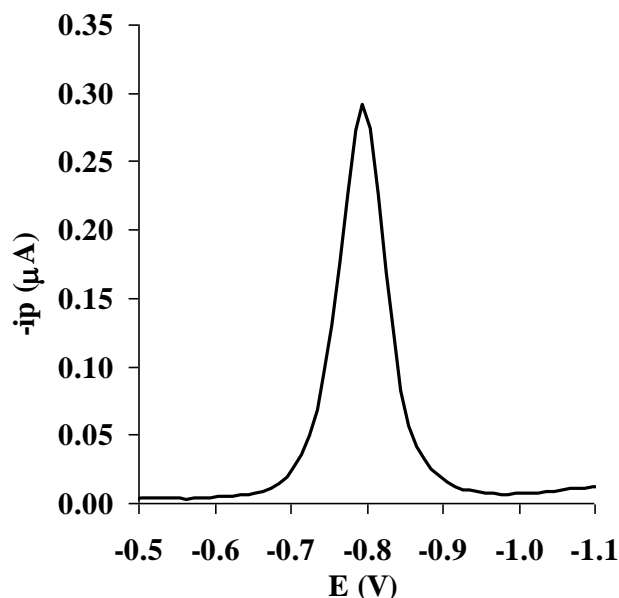
**Figura I.9:** Superficie de respuesta obtenida a partir de los datos de la Tabla I.2 (B: amplitud de modulación; D: tiempo de modulación).

La superficie mostrada en la Figura I.9 no presenta un máximo en la respuesta para una combinación de valores de los factores amplitud de modulación y tiempo de modulación. En su lugar, el valor de  $i_p$  experimenta un aumento continuo al disminuir el valor del tiempo de modulación y al aumentar el valor de la amplitud de modulación. En base a este comportamiento se han seleccionado como valores de trabajo el mínimo (0.012 s) y el máximo (75 mV) de los factores tiempo de modulación y amplitud de modulación respectivamente. En estas condiciones, se registra el pico de mayor intensidad y menor anchura entre los experimentos realizados.

La Figura I.10 muestra el voltamperograma de una disolución de LIX 860-IC considerando la combinación de variables instrumentales recogida en la Tabla I.3. El pico obtenido presenta una mayor intensidad y simetría que los picos mostrados en la Figura I.5, registrados al variar de forma independiente cada uno de los factores, siendo además un pico bien definido y estrecho (0.064 V).

**Tabla I.3:** Combinación de valores óptima de los factores de la técnica DPV.

Factor	Valor
Incremento de potencial	10 mV
Amplitud de modulación	75 mV
Intervalo de tiempo	0.2 s
Tiempo de modulación	0.012 s



**Figura I.10:** Voltamperograma obtenido para una disolución de LIX 860-IC (2.3 mg/L) en las condiciones optimizadas para la técnica DPV.

Por otro lado, con el objeto de comprobar si la combinación de valores indicada en la Tabla I.3 es adecuada para registrar también los picos correspondientes a la reducción de 5-nonilsalicilaldoxima y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, se ha planteado un nuevo diseño experimental basado en el empleo de matrices ortogonales de acuerdo a la metodología Taguchi, englobada en lo que se conoce como Ingeniería de la Calidad. Este tipo de metodología está enfocada al diseño y optimización de productos y procesos robustos con el menor coste posible, es decir, tratando de extraer la máxima información posible respecto de la influencia de los distintos parámetros en la respuesta minimizando los ensayos experimentales a realizar.

Los métodos Taguchi de diseño de experimentos emplean matrices ortogonales que permiten distribuir uniformemente (ortogonalmente) los efectos de las posibles fuentes de ruido (interacción entre parámetros, parámetros no controlados, variabilidad natural...) entre todos los factores considerados (columnas de la matriz), lo que facilita el estudio del efecto de los factores principales sobre la respuesta. Las matrices se dividen en filas y columnas, correspondiendo las primeras a los experimentos a realizar y las segundas a los parámetros de control considerados (factores o variables), los cuáles pueden variar en dos o más niveles dependiendo del número de parámetros de control a emplear y el tipo de matriz ortogonal seleccionada.



En el caso que nos ocupa, se ha empleado una matriz ortogonal  $L_8(2^7)$ , lo que ha permitido estudiar de forma conjunta el efecto de los factores amplitud de modulación, tiempo de modulación, incremento de potencial e intervalo de tiempo, así como la interacción entre los dos primeros factores, sobre la respuesta ( $i_p$ ) variando cada factor a dos niveles (+, -):

<i>Factor</i>	<i>Mínimo (-)</i>	<i>Máximo (+)</i>
<u>A</u> : Incremento de potencial (mV)	2	10
<u>B</u> : Amplitud de modulación (mV)	20	75
<u>C</u> : Intervalo de tiempo (s)	0.1	0.4
<u>D</u> : Tiempo de modulación (s)	0.012	0.060

Considerando la matriz triangular de una matriz ortogonal  $L_8(2^7)$ , en base a la cual se asignan las columnas de la matriz a los factores y a sus interacciones, la matriz que define el diseño experimental sería la siguiente:

<b>Experimento</b>	<b>Variables</b>						
	<b>D</b>	<b>A</b>	<b>e</b>	<b>B</b>	<b>DxB</b>	<b>e</b>	<b>C</b>
<b>1</b>	-	-	-	-	-	-	-
<b>2</b>	-	-	-	+	+	+	+
<b>3</b>	-	+	+	-	-	+	+
<b>4</b>	-	+	+	+	+	-	-
<b>5</b>	+	-	+	-	+	-	+
<b>6</b>	+	-	+	+	-	+	-
<b>7</b>	+	+	-	-	+	+	-
<b>8</b>	+	+	-	+	-	-	+

Las columnas 3 y 6, designadas con la letra “e”, no han sido asignadas a ningún factor o interacción entre factores y en ellas se evaluará la variación natural o error aleatorio.

El empleo de matrices ortogonales permite reducir significativamente el número de experimentos a realizar. En este caso, se pretende extraer la información requerida en base a la realización de los 8 experimentos indicados en la tabla anterior, frente a los 16 y 27 experimentos requeridos en un diseño factorial y un diseño compuesto central para 4 factores.

En las Tablas I.4 y I.5 se presentan los resultados obtenidos según el método Taguchi. El primer paso consiste en construir la tabla de respuesta para la media. Se observa que el nivel 2 del factor B (amplitud de modulación) es el que da lugar a un mayor valor medio de  $i_p$ . Realizando una operación idéntica con los restantes factores, la combinación óptima de factores sería  $A_2B_2C_1D_1$ .

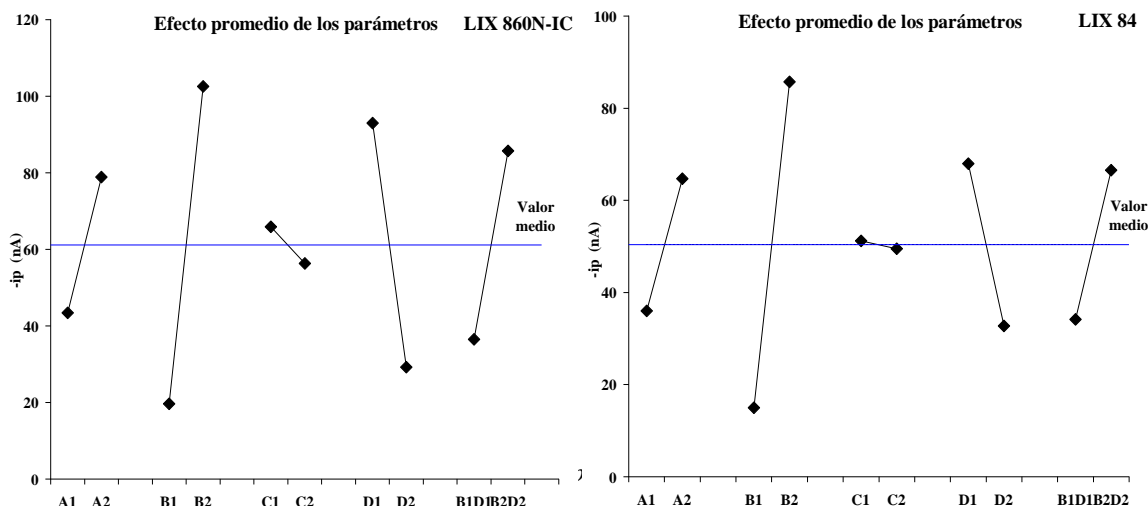
**Tabla I.4:** *Tabla de respuesta correspondiente a los valores de  $i_p$  registrados para las disoluciones de LIX860N-IC.*

	<b>D</b>	<b>A</b>	<b>e</b>	<b>B</b>	<b>DxB</b>	<b>e</b>	<b>C</b>
<b>Nivel 1</b>	93.0	43.4	58.7	19.7	36.5	75.2	65.9
<b>Nivel 2</b>	29.3	78.8	63.6	102.6	85.7	47.0	56.4
	-63.7	35.5	4.9	82.9	49.2	-28.1	-9.5

**Tabla I.5:** *Tabla de respuesta correspondiente a los valores de  $i_p$  registrados para las disoluciones de LIX 84.*

	<b>D</b>	<b>A</b>	<b>e</b>	<b>B</b>	<b>DxB</b>	<b>e</b>	<b>C</b>
<b>Nivel 1</b>	68.0	36.0	51.4	15.0	34.2	62.6	51.2
<b>Nivel 2</b>	32.8	64.7	49.4	85.7	66.5	38.1	49.5
	-35.2	28.7	-2.0	70.7	32.4	-24.6	-1.7

En las Tablas I.4 y I.5 se puede apreciar la importancia relativa de cada factor en la respuesta obtenida. Por ejemplo, la variación de B (amplitud de modulación) entre los niveles ensayados produce una mayor variación en la respuesta que el factor C (intervalo de tiempo). De esta manera los parámetros más influyentes en la variación del valor de  $i_p$  son el B (amplitud de modulación), D (tiempo de modulación), A (incremento de potencial) y la interacción de los factores B y D. El factor C (intervalo de tiempo) sería el menos influyente, como puede verse en la representación gráfica mostrada en la Figura I.11, ya que los valores medios de  $i_p$  obtenidos al variar este factor entre los dos niveles considerados son los más próximos al valor medio de  $i_p$  obtenido para la totalidad de experimentos realizados.



Si bien el análisis de las tablas de respuesta nos da una idea de la influencia relativa de los distintos factores en las respuestas obtenidas, dicha influencia se puede cuantificar mediante un análisis de varianza (ANOVA). Este análisis se ha realizado agrupando el factor menos significativo, el intervalo de tiempo, en el término del error ya que la magnitud de la variación de este factor es inferior al 5 % de la variación factorial de mayor magnitud. En las Tablas I.6 y I.7 se recoge el análisis ANOVA correspondiente al diseño de experimentos planteado para el análisis de la variación de  $i_p$  de los picos de reducción de los componentes activos de LIX 860N-IC y LIX 84.

**Tabla I.6:** ANOVA de los datos experimentales obtenidos con LIX 860N-IC (A: incremento de potencial, B: amplitud de modulación, C: intervalo de tiempo y D: tiempo de modulación).

Variable	S.C.	G.L.	M.C.	F	V.P.	% de influencia
A	0.0025	1	0.0025	4.2	0.0019	6.2
B	0.0137	1	0.0137	22.7*	0.0131	42.3
C	F.A.	F.A.	F.A.	F.A.	F.A.	F.A.
D	0.0081	1	0.0081	13.4*	0.0075	24.2
BD	0.0048	1	0.0048	8.0	0.0042	13.6
Error	0.0018	3	0.0018			13.6
Total	0.0310	7			0.0310	

S.C.: Suma de cuadrados, G.L.: Grados de libertad, M.C.: Media de los cuadrados,  $F$ :  $M.C._{factor} / M.C._{error}$ , V.P.: Varianza pura, % de influencia:  $(V.P._{factor} / V.P._{total}) 100$ , F.A.: Factor agrupado. \* Factor significativo ( $F > F_{crítico} = 10.13$  para 1/3 G.L. [10MM]).

**Tabla I.7:** ANOVA de los datos experimentales obtenidos con LIX 84 ( A: incremento de potencial, B: amplitud de modulación, C: intervalo de tiempo y D: tiempo de modulación).

Variable	S.C.	G.L.	M.C.	F	V.P.	% de influencia
<b>A</b>	0.0016	1	0.0016	4.0	0.0012	7.1
<b>B</b>	0.0100	1	0.0100	24.6*	0.0096	55.0
<b>C</b>	F.A.	F.A.	F.A.	F.A.	F.A.	F.A.
<b>D</b>	0.0025	1	0.0025	6.1	0.0021	11.9
<b>BD</b>	0.0021	1	0.0021	5.2	0.0017	9.7
<b>Error</b>	0.0012	3	0.0004			16.3
<b>Total</b>	0.0174	7			0.0174	

S.C.: Suma de cuadrados, G.L.: Grados de libertad, M.C.: Media de los cuadrados,  $F: M.C._{factor}/M.C._{error}$ , V.P.: Varianza pura, % de influencia:  $(V.P._{factor}/V._{total}) 100$ , F.A.: Factor agrupado. \* Factor significativo ( $F > F_{crítico} = 10.13$  para 1/3 G.L. [10MM]).

Al comparar los valores de  $F$  con el valor crítico ( $F_{crítico} = 10.13$ ) se puede concluir con un 95 % de confianza que los únicos parámetros significativos en la variación de la respuesta son la amplitud de modulación (factor B) y el tiempo de modulación (factor D) en el caso de LIX 860N-IC, mientras que en el caso de LIX 84 el factor de mayor influencia es la amplitud de modulación.

Considerando los porcentajes de influencia, la amplitud de modulación y el tiempo de modulación explican el 42.3 % y el 24.2 % de la variación observada en el caso de LIX 860N-IC. La amplitud de modulación, por su parte, explica el 55.0 % de la variación en el caso de LIX 84.

Una vez examinada la influencia de cada factor se puede establecer la combinación óptima de los factores. El factor C puede adoptar cualquier valor (0.1 – 0.4 s), dado que no influye en la respuesta, mientras que los factores B y D han de tomar sus valores máximo (75 mV) y mínimo (0.012 s) respectivamente. En cuanto al factor A, a pesar de no presentar una influencia significativa sobre la respuesta, las tablas de respuesta indican que conviene fijar el valor de este factor en su valor máximo (10 mV). De este modo, considerando los valores indicados para estos 3 factores, se ha planteado una serie de experimentos, llamados experimentos confirmatorios, con el fin de verificar que la respuesta en las condiciones óptimas identificadas siguiendo los métodos Taguchi se reproduce experimentalmente.

Para ello se calcula una estimación de la respuesta utilizando la condición recomendada (**A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>D<sub>1</sub>**) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\mu = \bar{T} + (\bar{A}_2 - \bar{T}) + (\bar{B}_2 - \bar{T}) + (\bar{D}_1 - \bar{T}) + [(\bar{B}_2\bar{D}_1 - \bar{T})(\bar{B}_2 - \bar{T}) - (\bar{D}_1 - \bar{T})] \quad (I.5)$$

siendo:

$\bar{T}$ : la media de la respuesta de todos los resultados del diseño experimental.

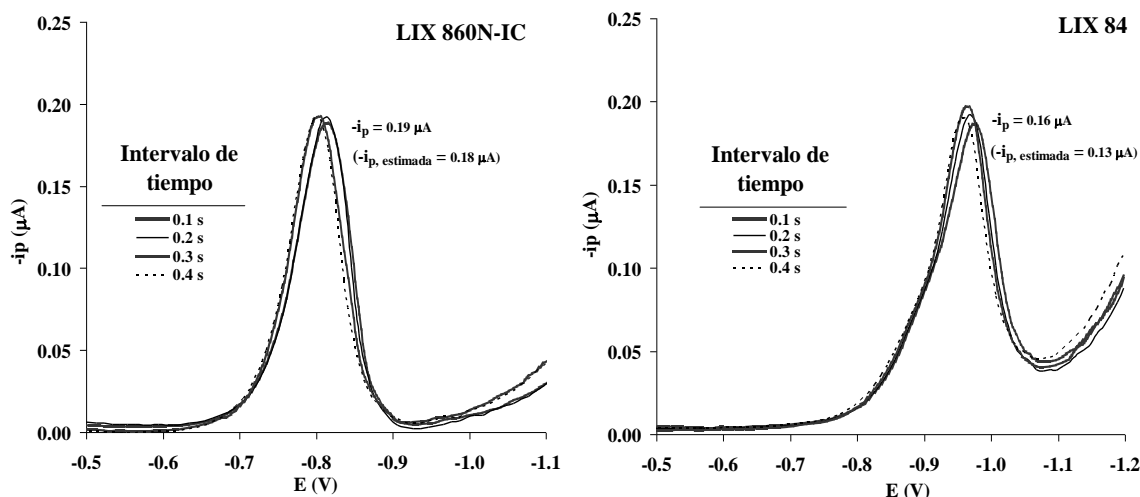
$\bar{A}_2$ : la media de la respuesta correspondiente a los experimentos en los que el factor A se ha empleado en el nivel 2.

$\bar{B}_2$ : la media de la respuesta correspondiente a los experimentos en los que el factor B se ha empleado en el nivel 2.

$\bar{D}_1$ : la media de la respuesta correspondiente a los experimentos en los que el factor B se ha empleado en el nivel 1.

$\bar{B}_2\bar{D}_1$ : la media de la respuesta correspondiente a los experimentos en los que los factores B y D se ha empleado en el nivel 2 y 1 respectivamente.

En base a la ecuación anterior, se ha estimado que la combinación de variables óptima (**A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>D<sub>1</sub>**) debería dar lugar a una respuesta con un valor de -0.18  $\mu$ A en el caso de LIX 860N-IC y de -0.13  $\mu$ A en el caso de LIX 84. Dicha estimación se ha comparado con los resultados de una serie de experimentos confirmatorios, esto es, una prueba experimental, utilizando la condición óptima. Los experimentos se han realizado considerando los distintos valores que puede adoptar el factor C, lo que ha permitido verificar la independencia de la respuesta con respecto a este factor, como se muestra en los voltamperogramas de la Figura I.12 registrados a partir de disoluciones de LIX 860N-IC y LIX 84.



**Figura 1.12:** Voltamperogramas obtenidos para disoluciones de LIX 860N-IC (3.2 mg/L) y LIX 84 (4.92 mg/L) mediante la técnica DPV optimizada.

La variación en el factor intervalo de tiempo entre 0.1 s y 0.4 s supone una variación de la velocidad de entre 25 mV/s a 100 mV/s. A pesar de las diferencias de velocidad con la que se han registrado los voltamperogramas, estos muestran picos similares. Por lo tanto, puede considerarse fijar el valor del tiempo de modulación en 0.2 s y trabajar así a un valor medio de velocidad (50 mV/s).

Los voltamperogramas anteriores muestran picos con valores de  $i_p$  de  $-0.19 \mu\text{A}$  en el caso de LIX 860N-IC y de  $-0.16 \mu\text{A}$  para LIX 84. Estos valores concuerdan aceptablemente con los estimados, lo que confirma que los factores considerados como influyentes realmente lo son y que no existen otros factores no incluidos en el diseño experimental o interacciones entre los factores considerados que influyan significativamente en la respuesta.

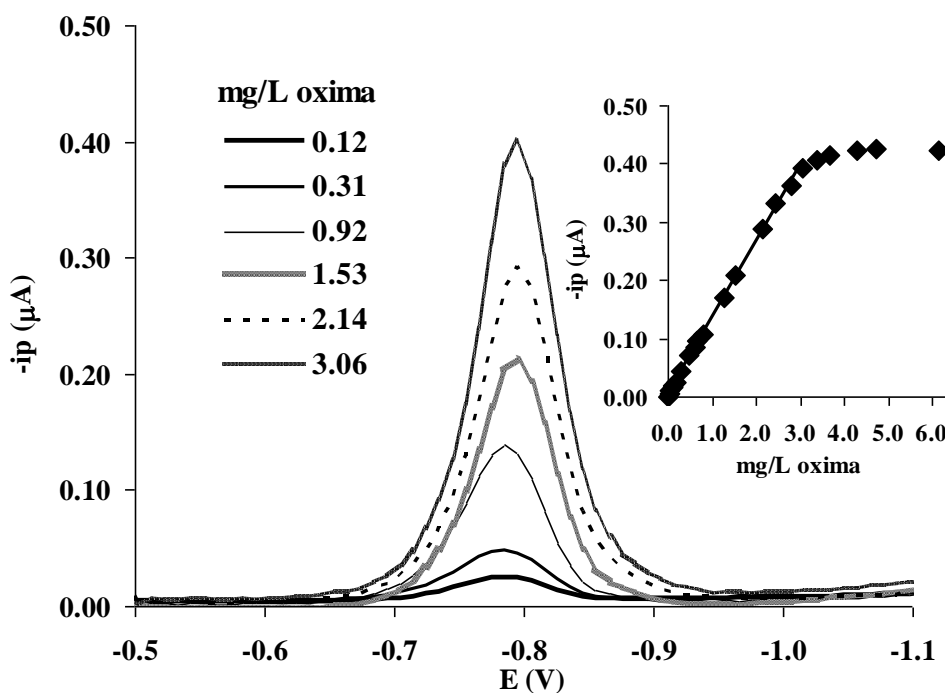
Los resultados obtenidos indican que los diseños de experimentos planteados, siguiendo tanto la metodología del diseño factorial y diseño compuesto central como la metodología de matrices ortogonales, permiten identificar la combinación de variables óptima para llevar a cabo las medidas voltamperométricas. En los tres casos se ha obtenido la misma combinación de variables, siendo ésta: incremento de potencial 10 mV, amplitud de modulación 75 mV, intervalo de tiempo 0.2 s y tiempo de modulación 0.012 s.

### **I.3. DESARROLLO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE 5-DODECILSALICILALDOXIMA, 5-NONILSALICILALDOXIMA Y 2-HIDROXI-5-NONILACETOFENONAOXIMA**

Considerando los resultados obtenidos a partir del Diseño Experimental realizado para optimizar las variables instrumentales de la técnica voltamperometría diferencial de impulsos, se han desarrollado métodos cuantitativos de análisis para determinar 5-dodecilsalicilaldoxima, 5-nonilacetofenonaoxima y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en muestras de extractantes industriales, como se detalla a continuación.

#### **I.3.1. Determinación de 5-dodecilsalicilaldoxima en extractantes industriales**

La variación de la intensidad de pico de reducción de 5-dodecilsalicilaldoxima con la concentración de componente activo se ha llevado a cabo utilizando como estándar el extractante LIX 860-IC con una pureza del 90 %. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura I.13.



***Figura I.13:*** Calibrado de 5-dodecilsalicilaldoxima con la técnica DPV.

La respuesta presenta una variación lineal en el intervalo de concentración desde 0.03 hasta 3.06 mg/L de componente activo. Valores de concentración superiores dan lugar a un valor constante de  $i_p$  en el intervalo 3.3 – 6.1 mg/L estudiado. La reproducibilidad en el día del método electroquímico propuesto se evaluó a dos niveles de concentración y se realizaron 3 medidas para cada una, obteniendo porcentajes de desviación estándar relativa inferiores al 2.0 %. La reproducibilidad entre días se evaluó a un nivel de concentración. Los límites de detección y cuantificación (LOD y LOQ) se calcularon como la concentración correspondiente a una señal igual a la ordenada en el origen más 3 y 10 veces la desviación total de la curva de calibrado, respectivamente. Los parámetros estadísticos se resumen en la Tabla I.8.

**Tabla I.8:** *Parámetros estadísticos del método de calibración obtenidos considerando el empleo de la técnica DPV optimizada.*

<b>DPV</b>	
<b>Intervalo lineal (mg/L)</b>	0.03 – 3.06
<b>Pendiente</b>	$(13.04 \pm 0.11) 10^{-2}$
<b>Ordenada</b>	$(4.3 \pm 1.5) 10^{-3}$
<b><math>r^2</math></b>	0.999
<b>Límite de detección (mg/L)</b>	0.10
<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	0.34
<b>Reproducibilidad en el día</b>	0.63 / 1.92
<b>% RSD (0.17 / 2.15 mg/L) (n= 3)</b>	
<b>Reproducibilidad entre días</b>	3.56
<b>% RSD (2.15 mg/L) (n= 3)</b>	

El método propuesto se empleó para determinar 5-dodecilsalicilaldoxima en los extractantes LIX 622, LIX 860, LIX 860-I y LIX 860-IC (lote 2). Se prepararon disoluciones stock en metanol de los distintos extractantes a partir de las cuales se obtuvieron las disoluciones de medida, conteniendo estas el medio hidroalcohólico (40 % metanol), 0.1 M de KCl y pH = 2.0. Cada muestra se analizó por triplicado, calculando el valor de la desviación estándar de acuerdo a la siguiente ecuación [10MM]:



$$s(x) = \frac{s_{y/x}}{b} \left\{ \frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{I.6})$$

siendo:

- $s_{y/x}$ : desviación total de la recta de calibrado
- $b$ : pendiente de la recta de calibrado
- $m$ : número de determinaciones de la muestra
- $n$ : número de puntos de la recta de calibrado
- $\bar{x}, \bar{y}$ : centroide de la recta de calibrado
- $x_i$ : concentración de los patrones de calibrado
- $y_0$ : área de pico de la muestra

En la Tabla I.9 se recoge el porcentaje en peso de 5-dodecilsalicilaldoxima determinado para los extractantes LIX 860, LIX 860-I, LIX 860-IC (lote 2) y LIX 622.

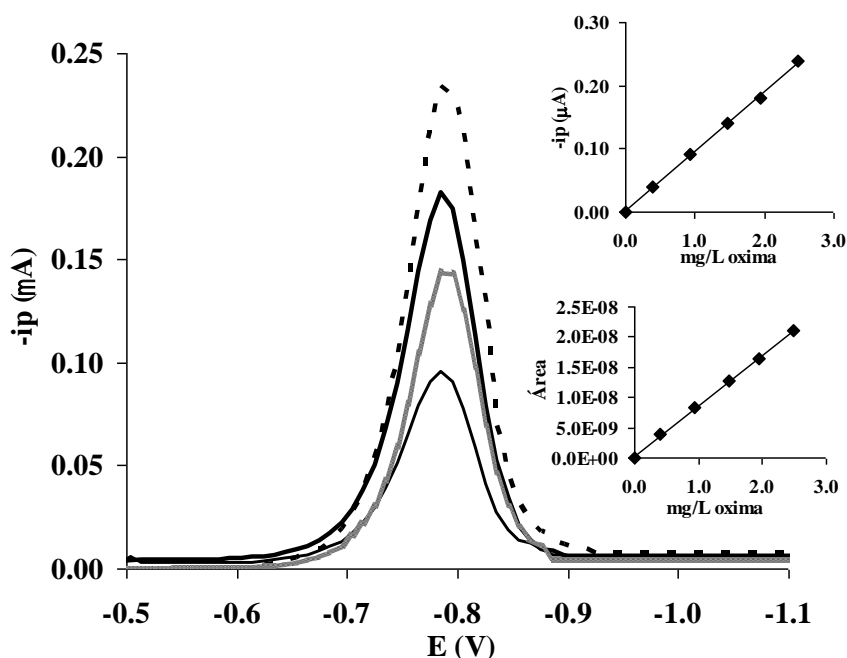
**Tabla I.9:** *Porcentaje en peso de 5-dodecilsalicilaldoxima, obtenido mediante voltamperometría diferencial de impulsos, en los extractantes industriales.*

<b>Extractante industrial</b>	<b>% 5-dodecilsalicilaldoxima</b>
LIX 860	65.7 ± 1.9
LIX 860-I	69.4 ± 1.9
LIX 860-IC (lote 2)	69.3 ± 2.6
LIX 622	75.0 ± 2.0

% (w/w) ± t×s; t = Parámetro de Student para un nivel de confianza del 95%.

### **I.3.2. Determinación de 5-nonilsalicilaldoxima en extractantes industriales**

En este caso, se dispone de dos compuestos estándar, tanto LIX 860N-IC (90 %) como el compuesto purificado NSAP (99 %). Se llevaron a cabo métodos de calibración con ambos estándares, y se comprobó que los calibrados obtenidos eran semejantes, aunque se prefirió utilizar el del compuesto purificado que se recoge en la Figura I.14 y sus parámetros estadísticos en la Tabla I.10.



***Figura I.14:*** Calibrado de 5-nonilsalicilaldoxima con la técnica DPV empleando como estándar el compuesto purificado NSAP.

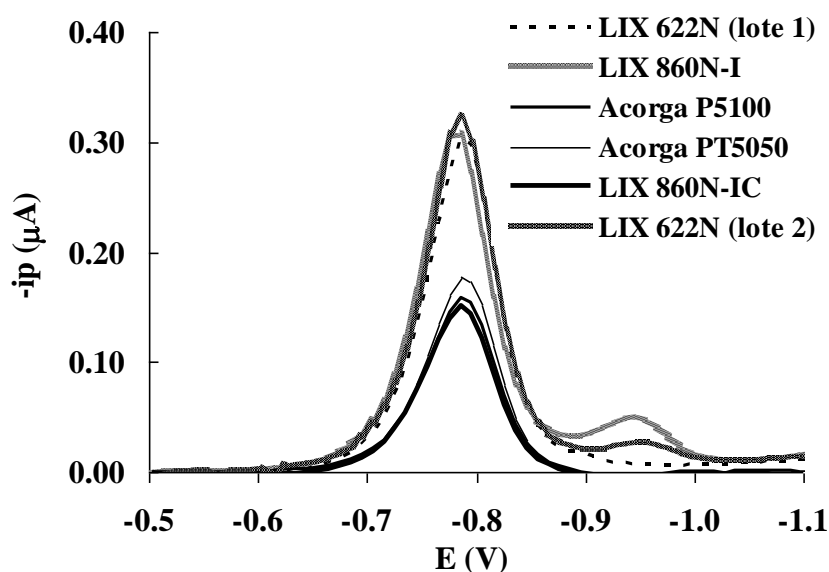
Además de la variación de  $i_p$  se ha tenido en cuenta la variación del área de pico en función de la concentración de 5-nonilsalicilaldoxima (Figura I.14). La reproducibilidad en el día y entre días de los métodos voltamperométricos propuestos se ha evaluado a un nivel de concentración de 5-nonilsalicilaldoxima, realizando 5 y 3 medidas, respectivamente. En todos los casos se obtuvieron porcentajes de desviación estándar relativa inferiores al 3.4 %. Los límites de detección y cuantificación (LOD y LOQ), calculados como en el caso anterior, se recogen en la Tabla I.10, así como los parámetros estadísticos.

**Tabla I.10:** *Parámetros estadísticos de los calibrados realizados mediante DPV.*

DPV	
Intervalo lineal (mg/L)	0.39 – 2.48
Pendiente	$(8.36 \pm 0.12) 10^{-9}$
Ordenada	$(3.4 \pm 1.7) 10^{-10}$
$r^2$	0.999
Límite de detección (mg/L)	0.09
Límite de cuantificación (mg/L)	0.30
Reproducibilidad en el día	1.63
% RSD (1.52 mg/L) (n= 5)	
Reproducibilidad entre días	2.20
% RSD (1.52 mg/L) (n= 3)	

Con los métodos propuestos se llevó a cabo el análisis de los extractantes Acorga P5100, Acorga PT5050, LIX 860 N-IC (lote 2), LIX 860N-I y LIX 622N (lote 1 y 2).

Cabe señalar que los voltamperogramas registrados revelaron que algunos extractantes presentaban, además del pico correspondiente al proceso de reducción de 5-nonilsalicilaldoxima ( $E_p = -0.78$  V), un segundo pico de reducción a  $-0.95$  V, como se muestra en la Figura I.15. Este segundo pico no es común a todos los lotes, y sólo aparece en los extractantes LIX 860N-I y LIX 622N (lote 2).



**Figura I.15:** *Voltamperogramas obtenidos mediante DPV para los extractantes LIX 622N (lotes 1 y 2), LIX 860N-I, LIX 860N-IC (lote 2), Acorga PT5050 y Acorga P5100.*

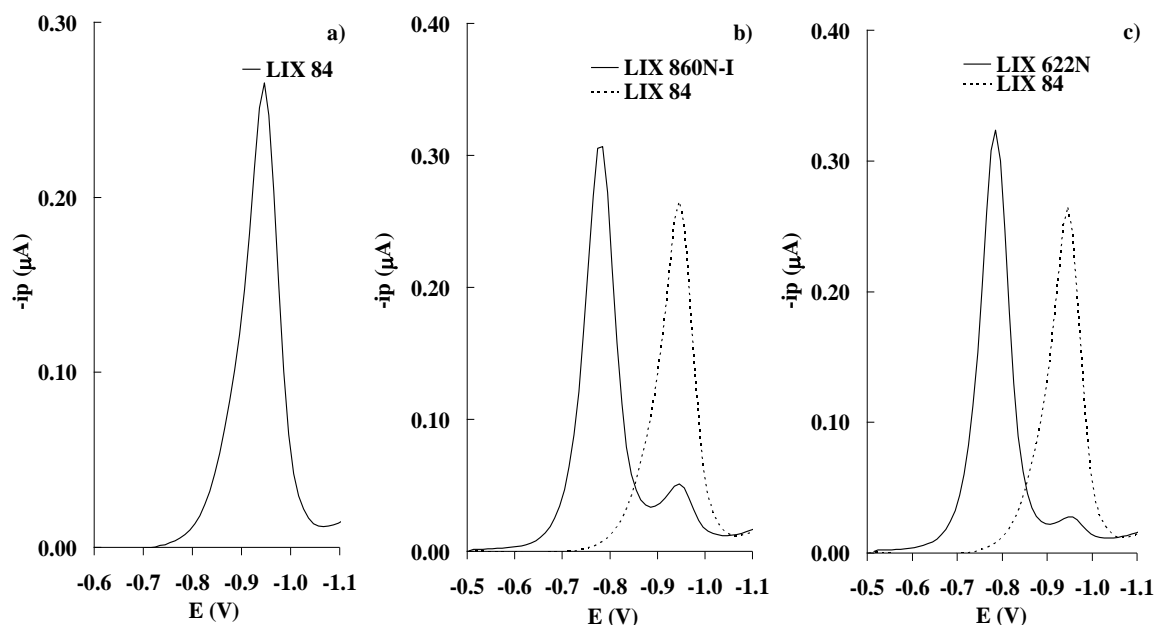
La determinación de 5-nonilsalicilaldoxima en los extractantes considerados se ha realizado en base al valor de la intensidad y del área del primer pico. El valor de la desviación estándar se calculó de acuerdo a la Ecuación (I.6), analizando un total de 3 veces cada muestra de extractante, y los resultados obtenidos para cada uno de los extractantes se muestran en la Tabla I.11.

**Tabla I.11:** *Porcentaje en peso de 5-nonilsalicilaldoxima, obtenido mediante voltamperometría diferencial de impulsos, en los extractantes industriales.*

<b>Extractante industrial</b>	<b>% 5-nonilsalicilaldoxima</b>
Acorga P5100	50.8 ± 2.8
Acorga PT5050	56.0 ± 3.5
LIX 860N-IC (lote 2)	70.6 ± 3.7
LIX 860N-I	47.7 ± 2.3
LIX 622N (lote 2)	48.6 ± 2.2
LIX 622N (lote 1)	54.2 ± 3.1

% (w/w) ± t×s; t = Parámetro de Student para un nivel de confianza del 95%.

El segundo pico se observa a un potencial de -0.95 V, lo que parece indicar que podría corresponder a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, componente activo de del extractante comercial LIX 84. Mediante la técnica DPV se sabe que el extractante LIX 84 da lugar a un único pico de reducción situado a -0.95 V, correspondiente al proceso de reducción del componente activo 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, como muestra el voltamperograma de la Figura I.16a. Al comparar los voltamperogramas registrados para LIX 860N-I y LIX 622N con el de LIX 84, Figuras I.16b y I.16c, se puede apreciar la coincidencia de los picos de reducción a 0.95 V.



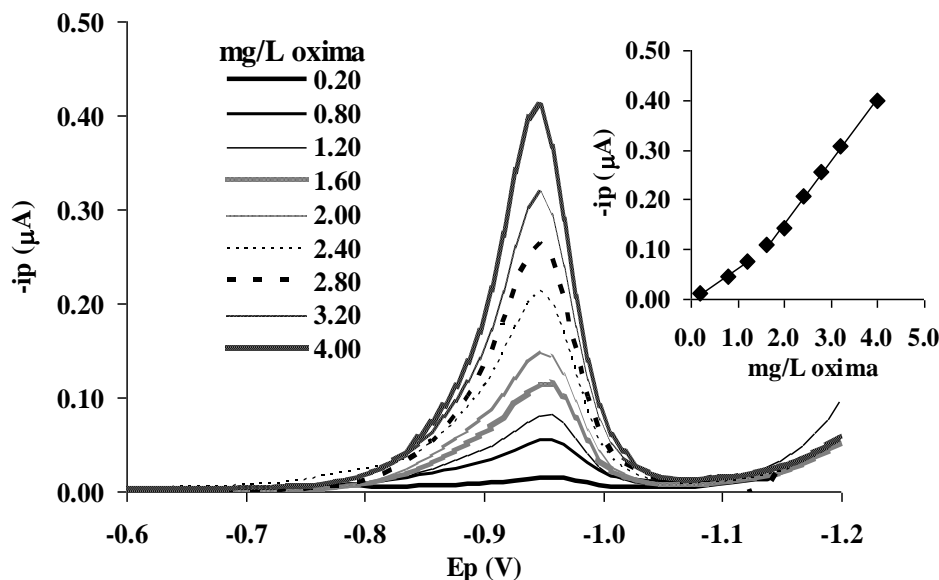
**Figura I.16:** Voltamperogramas obtenidos mediante DPV para disoluciones de LIX 84 (5.4 mg/L), LIX 860N-I (4.5 mg/L) y LIX 622N (4.8 mg/L)(lote 2) (pH=2.00, 40 % metanol y KCl 0.1 M).

Con el fin de confirmar la presencia de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en los extractantes LIX 622N y LIX 860N, se pasó a desarrollar un método de calibración utilizando la técnica DPV.

### **I.3.3. Determinación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en extractantes industriales**

Los resultados experimentales obtenidos al analizar disoluciones de LIX 84 mediante la técnica DPV indican que la respuesta no presenta un comportamiento lineal en todo el intervalo de concentración analizado, siendo preciso recurrir al trazado de dos tramos rectos consecutivos para tratar de ajustar los datos experimentales. A concentraciones bajas de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima el pico parece presentar un pequeño hombro a potenciales más altos. Sin embargo, al aumentar la concentración de componente activo se incrementa la anchura del pico y la pérdida de selectividad asociada no permite distinguir el hombro observado a valores de concentración bajos. La Figura I.17 muestra los voltamperogramas obtenidos a partir de la medida de las disoluciones de LIX 84 de concentración variable. Cabe señalar que para la interpretación de los datos expuestos se ha hecho uso del dato de pureza de LIX 84 (49.8 % de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima) obtenido mediante voltamperometría

diferencial de impulsos empleando un electrodo de platino como se detalla en el Apartado I.3.4. de este capítulo.



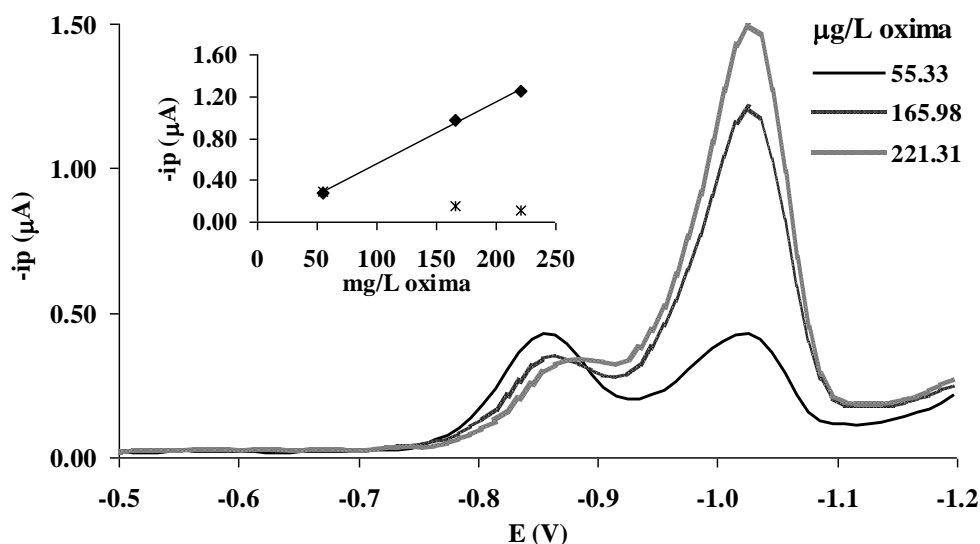
**Figura I.17:** Variación de  $i_p$  correspondiente al pico de reducción de LIX 84. Voltamperogramas registrados mediante DPV.

A diferencia de los extractantes basados en 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilalicialaldoxima, los voltamperogramas del extractante LIX 84, cuyo componente activo es 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, muestran un pico asimétrico como revela la Figura I.17 que presenta un pequeño hombro antes del pico de reducción. Este hecho es más significativo a concentraciones bajas, mientras que concentraciones altas la anchura del pico se incrementa notablemente.

La forma que presenta el pico de reducción de LIX 84 parece indicar que además de la reducción de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima tiene lugar un segundo proceso acoplado. El proceso que gobierna la corriente límite en un proceso electroquímico no siempre es de carácter difusorio sino que en ocasiones puede ser cinético, catalítico o adsorptivo. Para caracterizar la naturaleza de un proceso electroquímico, la influencia de la concentración en la intensidad es uno de los factores a analizar. Un aumento de la concentración de sustancia electroactiva debe originar un aumento lineal de las corrientes de difusión y de muchas de las corrientes cinéticas. Sin embargo, en el intervalo de concentraciones en el que la superficie de la gota de

mercurio está totalmente cubierta por sustancias electroactivas, las corrientes de adsorción son prácticamente independientes de la concentración.

Precisamente, este último parece ser el comportamiento observado en el caso de los voltamperogramas registrados para LIX 84 mediante voltamperometría de onda cuadrada de redisolución adsorptiva (SWAdSV), mostrados en la Figura I.18. Esta técnica ha permitido distinguir la existencia de dos picos a -0.86 V y -1.03 V, como se había anticipado al examinar los voltamperogramas obtenidos mediante DPV. La intensidad del primero de los picos no varía al aumentar la concentración de componente activo en disolución, a diferencia del segundo pico que muestra una variación lineal con la concentración, lo que parece indicar que el primer pico es debido a un proceso de adsorción y el segundo a la reducción del componente activo.



**Figura I.18:** Variación de  $i_p$  correspondiente a los picos de adsorción y reducción de LIX 84. Voltamperogramas registrados mediante SWAdSV.

Las corrientes de adsorción son las resultantes del recubrimiento de la superficie del electrodo, bien por la forma original del compuesto que se electroliza, por el producto de reacción, o por un intermedio. Los fenómenos de adsorción más frecuentes se originan con compuestos de alto peso molecular y con sustancias que forman compuestos con mercurio. Normalmente en los casos en los que el producto se adsorbe fuertemente se observan dos picos, registrándose el pico debido a la adsorción a potenciales menos negativos que el correspondiente a la reducción. Todo

parece indicar, por tanto, que el pico previo a -0.86 V podría corresponder a la adsorción del producto de reducción de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima sobre la superficie del electrodo de mercurio.

Como ya se ha indicado, mediante DPV se registra un pico con un pequeño hombro, no habiendo sido posible separar ambas señales. Sin embargo, en base a lo expuesto previamente, el pico podría englobar la adsorción y la reducción, lo que podría explicar el peculiar resultado obtenido en el intento de calibración de este pico, que presenta dos tramos rectos consecutivos (Figura I.17).

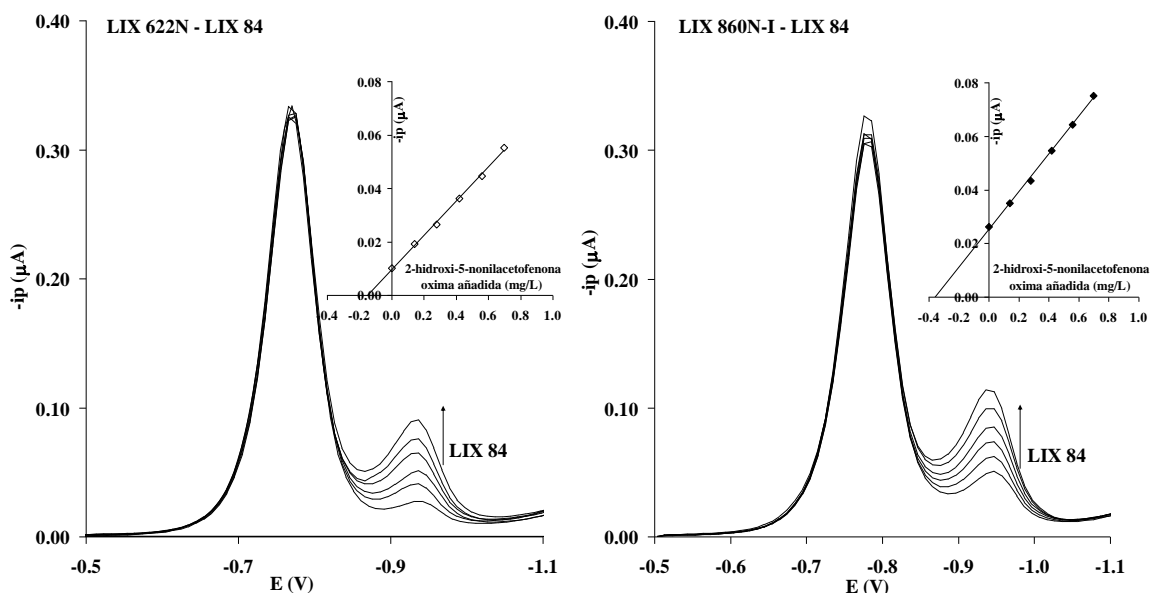
#### *Determinación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en los extractantes LIX 622N y LIX 860N-I mediante adiciones estándar*

Los voltamperogramas registrados en el primer intervalo lineal (0.2 – 1.2 mg/L) de la Figura I.17 mediante DPV muestran picos de baja intensidad y no simétricos, por lo que el error asociado a la determinación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en los extractantes LIX 860N-I y LIX 622N (lote 2) podría ser significativo. Por otro lado, los voltamperogramas registrados en el segundo intervalo lineal (1.6 – 4.0 mg/L) muestran picos excesivamente anchos, lo que supondría una mayor pérdida de selectividad a la hora de cuantificar 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en dichos extractantes. Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos y dadas las limitaciones de las curvas de calibración obtenidas, se ha planteado utilizar el método de adiciones estándar para determinar 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en los extractantes LIX 860N-I y LIX 622N.

El método de adiciones estándar se llevó a cabo empleando disoluciones de LIX 860N-I y de LIX 622N, todas ellas preparadas de igual modo y conteniendo la misma cantidad de extractante (4.6 mg/L y 4.4 mg/L, respectivamente). A cada disolución se añadió un volumen fijo de una disolución de LIX 84, variando la concentración de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima añadida hasta 0.7 mg/L, asegurando así la variación lineal de la respuesta con la concentración de dicha oxima. Cada disolución fue desoxigenada durante 240 s para eliminar la interferencia del oxígeno presente en disolución. A pesar de que los picos debidos a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 5-nonilsalicilaldoxima no se separan totalmente y se solapa parte de sus áreas respectivas,



la intensidad de pico de cada uno de ellos no se ve condicionada por el pico adjunto. La Figura I.19 muestra los voltamperogramas registrados así como la variación de  $i_p$  con la concentración de 2-hidroxi-5-nonilacetofenaoxima para los extractantes LIX 860N-I y LIX 622N.



**Figura I.19:** Variación de la intensidad de pico con adiciones de LIX 84 sobre disoluciones de LIX 622N y LIX 860N-I en DPV (pH=2.00, 40 % metanol y KCl 0.1 M).

Las ecuaciones de regresión lineal obtenidas en cada caso, son:

➤ Para la muestra de LIX 860N-I

$$i_p (\mu A) = (25.32 \pm 0.72)10^{-3} + (7.35 \pm 0.18)10^{-2} C(mg/L) \quad (r^2 = 0.998) \quad (I.7)$$

➤ Para la muestra de LIX 622N

$$i_p (\mu A) = (9.71 \pm 0.66)10^{-3} + (6.68 \pm 0.16)10^{-2} C(mg/L) \quad (r^2 = 0.998) \quad (I.8)$$

La desviación estándar se calculó según [10MM]:

$$s(x) = \frac{s_{y/x}}{b} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^{-2}}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad (I.9)$$

siendo:

- $s_{y/x}$ : desviación total de la recta de calibrado
- $b$ : pendiente de la recta de calibrado
- $n$ : número de puntos de la recta de calibrado
- $\bar{x}, \bar{y}$ : centroide de la recta de calibrado
- $x_i$ : valores de concentración añadida

En la Tabla I.12 se muestra el porcentaje de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima determinado para LIX 860N-I y LIX 622N, considerando las ecuaciones de regresión lineal indicadas.

**Tabla I.12:** *Porcentaje en peso de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, obtenido mediante voltamperometría diferencial de impulsos, en los extractantes LIX 860N-I y LIX 622 N.*

<b>Extractante</b>	<b>% 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima</b>
LIX 860N-I	7.6 ± 1.0
LIX 622N (lote 2)	3.4 ± 0.8

% (w/w) ±  $t \times s$ ;  $t$  = Parámetro de Student para un nivel de confianza del 95%.

De acuerdo a los resultados obtenidos puede afirmarse que los extractantes LIX 860N-I y LIX 622N (lote 2) incorporan en su composición una pequeña cantidad de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, además de 5-nonilsalicilaldoxima.

#### **I.3.4. Determinación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima mediante voltamperometría diferencial de impulsos empleando un electrodo de Pt (oxidación)**

Como se ha detallado previamente, el pico registrado para 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima mediante DPV engloba, además del pico correspondiente a la reducción del componente activo, un pico debido a la adsorción de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima sobre el electrodo de mercurio, lo que da lugar a la obtención de dos tramos rectos consecutivos al intentar calibrar con este pico voltamperométrico.

Con objeto de desarrollar un método de calibración de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en el que no tengan lugar procesos de adsorción, se empleó un electrodo de platino como electrodo de trabajo en lugar del electrodo de mercurio. Este tipo de electrodo permite alcanzar potenciales positivos elevados, de más de 1 V en medios ácidos, lo que permitió comprobar que 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima presenta un pico de oxidación próximo a 0.93 V. Como estándar de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima se utilizó el compuesto purificado HNAPO, ya que en esta última etapa de la experimentación se había aislado y caracterizado el compuesto HNAPO, como se describe en el Capítulo II.

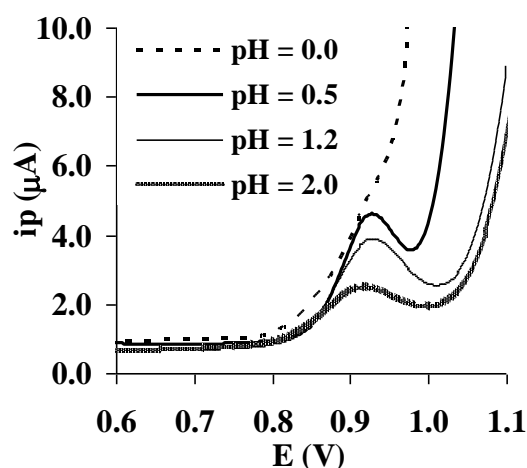
Las medidas voltamperométricas se realizaron mediante la técnica voltamperometría diferencial de impulsos empleando como electrodo de trabajo el electrodo sólido de Pt y como electrodos de referencia y auxiliar se emplearon el de Ag/AgCl(s)/KCl (3 M) y de platino, respectivamente.

Al igual que en los casos anteriores, las medidas voltamperométricas se efectuaron en medio hidroalcohólico (40 % de metanol). Sin embargo, fue necesario ajustar el valor de pH a 0.5 con HCl 0.3 M. Los valores de  $i_p$  se registraron tras degasear las disoluciones, con agitación simultánea, durante 180 s mediante el paso de una corriente de nitrógeno. Seguidamente, tras un tiempo de equilibración de 5 s, se realizó el barrido anódico de potencial anódico y se registraron los voltamperogramas.

Al aplicar un barrido de potencial positivo se comprobó que 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima presenta un pico de oxidación próximo a la barrera de potencial

(0.93 V), como muestra la Figura I.20. Este pico es especialmente sensible a variaciones de pH, disminuyendo su intensidad a valores de pH inferiores a 0.5 y superiores a 1.2. Dado que a pH = 0.5 se registraron los picos más intensos, se eligió este valor de pH para llevar a cabo las medidas electroquímicas.

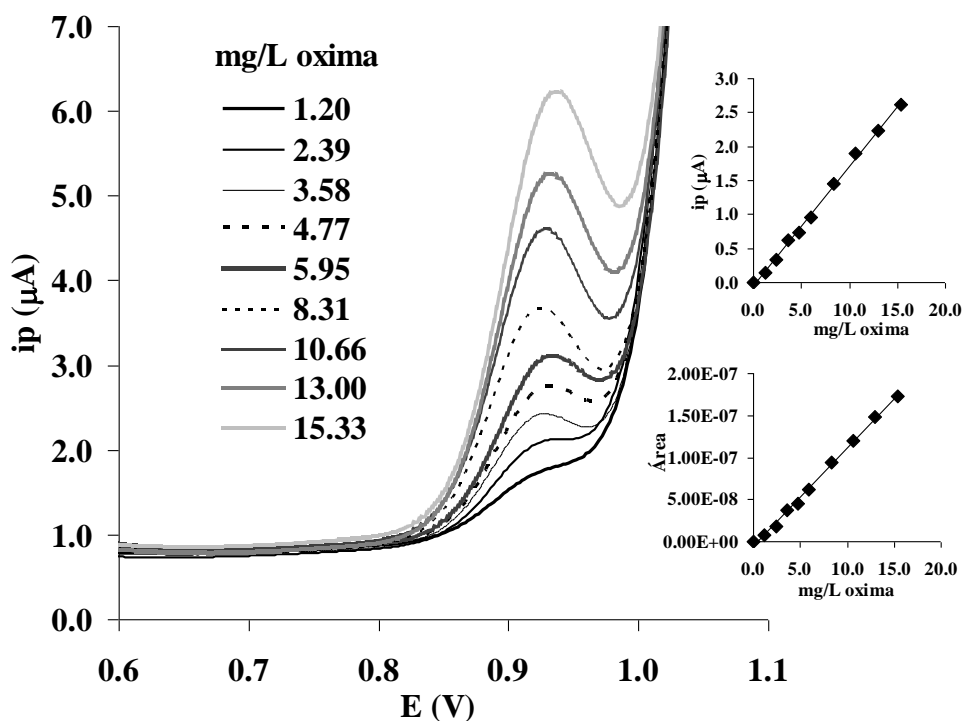
Es de destacar que el pico de oxidación correspondiente a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima no permite plantear un diseño de experimentos ya que al introducir cambios en los valores de las variables instrumentales el valor de  $i_p$  experimenta disminuciones tan acusadas que el pico de oxidación no llega a ser detectado y, además, el electrodo de Pt experimenta fácilmente fenómenos de saturación. Por lo tanto, para analizar el efecto de las diferentes variables instrumentales sobre el pico de oxidación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima fue necesario variar el valor de cada una de ellas de forma independiente manteniendo fijo el resto de variables. Bajo estas condiciones, se determinó que la combinación óptima de variables que permite obtener un valor máximo de  $i_p$  corresponde a: tiempo de modulación = 0.012 s, intervalo de tiempo 0.15 s, incremento de potencial 2 mV y amplitud de modulación 75 mV. En la Figura I.20 se muestra los voltamperogramas registrados con dichos valores.



**Figura I.20:** Voltamperogramas de oxidación obtenidos para una disolución de 10.66 mg/L de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima mediante DPV aplicando un barrido anódico de potencial (pH = 0.5, HCl 0.3 M y 40 % metanol), en función del pH.

La variación de  $i_p$  con la concentración de componente activo presenta un comportamiento lineal en el intervalo de concentración 1.2 – 15.3 mg/L. En la Figura

I.21 se muestran los voltamperogramas correspondientes a cada uno de los patrones empleados así como la recta de calibrado obtenida. Adicionalmente, se analizó la variación del área de pico con la concentración de componente activo, recogido también el calibrado obtenido en la Figura I.21.



**Figura I.21:** Variación de la intensidad de pico de oxidación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima con la concentración registrado mediante la técnica DPV.

La Tabla I.13 recoge los parámetros estadísticos de interés para las rectas de regresión obtenidas. El límite de detección y cuantificación se han calculado como 3 y 10 veces la desviación total de las curvas de calibrado, respectivamente.

**Tabla I.13:** Parámetros estadísticos de los métodos de calibración realizados mediante DPV.

DPV	
Intervalo lineal (mg/L)	1.2– 15.3
Pendiente	$(1.17 \pm 0.02) 10^{-8}$
Ordenada	$(5.3 \pm 1.7) 10^{-9}$
$r^2$	0.997
Límite de detección (mg/L)	0.8
Límite de cuantificación (mg/L)	2.8

A partir del calibrado propuesto ha sido posible determinar la composición del extractante LIX 84, como se recoge en la Tabla I.14. El valor de la desviación estándar se calculó de acuerdo a la Ecuación (I.6).

***Tabla I.14:*** *Porcentaje en peso de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, obtenido mediante DPV (oxidación) en el extractante LIX 84.*

<b>Extractante industrial</b>	<b>% 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima</b>
LIX 84	49.8 ± 3.4

% (w/w) ± t×s; t = Parámetro de Student para un nivel de confianza del 95%.

#### **I.4. CONCLUSIONES**

El estudio realizado ha evidenciado la utilidad de las técnicas voltamperométricas para determinar 5-dodecilsalicilaldoxima, 5-nonilsalicilaldoxima y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en extractantes industriales. Los métodos de calibración desarrollados se han basado en el análisis de los picos de reducción que presentan los tres compuestos así como del pico de oxidación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, mediante voltamperometría diferencial de impulsos empleando como electrodos de trabajo mercurio y platino, respectivamente.

Asimismo, el diseño de experimentos ha demostrado ser también útil a la hora de optimizar las técnicas voltamperométricas, ya que al proceder bajo sus directrices ha sido posible determinar la combinación de variables instrumentales óptima de la técnica voltamperometría diferencial de impulsos, para registrar los picos de reducción de los tres componentes activos.

Además, el análisis de los extractantes en las condiciones optimizadas ha revelado que algunos lotes de extractantes basados en 5-nonilsalicilaldoxima incorporan pequeñas cantidades de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en su composición, cuya determinación ha sido posible mediante el método de adiciones estándar.

La tabla siguiente resume el conjunto de resultados obtenidos y recoge el porcentaje en peso de 5-dodecilsalicilaldoxima, 5-nonilsalicilaldoxima y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima que presentan los extractantes industriales analizados.

**Tabla I.15:** Porcentajes en peso de 5-dodecilsalicilaldoxima, 5-nonilsalicilaldoxima y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima obtenidos con las diferentes técnicas voltamperométricas (DPV).

Extractante	% (w/w) $\pm t \times s$		
	5-dodecilsalicilaldoxima <sup>a</sup>	5-nonilsalicilaldoxima <sup>a</sup>	2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima <sup>b,c</sup>
LIX 860	65.7 $\pm$ 1.9		
LIX 860-I	69.4 $\pm$ 1.9		
LIX 860-IC (lote2)	69.3 $\pm$ 2.6		
LIX 622	75.0 $\pm$ 2.0		
Acorga P5100		50.8 $\pm$ 2.8	
Acorga PT5050		56.0 $\pm$ 3.5	
LIX 860N-IC (lote 2)		70.6 $\pm$ 3.7	
LIX 860N-I		47.7 $\pm$ 2.3	7.6 $\pm$ 1.0 <sup>b</sup>
LIX 622N (lote 2)		48.6 $\pm$ 2.2	3.4 $\pm$ 0.8 <sup>b</sup>
LIX 622N (lote 1)		54.2 $\pm$ 3.1	
LIX 84			49.8 $\pm$ 3.4 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>: Reducción.

<sup>b</sup>: Reducción (Método de adiciones estándar de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima).

<sup>c</sup>: Oxidación.



## **I.5. REFERENCIAS**

- 56GG H.J. Gardner and W. P. Georgans, *J. Chem. Soc.*, 4180 (1956).
- 56OP T. Osterud and M. Prytz, *Acta Chem. Scand.*, 10(3), 451 (1956).
- 64ZE P. Zuman and O. Exner, *Topics In Organic Polarography*, 392 (1974).
- 73M V. Marek, *Chem. Zvesti*, 28(3), 355 (1974).
- 77PW J.S. Preston and R.J. Whewell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39(9), 1675 (1977).
- 84YF(a) Z. Yoshida and F. Freiser, *Inorg. Chem.*, 23(24), 3931 (1984).
- 84YF(b) Z. Yoshida and F. Freiser, *J. Electroanal. Chem.*, 162(1-2), 307 (1984).
- 87BD G.E.P. Box and N.R. Draper, "Empirical model-building and response surfaces", John Wiley & Sons Inc., Nueva York, (1987).
- 87YF W. Yu and H. Freiser, *Anal.Sci.*, 3(5), 401 (1987).
- 89YF(a) W. Yu and H. Freiser, *Talanta*, 36(1-2), 347 (1989).
- 89YF(b) W. Yu and H. Freiser, *Anal. Chem.*, 61(15), 1621 (1989).
- 91DF(a) H. Doe and H. Freiser, *Anal. Sci.*, 7(2), 303 (1991).
- 91DF(b) H. Doe and H. Freiser, *Anal. Sci.*, 7(2), 313 (1991).
- 92CA M.J. Citores, R.M. Alonso and L.A. Fernández, *Electroanalysis*, 4(7), 733 (1992).
- 92FS W. Fang and L. Sinru, *Analyst*, 117(4), 757 (1992).
- 92LF S. Lin and H. Freiser, *Talanta*, 39(8), 919 (1992).
- 93DH H. Doe, Y. Hongo, E. Nishimoto and T. Kitagawa, *J. Electroanal. Chem.*, 347(1-2), 257 (1993).
- 94AP A. Abelairas, M.J. Puertollano, R.M. Alonso, M.P. Elizalde, R.M. Jiménez and M. Huebra, *Analyst*, 119(2), 323 (1994).
- 94HE M. Huebra, M.P. Elizalde and J.M. Castresana, *Electroanalysis*, 6(9), 785 (1994).
- 94LL X. Liu, X. Lu and S. Lin, *Analyst*, 119(8), 1875 (1994).
- 95AE I. Álava, M. P. Elizalde and M. Huebra, *Analyst*, 120(4), 1069 (1995).
- 97SO S. Sawada and T. Osakai, *Analyst*, 122(12), 1597 (1997).

- 99MM W. Mickler, A. Mönner, E. Uhlemann, S. Wilke and H. Müller, *J. Electroanal. Chem.*, 469(2), 91 (1999).
- 01K K. H. Esbensen, "Multivariate Data Analysis", CAMO Process AS, Oslo, (2001).
- 01PA A.P. Paiva and L.M. Abrantes, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370, 883 (2001).
- 02MS K.G. Mishra, P. Singh and D.M. Muir, *Hydrometallurgy*, 65(2-3), 97 (2002).
- 05TC G. Taguchi, S. Chowdhury and Y. Wu, "Taguchi's Quality Engineering Handbook", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- 06CE H. Celik, G. Ekmekci, J. Ludvik, J. Picha and P. Zuman, *J. Phys. Chem. B*, 110(3), 6785 (2006).
- 06CL H. Celik, J. Ludvik and P. Zuman, *Electrochim. Acta*, 51(26), 5845 (2006).
- 06GV P. Giridhar, K. A. Venkatesan, T.G. Srinivasan and P.R. Vesudeva Rao, *Hydrometallurgy*, 81(1), 30 (2006).
- 07CL H. Celik, J. Ludvik, P. Zuman, *Electrochim. Acta*, 52(5), 1990 (2007).
- 07FA S. Facon, F. Aldekoa, G. Cote, *Hydrometallurgy*, 89(3-4), 297 (2007).
- 07UK A. Uehara, M. Kasumo, T. Okugaki, Y. Kitatsuji, O. Shirai, Z. Yoshida and S. Kihara, *J. Electroanal. Chem.*, 604(2), 115 (2007).
- 10MM J.N. Miller, J.C. Miller, "Statistic and chemometrics for Analytical Chemistry", 6<sup>th</sup> Ed. Prentice Hall, England, 2010.
- 13KR B.G. Kumar and P.V. Ramana, *Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.*, 4(4), 1069 (2013).

## ***CAPÍTULO II***

***Análisis de extractantes sintetizados a partir de nonilfenol y basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima mediante métodos cromatográficos***

***Parte I: Caracterización de tNP (mezcla técnica de isómeros de nonilfenol) y de los extractantes SME 529 y LIX 84 mediante técnicas cromatográficas***

***Parte II: Aislamiento de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y caracterización del compuesto obtenido***

***Parte III: Desarrollo de métodos cromatográficos (GC-MS, GC-FID) para la cuantificación de los isómeros de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol en extractantes industriales***



## II.1. INTRODUCCIÓN

Los extractantes industriales SME 529 y LIX 84, cuyo componente activo es 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, han sido utilizados para la eliminación de metales de efluentes industriales, siendo de destacar su capacidad para recuperar selectivamente cobre de medios ácidos. El extractante SME 529 fue introducido en el mercado a mediados de los setenta por la firma Shell y en 1986 Henkel empezó a producir LIX 84 que, según la compañía, presentaba mayor capacidad de extracción que SME 529. En los últimos años Cognis MCT, compañía que recientemente ha entrado a formar parte de Baden Aniline and Soda Factory (BASF), se ha responsabilizado de la producción de LIX 84, también comercializada como LIX 84-I y LIX 84-IC.

Los datos ofrecidos por Cognis sobre la composición de LIX 84 indican que se trata de una mezcla de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima diluida en un disolvente hidrocarbonado derivado del destilado de petróleo, de composición similar al reactivo industrial ShellSol D70. Además, puede contener una pequeña cantidad de 4-nonilfenol y 5-dodecilsalicilaldoxima. En cuanto a la composición de los extractantes LIX 84-I y LIX 84-IC, tanto Cognis como BASF únicamente indican que se trata de reactivos de extracción insolubles en agua cuyo componente activo, 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, está disuelto en un disolvente hidrocarbonado de alto peso molecular.

La síntesis de  $\beta$ -hidroxioximas se lleva a cabo a partir de nonilfenol y cloruro de acilo en presencia de un catalizador ácido, como tricloruro de aluminio, lo que permite que la reacción de acilación tenga lugar de forma preferente en posición *orto* al grupo hidroxilo. Como producto de la reacción anterior se obtiene una cetona que, tras una etapa posterior de destilación, se convierte en la correspondiente oxima.

Con el objeto de conocer la composición de los extractantes SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC se emplearán técnicas cromatográficas, que ya ha mostrado su utilidad en el análisis de extractantes de tipo hidroxioxima. Así, Paatero [84P] mediante GC-MS logró identificar en muestras derivatizadas del extractante LIX 65N la presencia de isómeros ramificados de 2-hidroxi-5-nonilbenzofenonaoxima, evidenciando

diferencias en la sustitución de la cadena alquílica. Además, detectó la presencia de pequeñas cantidades de nonilfenol. Por otra parte, el análisis de 2-hidroxi-5-metilbenzofenona oxima y 5,8-dietil-7-hidroxi-6-dodecanona oxima derivatizadas, fue realizado por Rusinska y Lozynskipara [90RL] para llevar a cabo el estudio cualitativo de los procesos de isomerización de oxima mediante GC-MS.

En cuanto a los extractantes del tipo 5-alquilsalicilaldoxima, Stone et al. [82SA] desarrollaron un método de HPLC para detectar 5-nonilsalicilaldoxima y nonilfenol, además de 5-nonilsalicilaldehído. Este último compuesto parece que se forma por hidrólisis de la oxima [80WF] en el extractante Acorga P5100.

El análisis de los extractantes Acorga P5100 y Acorga P5300 mediante GC-FID [90SS], tras previa derivatización, permitió determinar la presencia de isómeros de cadena alquílica tanto de nonilfenol como de 5-nonilsalicilaldoxima y confirmó la relación en peso entre nonilfenol y oxima ofrecida por el fabricante.

Cheng et al. [00CH] analizaron mediante HPLC y GC-MS extractos orgánicos de LIX 984N y Acorga M5640 producidos en circuitos de extracción de cobre y electroextracción. LIX 984N contiene 5-nonilsalicilaldoxima y 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima como componentes activos mientras que Acorga M5640 únicamente contiene 5-nonilsalicilaldoxima. Estos autores lograron detectar las aldoximas, cetoximas y nonilfenol presentes en los extractantes comerciales así como aldehídos y cetonas procedentes de la degradación de la oxima en el circuito industrial y productos de deshidratación de las oximas.

Menoyo et al. [07MO] mediante GC-MS identificaron los componentes activos 5-nonilsalicilaldoxima en LIX 622N, LIX 622N-IC, Acorga PT5050 y Acorga P5100 y 5-dodecilsalicilaldoxima en LIX 860, LIX 622 y LIX 860-IC. Además, lograron determinar la presencia de isómeros de 4-nonilfenol en los extractantes Acorga P5100, LIX 622N y LIX 860N-IC, isómeros de 4-dodecilfenol en LIX 860, LIX 622, LIX 860-IC e isómeros de tridecilalcohol en Acorga PT5050, LIX 622N y LIX 622. Observaron la existencia de una mezcla compleja de isómeros de hidroxioximas similar a la de los alquilfenoles utilizados para su síntesis. Clasificaron los isómeros identificados de 5-

nonilsalicilaldoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima, 4-nonilfenol y 4-dodecilfenol en diferentes grupos teniendo en cuenta el pico base y determinados iones significativos, proponiendo la estructura de la cadena alquílica basándose en la sustitución del carbono  $\alpha$ .

En lo que respecta a extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, Sowa et al. [76SL] analizaron muestras derivatizadas de SME 529 mediante GC-MS y HPLC, pero únicamente hacen referencia a los tiempos de retención del componente activo. Por otra parte, Hosking y Rice [78HR] lograron separar parcialmente los componentes de SME 529 mediante HPLC, separando el componente activo del diluyente pero no así de nonilfenol, cuya presencia en el extractante había sido evidenciada previamente por Hanson et al. [76HH] y Rice et al. [78RN]. Finalmente, Stone et al. [82SA] aplicaron su método de HPLC, desarrollado para determinar los componentes de extractantes basados en 5-nonilsalicilaldoxima, a muestras de SME 529 e identificaron el pico correspondiente a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima.

Todos estos estudios revelan que ningún extractante industrial está compuesto únicamente por el componente activo y que puede contener impurezas derivadas del proceso de síntesis. Entre las impurezas cabe considerar tanto la presencia de los alquilfenoles utilizados como material de partida para su síntesis [76HH, 83MT, 84IT] como los alquilfenoles que incluyen un grupo carbonilo en su estructura, que pueden ser debidos a compuestos cetónicos que no se han convertido totalmente en oximas o pueden ser productos de degradación derivados de la reacción de hidrólisis de las oximas. La presencia de nonilfenol ha sido evidenciada en aquellos extractantes que lo utilizan como compuesto de partida para la síntesis de hidroxioximas.

La presencia de impurezas en los extractantes comerciales puede afectar a los resultados obtenidos en los estudios de extracción así como a las conclusiones derivadas de los mismos, especialmente en estudios donde se emplean pequeñas cantidades de iones metálicos.

Por otro lado, se ha observado que los isómeros de hidroxioximas pueden presentar la misma estructura de la cadena alquílica que los isómeros del nonilfenol

empleado en su síntesis [07MO], el cual se obtiene mediante alquilación de Friedel-Crafts de fenol con noneno comercial en presencia de un catalizador ácido para que tenga lugar de forma preferente la alquilación en posición *para* al grupo hidroxilo. El hecho de que nonilfenol esté constituido por la mezcla de varios isómeros de cadena se debe a que no se parte de noneno lineal sino de una mezcla compleja de olefinas ramificadas de 9 átomos de carbono [93S].

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto se ha considerado necesario realizar un resumen de la información existente con respecto a los posibles isómeros presentes en mezclas técnicas de nonilfenol (tNP), ya que su conocimiento podría ayudar a determinar la estructura de la cadena alquílica de los diferentes isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima.

Se debe destacar que aunque la información referente a la identificación y cuantificación de los componentes de extractantes comerciales es muy escasa, existe un gran número de trabajos enfocados al análisis cromatográfico del componente mayoritario de tNP: 4-NP, en muestras de distinta naturaleza como efluentes acuosos, suelos, sedimentos, alimentos, tejidos y muestras biológicas.

El estudio de 4-NP presenta gran interés debido a su comportamiento como disruptor endocrino, por lo que ha sido incluido en la lista de “*sustancias peligrosas prioritarias*” [Directiva Europea 2000/60/CE (<https://www.boe.es/doue/2000/327/L00001-00073.pdf>)] y se ha tratado de reducir el uso directo de este compuesto [Directiva Europea 2003/53/CE (<https://www.boe.es/doue/2003/178/L00024-00027.pdf>)]. Muchos de los estudios cromatográficos de muestras comerciales de tNP se centran en la caracterización estructural de los isómeros de 4-NP ya que su capacidad estrogénica depende de la estructura de la cadena alquílica. En estructuras *para* sustituidas, de mayor capacidad estrogénica que las estructuras *meta* u *orto* [97RS, 99TN], la actividad estrogénica aumenta con el tamaño de la cadena alquílica y con el grado de sustitución del carbono  $\alpha$  [97RS]. Algunos autores relacionan esta capacidad con el volumen del sustituyente del carbono  $\beta$  al anillo aromático [06ST].



La mayoría de los estudios encaminados a identificar los isómeros de 4-NP existentes en muestras comerciales de tNP han sido llevados a cabo de acuerdo al método cromatográfico propuesto por Wheeler et al. [97WH], quienes mediante empleo de GC-MS con una columna de 100 metros consiguieron separar una muestra comercial tNP (Schenectady) en 22 isómeros *para* sustituidos. En función de los espectros de masas obtenidos, clasificaron los isómeros de 4-NP en 5 grupos basándose en la sustitución del carbono  $\alpha$  de la cadena alquílica, postulando la posible estructura de los isómeros tal y como se recoge en la Tabla II.1.

**Tabla II.1:** Isómeros de 4-NP presentes en una muestra comercial tNP (Schenectady) de acuerdo al criterios establecido por Wheeler et al. [97WH].

Grupo	Tipo de isómero	Pico base (m/z)	Nº de isómeros	Para-isómeros (%)
1	$\alpha$ -dimetil	135	10	48.6
2	$\alpha$ -metil, $\alpha$ -etil, $\beta$ -primario	149	4	24.7
3	$\alpha$ -metil, $\beta$ -metil	149	3	8.9
4	$\alpha$ -metil	163	2	6.6
5	$\alpha$ -metil, $\alpha$ -propil	121	3	11.2

Guenther et al. [01GD], mediante GC-MS y con una columna de 60 metros, detectaron en una muestra de tNP (Fluka) la presencia de 16 isómeros de 4-NP. Determinaron que la muestra contenía isómeros de 2-nonilfenol y 4-decilfenol como subproductos. En un trabajo posterior [06GK] desarrollaron un nuevo sistema de nomenclatura para designar 211 posibles isómeros de 4-NP.

Kim et al. [04KK] separaron mediante HPLC una muestra de tNP (Tokyo Kasei Kogyo Co) en varias fracciones identificando mediante GC-MS y RMN 8 isómeros de 4-NP, además de un isómero de decilfenol (DP). En un trabajo posterior [05KK], lograron separar la muestra en 14 fracciones mediante HPLC y GC-PFC e identificaron 11 isómeros de 4-NP mediante GC-MS y RMN.

Meiner et al. [07MM] mediante combinación de pcGC-FID con GC-MSD y una columna de 30 metros consiguieron separar una muestra de tNP (Fluka) en 11 fracciones, confirmando la existencia de 19 componentes principales de 4-NP.

La síntesis de isómeros de 4-NP, fundamentalmente dirigida al estudio de la relación existente entre la estructura de 4-NP y su actividad estrogénica, ha sido llevada a cabo por varios autores. Lalah et al. [01LL], Vinken et al. [02VS], Thiele et al. [04TH], Ruß et al. [05RV], Shioji et al. [06ST], Saito et al. [07SU], Uchiyama et al. [08UM] y Makino et al. [08MU] han propuesto métodos de síntesis de isómeros de 4-NP y confirmado su estructura por diferentes técnicas. La mayoría de los isómeros sintetizados pertenece a los grupos 1 y 2 de Wheeler et al [97WH]. Se caracterizan por tener sustituyentes  $\alpha$ -dimetil y  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil y corresponder con los componentes mayoritarios presentes en las muestras comerciales.

Lalah et al. [01LL] sintetizaron uno de los isómeros mayoritarios existentes en muestras de tNP, del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil con carbono  $\beta$  primario (363NP), mediante reacción Friedel-Crafts entre metoxibenceno y 3-bromo-3,6-dimetilheptano. Siguieron el progreso de síntesis mediante GC-MS y confirmaron la estructura del isómero obtenido mediante IR y RMN.

Mediante reacción de Friedel-Crafts de fenol marcado con carbono-14 y el correspondiente nonilalcohol terciario, empleando  $\text{BF}_3$  como catalizador, Vinken et al. [02VS] sintetizaron un isómero con estructura  $\alpha,\alpha$ -dimetil con un carbono  $\beta$  primario (262NP). Además sintetizaron el isómero 363NP y la pareja de diastómeros 353NP con estructura  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil con carbono  $\beta$  primario. Determinaron la influencia de distintos parámetros en el rendimiento de la reacción mediante GC-MS, IR, H-RMN y C-RMN.

Siguiendo el procedimiento descrito por Wheeler et al. [97WH], pero empleando una muestra comercial de tNP de diferente origen (Fluka), Thiele et al. [04TH] consiguieron separar la muestra en 21 isómeros de 4-NP. Basándose en las estructuras propuestas por Wheeler et al [97WH], sintetizaron 10 isómeros cuya presencia en la muestra de tNP fue confirmada mediante GC-MS. Determinaron que las estructuras propuestas por Wheeler et al. [97WH] eran correctas en el caso de los isómeros sintetizados pertenecientes a los grupos 1, 2 y 5, excepto en el caso del isómero denominado 12B (4-NP<sub>143</sub> de acuerdo a la “Nomenclatura de Juelich” [10BA]) que había sido clasificado dentro del grupo 5 pero cuyo espectro de masas difería de los otros isómeros de este grupo, ya que presentaba un abundante ión a  $m/z$  177 y ausencia

del ión a  $m/z$  163, por lo que Thiele et al. [04TH] propusieron un sexto grupo formado por isómeros del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -isopropil. También sintetizaron dos isómeros de acuerdo con las estructuras propuestas para los grupos 3 y 4 y comprobaron que eran erróneas ya que el análisis GC-MS demostró que ninguno de los dos isómeros sintetizados, tratándose cada uno de ellos de una pareja de diastómeros, coelúa con algún isómero presente en tNP.

Ruß et al. [05RV] analizaron mediante GC-MS dos muestras de tNP de diferente origen (Acros y Fluka) empleando una columna de 100 metros, de acuerdo al método propuesto por Wheeler et al. [97WH], y determinaron que ambas muestras contenían 20 isómeros mayoritarios de 4-NP. Considerando la vía de la reacción de Grignard acoplada a la reacción de alquilación de Friedel-Crafts con fenol, lograron sintetizar 6 isómeros pertenecientes a los grupos 1 y 2 propuestos por Wheeler et al. [97WH] y confirmaron sus estructuras mediante H-RMN, C-RMN y MS. Comprobaron que estos isómeros, junto con otros tres previamente sintetizados por Vinken et al. [02VS], estaban presentes en las muestras comerciales.

Ieda et al. [05IH] sintetizaron 2 isómeros del tipo  $\alpha$ -dimetil mediante dos métodos de síntesis distintos y mediante el empleo de GC x GC-MS separaron una muestra comercial de tNP (Tokyo Kasei Kogyo) en 102 picos, siendo 13 de ellos tentativamente identificados.

Preuss et al. [06PG], siguiendo el método de Ruß et al. [05RV] y Vinken et al. [02VS], sintetizaron 6 de los isómeros de 4-NP presentes en muestras de tNP, de los cuales 3 eran del tipo  $\alpha$ -dimetil y otros 3 del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil, confirmando su pureza mediante GC-MS.

Shioji et al. [06ST] sintetizaron varios isómeros ramificados de 4-NP confirmando sus estructuras mediante GC-MS, H-RMN y C-RMN. Comprobaron que 9 de ellos estaban presentes en una muestra comercial de tNP (Kishida): 7 isómeros del tipo  $\alpha$ -dimetil (grupo 1), 1 del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil (grupo 2) y otro  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil (grupo 5).

La síntesis de un isómero del tipo  $\alpha$ -dimetil y de 2 isómeros del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil, consistiendo uno de ellos en una mezcla de diastómeros en la relación 1:1, fue llevada a cabo por Moeder et al. [06MM] de acuerdo al método propuesto por Vinken et al. [02VS]. Estos autores estudiaron detalladamente el mecanismo de fragmentación mediante el empleo de la técnica GC-MS-MS combinada con el análisis estadístico multivariante para facilitar la interpretación de los espectros de masas de los isómeros presentes en tNP (Fluka). Propusieron las estructuras de los 2 grupos de isómeros caracterizados por sustituyentes  $\alpha$ -etil y  $\alpha$ -propil y detectaron la presencia de un isómero de decilfenol coeluyendo con isómeros de 4-NP.

Por otra parte, Uchiyama et al. [08UM] y Saito et al. [07SU] sintetizaron 13 isómeros de 4-NP presentes en muestras comerciales tNP (Tokyo Kasei Kogyo Co.). Partiendo de 4-benziloxiacetofenona sintetizaron isómeros de tipo  $\alpha,\alpha$ -dimetil mediante la aplicación de las reacciones de Grignard o Barbier. También sintetizaron isómeros del tipo  $\alpha,\alpha$ -dimetil y  $\alpha$ -etil- $\alpha$ -metil mediante la reacción de Friedel-Crafts de acuerdo al método propuesto por Vinken et al. [02VS] y Ruß et al. [05RV]. Sus estructuras fueron confirmadas mediante MS, H-RMN y C-RMN.

Mediante GC-MS, empleando una columna de 30 metros, Katase et al. [08KO] consiguieron separar tres muestras de tNP (Tokio Chemical Industry (TCI); Fluka y Aldrich) en 12 picos que contenían 17 isómeros mayoritarios de 4-NP. Identificaron 13 de ellos usando como estándares isómeros previamente sintetizados de acuerdo a los métodos propuestos por Saito et al. [07SU] y Uchiyama et al. [08UM]. De los isómeros sintetizados, 7 tenían estructura  $\alpha$ -dimetil (grupo 1), 4  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil (grupo 2) y 2  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil (grupo 5). Adicionalmente, elucidaron mediante MS, H-RMN y C-RMN las estructuras de los otros cuatro isómeros mayoritarios presentes en las muestras que posteriormente fueron separados de una muestra comercial de tNP y sintetizados por Makino et al. [08MU]. Se trataría de dos nuevos pares de diastómeros con estructuras del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil- $\beta$ -metil y  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil- $\beta$ -metil.

Mediante el empleo de GC-GC-TOF-MS, Eganhouse et al [09EP] determinaron la presencia en siete muestras comerciales de tNP (Acros, Aldrich, ChemService, Fluka<sub>wg</sub>, Fluka, Schen. y Schen. HP) de 59-66 picos que correspondían a isómeros de 4-

NP. En la muestra de Fluka identificaron 21 isómeros mayoritarios de 4-NP mediante la comparación de los espectros de masas y tiempos de retención relativos con los trabajos de Gabriel et al. [08GR], Katase et al. [08KO], Wheeler et al. [97WH] y Thiele et al. [04TH]. Sintetizaron 4 isómeros con estructura  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil, 2 isómeros del tipo  $\alpha, \alpha$ -dimetil y 2 isómeros  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -*n*-propil que fueron usados como estándares para cuantificar los isómeros en muestras comerciales.

La síntesis de 28 isómeros de 4-NP para estudios biológicos y medioambientales fue llevada a cabo por Boehme et al. [10BA] empleando los métodos de síntesis previamente establecidos por Thiele et al. [04TH], Ruß et al [05RV] y Shioji et al. [06ST], entre otros.

Vallejo et al. [11VO] mediante el empleo de GC x GC-FID-qMS detectaron la presencia de 79 isómeros de OP (octilfenol) y NP en dos muestras comerciales de tNP (Fluka y Aldrich), siendo identificados 39 de ellos por los espectros de masas obtenidos con el detector qMS. Además, sintetizaron 2 de los isómeros de 4-NP mayoritarios presentes en tNP mediante la alquilación de fenol con el correspondiente nonilalcohol, y los cuantificaron en las dos muestras comerciales consideradas.

Los trabajos anteriores han permitido determinar la estructura de los isómeros mayoritarios de 4-NP, lo que ha contribuido a conocer en gran medida la composición de muestras de tNP de distintas casas comerciales. Además, han sentado las bases para llevar a cabo la determinación de isómeros de 4-NP en muestras de distinta naturaleza.

En este sentido, en el presente capítulo se utilizará la información aportada por la bibliografía para abordar el estudio mediante técnicas cromatográficas de los extractantes SME 529 y LIX 84, sintetizados a partir de nonilfenol. Para ello, teniendo en cuenta que este compuesto es una mezcla compleja de isómeros con diferente estructura de la cadena alquílica y que los compuestos sintetizados a partir de él presentan estructuras similares [07MO], se ha considerado necesario realizar un estudio preliminar de una muestra comercial de tNP con el objeto de determinar los isómeros mayoritarios de 4-NP que lo componen, para de este modo facilitar la posterior identificación de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima presentes en

muestras comerciales de SME 529 y LIX 84 y determinar de un modo tentativo su posible estructura.

Además, se pretende conocer la composición de los extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC), datos necesarios para interpretar correctamente los equilibrios de extracción en los que intervienen estos extractantes. De este modo, se tratará de validar métodos cuantitativos de análisis para cuantificar los distintos componentes mediante GC. Para ello, será necesario disponer de un patrón de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, por lo que se procederá a purificar el extractante SME 529, de acuerdo al método desarrollado por Preston et al. [77PW], para aislar en forma pura su componente activo, 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima.

*Parte I: Caracterización de tNP (mezcla técnica de isómeros de nonilfenol) y de los extractantes SME 529 y LIX 84 mediante técnicas cromatográficas*





## II.2. CARACTERIZACIÓN DE tNP (MEZCLA TÉCNICA DE ISÓMEROS DE NONILFENOL) Y DE LOS EXTRACTANTES SME 529 Y LIX 84 MEDIANTE TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

Los extractantes y reactivos comerciales analizados fueron SME 529 (Shell Chemical Co), LIX 84 (Henkel Corporation, actualmente Cognis (BASF)), 4-nonilfenol (Acros) y ShellSol D70 (Shell).

Nonilfenol (Acros,) se ha empleado como referencia para identificar los isómeros presentes en los extractantes SME 529 y LIX 84. En el presente trabajo, este reactivo comercial, así como los de diferentes casas comerciales mencionadas en la bibliografía, serán referenciados como tNP (mezcla técnica/comercial de isómeros *para* de nonilfenol).

El disolvente industrial ShellSol D70 (Shell), que consiste en una mezcla de hidrocarburos saturados C<sub>11</sub> –C<sub>14</sub> (55 %) y naftenos (45 %), se ha utilizado como referencia para identificar los disolventes presentes en las muestras industriales de los extractantes.

### II.2.1. Instrumentación y condiciones cromatográficas

#### GC-MS

Las condiciones cromatográficas óptimas para determinar la composición de los extractantes fueron determinadas en un estudio preliminar con una muestra industrial de SME 529.

Los cromatogramas de gases se registraron en un cromatógrafo Hewlett-Packard (HP) Series 6890A acoplado a un detector selectivo de masas HP5973. Los datos obtenidos fueron procesados usando el programa HP-MS ChemStation.

Las separaciones cromatográficas se llevaron a cabo empleando una columna capilar TRB-1 (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) rellena de 100 % dimetilpolisiloxano empleando helio como gas portador a una presión constante de 37.21 kPa. El inyector y

el detector se mantuvieron a temperatura constante, 270 °C y 300 °C, respectivamente.

La rampa de calentamiento del horno fue:

$$\begin{aligned}T_0 = 50\text{ °C} &\rightarrow T_1 = 125\text{ °C a } 5\text{ °C / min} \\T_1 = 125\text{ °C} &\rightarrow T_2 = 150\text{ °C a } 10\text{ °C / min} \\T_2 = 150\text{ °C} &\rightarrow T_3 = 300\text{ °C a } 30\text{ °C / min} + 5\text{ min}\end{aligned}$$

Se empleó un autosampler para inyectar automáticamente en la columna un volumen de 1 µl en el modo split (relación 30:1). La detección de los distintos compuestos se realizó en modo Scan en el intervalo de relaciones masa-carga (m/z) de 50 a 650. Las temperaturas de la fuente de iones y del cuadrupolo fueron de 200 °C y 100 °C respectivamente y la energía de ionización de 70 eV.

### **TLC**

Como fase móvil se empleó una mezcla de disolventes compuesta por 96 % de tolueno (Panreac, q.p.) y 4 % de acetato de etilo (Probus, q.p.). El análisis se realizó con cromatofolios de silicagel (MERCK 60 F<sub>254</sub>) utilizando como revelador luz ultravioleta ( $\lambda = 254$  y 360 nm).

#### **II.2.2. Reactivos y disoluciones**

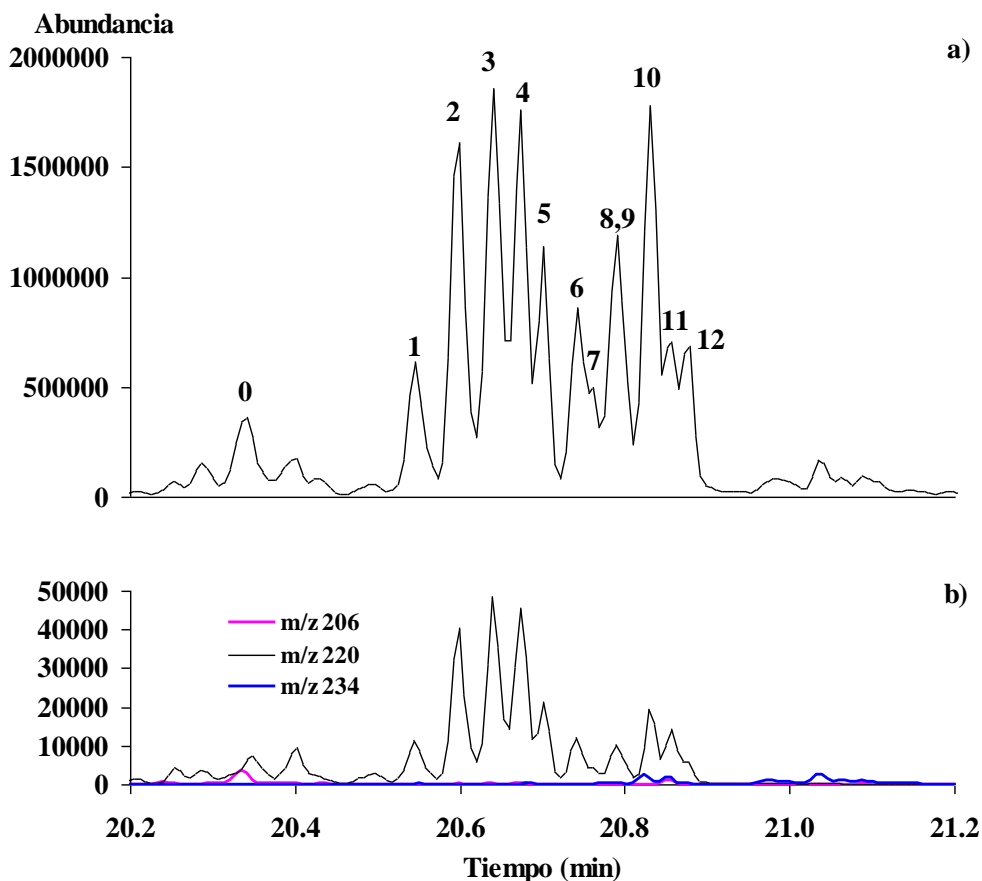
El análisis mediante GC-MS se llevó a cabo con disoluciones en *n*-hexano (Panreac, q.p.) de los extractantes SME 529 y LIX 84 y de los compuestos comerciales tNP y ShellSol D-70 de 16, 17, 8.6 y 17 mg/mL, respectivamente.

Para el análisis mediante TLC se prepararon disoluciones de SME 529, tNP (Acros) y ShellSol D70 en cloroformo (Carlo Erba, p.a.), de 21.4, 6.3 y 8.5 mg/mL respectivamente, para ser aplicadas sobre las placas de capa fina.

### **II.2.3. Análisis mediante GC-MS de tNP: identificación de los isómeros de 4-NP**

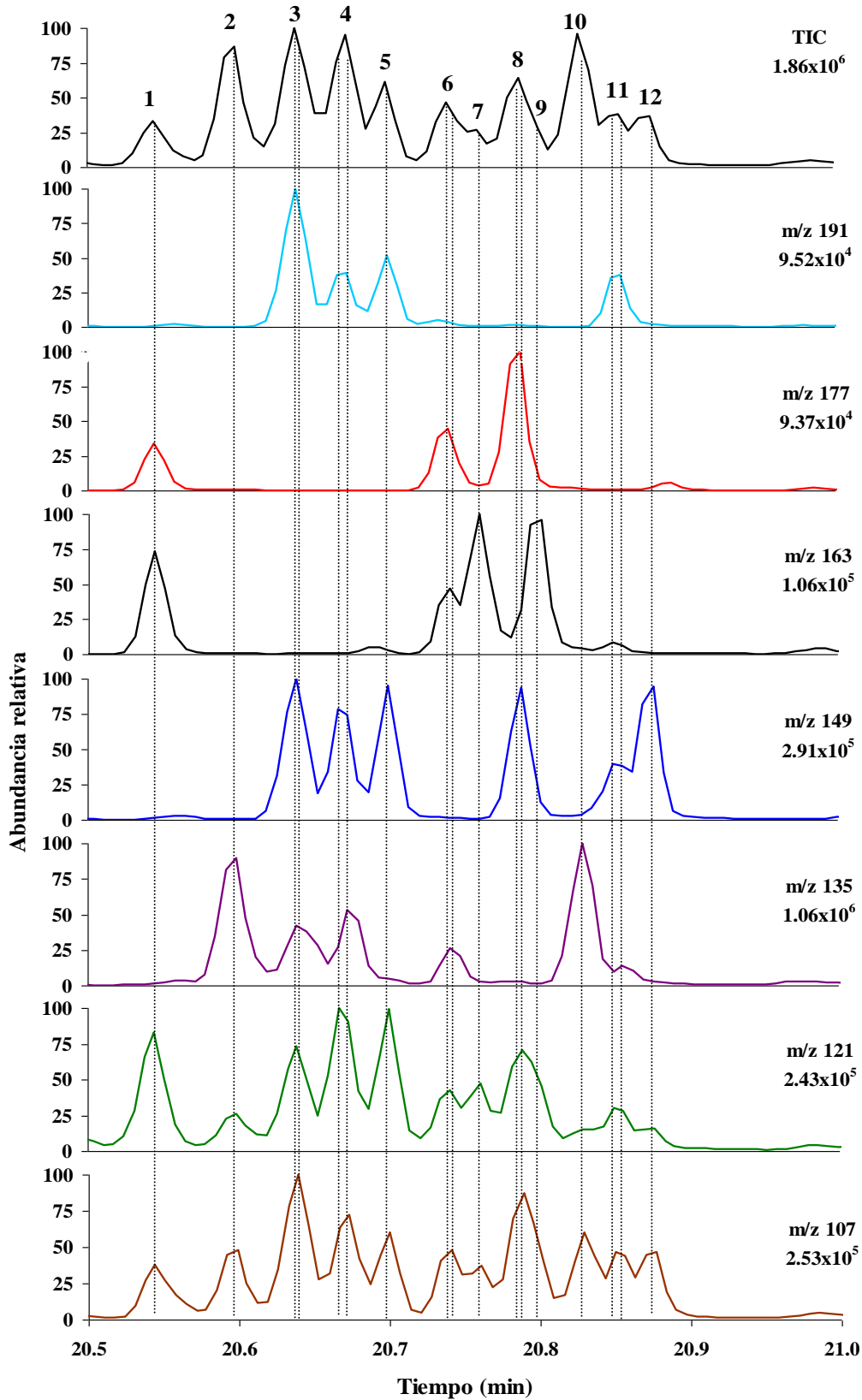
Como paso previo a la identificación de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima presentes en SME 529 y LIX 84, se llevará a cabo el análisis cromatográfico del compuesto tNP (Acros, mezcla técnica de isómeros de nonilfenol) cuya composición es similar al reactivo comercial empleado en la síntesis de hidroxioximas. Los resultados obtenidos se compararán con los del trabajo de Katase et al. [08KO], quienes también utilizan una columna de 30 metros, empleando la numeración de los picos cromatográficos propuesta por estos autores. Sin embargo, la clasificación de los isómeros de 4-NP se llevará a cabo siguiendo el criterio de Wheeler et al. [97WH] y Thiele et al. [04TH].

La Figura II.1a muestra el cromatograma registrado para tNP en el que se observa un grupo de 11 picos entre 20.54 y 20.88 minutos que presentan de un modo mayoritario la relación  $m/z$  más alta a 220, debida al ión molecular de nonilfenol, y que corresponderían con los isómeros *para* de este compuesto. Katase et al., trabajando con una columna de igual longitud, observaron la existencia de 12 picos. Sin embargo, en las condiciones del presente trabajo los picos 8 y 9 observados por Katase et al. dan lugar a un solo pico. A tiempos de retención más cortos aparece una serie de picos más pequeños que también presentan el ión molecular  $m/z$  220 y que podría deberse a los isómeros *orto* sustituidos. Además, se observa la presencia del ión  $m/z$  206 (Figura II.1b), lo que parece indicar la existencia de octilfenol (OP). Por otro lado, a tiempos de retención más altos se registra una serie de picos que presentan el ión molecular a  $m/z$  234, lo que evidencia la presencia de decilfenol (DP) en el compuesto comercial tNP. La Figura II.1b muestra el cromatograma reconstruido para los iones  $m/z$  206, 220 y 234, donde se puede apreciar que a 20.82 y 20.85 minutos se produce la coelución de isómeros de decilfenol (DP) con isómeros de 4-NP.



**Figura II.1:** a) Cromatograma de gases de tNP (Acros); b) Cromatograma reconstruido de iones de tNP (Acros) empleando los iones a  $m/z$  206, 220 y 234. Numeración de picos de acuerdo a Katase et al. [08KO].

Debido a la coelución existente, los espectros de masas no permiten identificar la totalidad de los isómeros de 4-NP, ya que sólo es posible obtener espectros de masas individuales en el caso de algunos de ellos. Se recurrirá, por tanto, al empleo de cromatogramas reconstruidos de iones para intentar identificar el mayor número de isómeros, sus estructuras y, de un modo tentativo, su identidad. La caracterización estructural de dichos isómeros se llevará a cabo teniendo en cuenta los estudios realizados por diferentes autores [04TH, 05RV, 08KO] en muestras comerciales de tNP. La Figura II.2 recoge el cromatograma de iones total (TIC) de tNP y los cromatogramas reconstruidos de iones para los iones de mayor abundancia:  $m/z = 107, 121, 135, 149, 163, 177$  y  $191$  en la región característica de los isómeros de 4-NP.



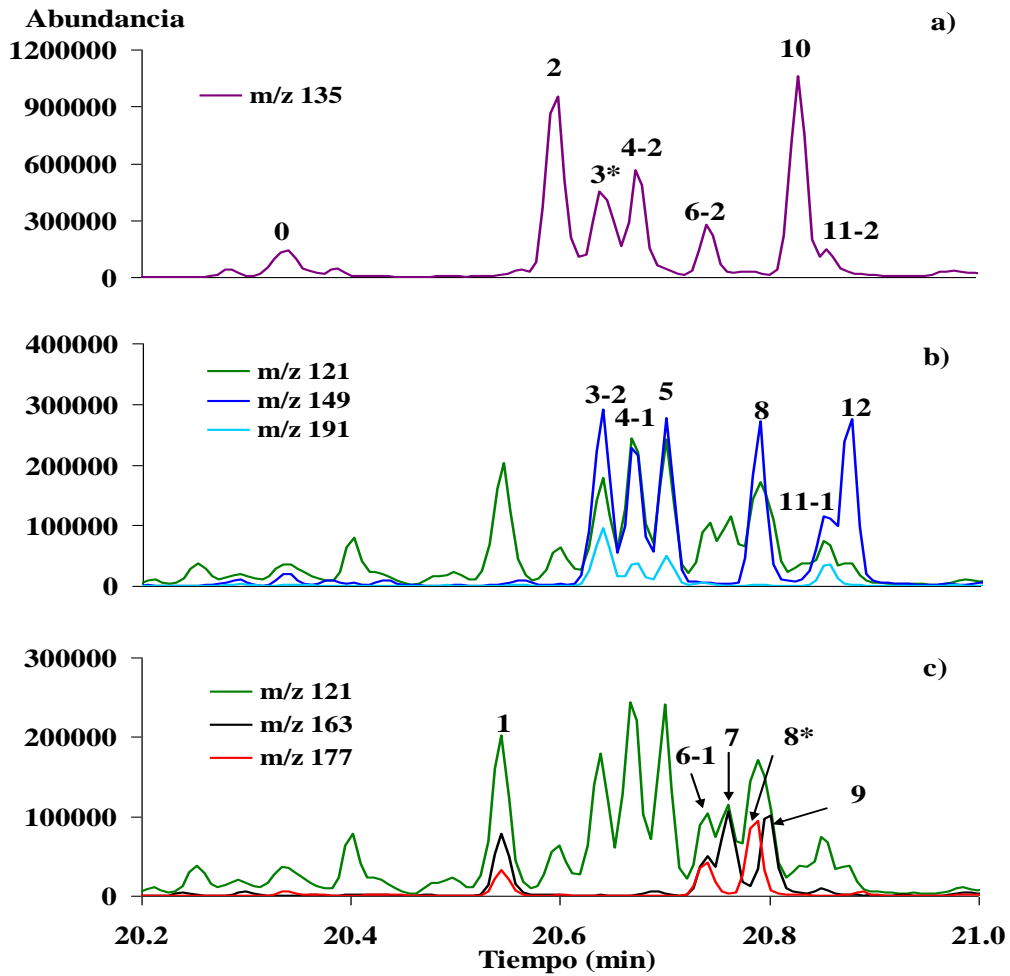
**Figura II.2:** Cromatograma de iones total (TIC) y cromatogramas reconstruidos de iones ( $m/z$  107, 121, 135, 149, 163, 177 y 191) de tNP (Acros) en la región característica de los isómeros de 4-NP. Numeración de picos de acuerdo a Katase et al. [08KO].

En los cromatogramas reconstruidos de iones se observa cómo el pico numerado como 8,9 se corresponde con los picos 8 y 9 de Katase et al. [08KO], que se caracterizan por presentar abundantes iones a  $m/z$  149 y 163, respectivamente. Por otro lado, se observa que los picos 3, 4, 6, 8 y 11 contienen 2 isómeros cada uno de ellos.

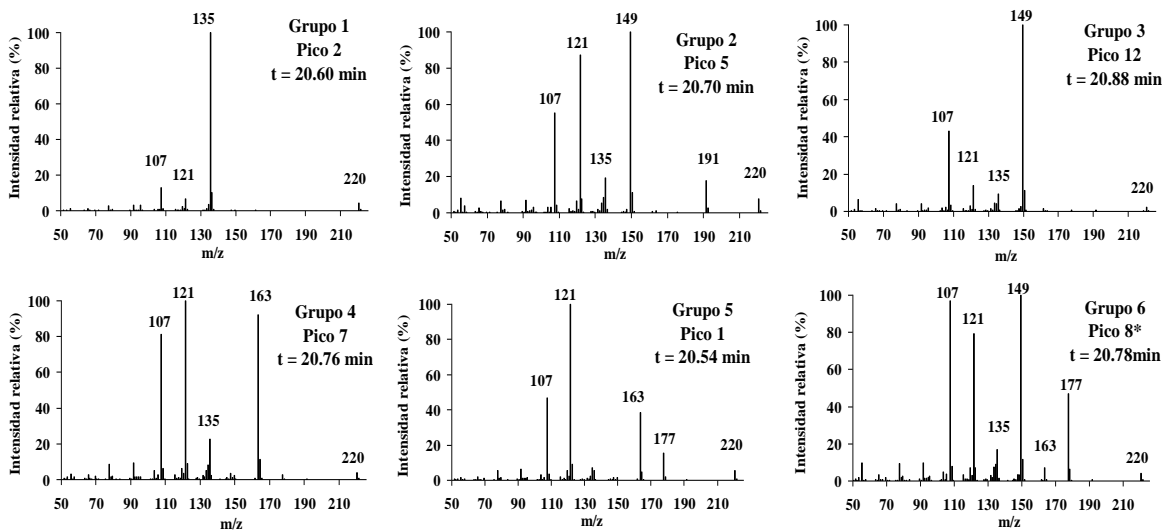
Teniendo en cuenta el pico base y determinados iones significativos los isómeros de 4-NP presentes en tNP (Acros) se pueden clasificar en 6 grupos:

- Grupo 1: isómeros con pico base a  $m/z$  135.
- Grupo 2: isómeros con pico base a  $m/z$  149 o a  $m/z$  121 y presencia del ion a  $m/z$  191.
- Grupo 3: isómeros con pico base a  $m/z$  149 y sin presencia del ion a  $m/z$  191.
- Grupo 4: isómeros con pico base a  $m/z$  121, intenso ion a  $m/z$  163 y ausencia del ion a  $m/z$  177.
- Grupo 5: isómeros con pico base a  $m/z$  121, abundante ion a  $m/z$  163 y presencia del ion a  $m/z$  177.
- Grupo 6: isómero con pico a  $m/z$  177 intenso y escasa presencia del ion a  $m/z$  163.

La Figura II.3 recoge los cromatogramas reconstruidos de iones de tNP para los iones a  $m/z = 135$ ;  $m/z = 121$ , 149 y 191 y  $m/z = 121$ , 163 y 177, mientras que la Figura II.4 muestra los espectros de masas representativos de cada grupo. El ión a  $m/z$  107 no ha sido considerado para la clasificación en grupos ya que se trata de un ión que está presente en todos los isómeros. El Apéndice II.1 recopila los espectros de masas de todos los picos indicados.



**Figura II.3:** Cromatogramas reconstruidos de iones de tNP (Acros) empleando los iones: a) m/z 135; b) m/z 121, 149 y 191 y c) m/z 121, 163 y 177. Numeración de picos de acuerdo a Katase et al. [08KO].



**Figura II.4:** Espectros de masas representativos de los diferentes grupos de isómeros de 4-NP existentes en la muestra comercial tNP (Acros).

Los picos en la Figura II.1 han sido identificados mediante la comparación de sus espectros de masas y mecanismos de fragmentación con trabajos publicados. El empleo de cromatogramas reconstruidos de iones ha permitido evidenciar que estos picos corresponden al menos a 18 isómeros de 4-NP. Cabe señalar que tanto los espectros de masas como la secuencia de elución de la mayoría de los isómeros identificados coinciden con los datos aportados por Katase et al. [08KO], quienes separan tres muestras comerciales de tNP en 12 picos conteniendo 17 isómeros mayoritarios de 4-NP, además de un isómero considerado minoritario que eluye en la zona *orto* y que podría corresponder con el pico designado como 0 en las Figuras II.1 y II.3.

### ➤ Grupo 1

La Figura II.3a muestra el cromatograma reconstruido de iones de los isómeros del Grupo 1 (picos 2, 3\*, 4-2, 6-2, 10 y 11-2), mientras que la Figura II.4 recoge el espectro de masas del pico 2, representativo de este grupo de isómeros, que es el más numeroso. Estos isómeros presentan pico base a  $m/z$  135 debido al ión  $[M - C_6H_{13}]^+$  y ningún otro fragmento a valores más altos de  $m/z$ , lo que indica que la estructura de estos isómeros es  $\alpha,\alpha$ -dimetil.

De los 10 isómeros que según Wheeler et al. [97WH] presentan estructura  $\alpha,\alpha$ -dimetil, 7 han sido sintetizados e identificados en muestras comerciales tNP de distintos fabricantes [04TH, 05RV, 05IH, 06PG, 06ST, 07SU, 08UM, 08KO, 09EP, 11VO].

En lo referente a muestras comerciales tNP de Acros, Ruß et al. [05RV] han identificado 5 isómeros mayoritarios del tipo  $\alpha,\alpha$ -dimetil que presentan la misma estructura que los sintetizados 242NP, 262NP, 4E22NP, 252NP y 22NP además de un isómero *para* considerado minoritario (2552NP) que eluye con los isómeros *orto* y que podría corresponder con el pico 0 de la Figura II.3. Los isómeros 252NP y 22NP también han sido identificados por otros autores [06PG, 09EP], así como el isómero 262NP [06PG].

Katase et al. [08KO] sintetizaron 7 de los isómeros mayoritarios  $\alpha,\alpha$ -dimetil (242NP, 262NP, 4E22NP, 252NP, 3E22NP, 232NP y 22NP) y confirmaron su



presencia en diferentes muestras comerciales de tNP (TCI, Fluka y Aldrich). Los espectros de masas de 5 de los 7 picos identificados por Katase et al. (picos 2, 4-2, 6-2, 10 y 11-2) así como su orden de elución coinciden con los obtenidos en el presente trabajo. Por lo tanto, los picos 2, 4-2, 6-2, 10 y 11-2 de la Figura II.3a podrían tener la misma estructura que los isómeros sintetizados 242NP, 252NP, 3E22NP, 232NP y 22NP. Cabe señalar que en el cromatograma reconstruido de iones mostrado en el trabajo de Katase et al. los isómeros 262NP (pico 3-1) y 4E22NP (pico 3-3) coeluyen parcialmente dando lugar a un pico ancho que presenta dos hombros. En el cromatograma reconstruido de iones mostrado en la Figura II.3a se observa un pico ancho (3\*) que, probablemente, contenga estos dos isómeros (262NP y 4E22NP).

### ➤ **Grupos 2 y 3**

La Figura II.3b muestra el cromatograma reconstruido de iones para los isómeros de los Grupos 2 y 3, con pico base a  $m/z$  121 o  $m/z$  149 y presencia del ión a  $m/z$  191 (Grupo 2) y pico base a  $m/z$  149 con ausencia del ión a  $m/z$  191 (Grupo 3). Se observan 4 isómeros del Grupo 2 (picos 3-2, 4-1, 5 y 11-1) y 2 isómeros del Grupo 3 (picos 8 y 12). La Figura II.4 muestra un espectro de masas representativo de cada uno de los grupos.

De los cuatro isómeros que pertenecen al Grupo 2, tres de ellos (picos 3-2, 5 y 11-1) presentan pico base a  $m/z$  149 debido al ión  $[M - C_5H_{11}]^+$  y uno (pico 4-1) a  $m/z$  121, que corresponde al ión  $[M - C_7H_{15}]^+$ . El fragmento a  $m/z$  191,  $[M - C_2H_5]^+$ , confirma la presencia de un grupo etilo en el carbono  $\alpha$ . El abundante ión a  $m/z$  121 se formaría a partir de la pérdida de los grupos  $C_2H_5$  y  $C_5H_{11}$ . La presencia de los mencionados iones indica una configuración del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil con un carbono  $\beta$  primario.

Wheeler et al. [97WH] identifican 4 isómeros con ramificación  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil pertenecientes al Grupo 2, cuya estructura fue determinada mediante síntesis de isómeros. Según Ruß et al. [05RV], Thiele et al. [04TH] y Katase et al. [08KO], se trata de los isómeros 363NP, 353NP (pareja de diastómeros) y 33NP. La presencia de estos isómeros ha sido evidenciada en tNP de Acros [05RV, 06PG, 09EP].

Los isómeros pertenecientes al Grupo 3 (picos 8 y 12) presentan pico base a  $m/z$  149 y ausencia del ión a  $m/z$  191. El isómero 8 presenta abundante ión a  $m/z$  121 debido a que junto a este isómero coeluyen los isómeros 8\* y 9 en los que la presencia de este ión es representativa. En principio, el pico base a  $m/z$  149 ( $[M - C_5H_{11}]^+$ ) indica que hay un grupo pentilo en el carbono  $\alpha$  y que la estructura sería  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil. Sin embargo la ausencia del ión a  $m/z$  191 ( $[M - C_2H_5]^+$ ) parece indicar que la sustitución de la cadena alquílica no es  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil con un carbono  $\beta$  primario. El carbono  $\alpha$  podría ser secundario y tener un sustituyente  $\alpha$ -propilo, pero entonces se produciría la ruptura del grupo propilo para formar el ion a  $m/z$  177, que no aparece en el espectro.

Wheeler et al. [97WH] proponen que los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  son secundarios y asignan una estructura del tipo  $\alpha$ -metil- $\beta$ -metil a los tres isómeros que separan y que clasifican dentro del Grupo 3. Sin embargo, Thiele et al. [04TH], mediante síntesis de isómeros, demuestran que la estructura propuesta es errónea.

Por otro lado, Katase et al. [08KO] muestran un cromatograma seleccionando exclusivamente el ión a  $m/z$  149 en el que se observa la existencia de 6 picos conteniendo mayoritariamente este ión (picos 3-2, 4-1, 5, 8, 11-1 y 12). El cromatograma correspondería a los isómeros de los Grupos 2 y 3. Los autores comparan el cromatograma con el correspondiente a isómeros sintetizados y confirman la estructura  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil con un carbono  $\beta$  primario de los 4 isómeros del Grupo 2 (picos 3-2, 4-1, 5 y 11-1). Con respecto a los otros dos isómeros, los pertenecientes al Grupo 3 (picos 8 y 12), dichos autores elucidan su estructura mediante MS y RMN y proponen que se trata de una pareja de diastómeros (343NP) con estructura  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil con un carbono  $\beta$  secundario ( $\beta$ -metil). Posteriormente, Makino et al. [08MU] sintetizan estos isómeros. Este tipo de estructura explicaría la ausencia del ión a  $m/z$  191, ya que al igual que ocurre con los alcanos ramificados se favorece la ruptura del grupo alquílico más largo en el punto de mayor ramificación, que en este caso se corresponde a la ruptura entre los carbonos  $\alpha$  terciario y  $\beta$  secundario. Teniendo en cuenta que los espectros de masas de los picos de los Grupos 2 y 3 dados por Katase et al. así como su orden de elución coinciden con los obtenidos en el presente trabajo, los picos 3-2, 4-1, 5 y 11-1 podrían ser asignados a los isómeros 363NP, 353NP (pareja de diastómeros) y 33NP, respectivamente y los picos 8 y 12 a la pareja de diastómeros 343NP.

➤ **Grupos 4, 5 y 6**

La Figura II.3c muestra el cromatograma reconstruido de iones de los isómeros pertenecientes a los Grupos 4, 5 y 6. El Grupo 4 (picos 7 y 9) se caracteriza por la alta presencia de los iones a  $m/z$  121 y  $m/z$  163, el Grupo 5 (picos 1 y 6-1) presenta pico base a  $m/z$  121 junto con los fragmentos a  $m/z$  163 y  $m/z$  177 y el Grupo 6 (pico 8\*) posee abundante ión a  $m/z$  177.

En la Figura II.4 se muestra el espectro de masas del isómero 7 perteneciente al Grupo 4 que se caracteriza por presentar el pico base a  $m/z$  121, un intenso ión a  $m/z$  163 y práctica inexistencia del ión a  $m/z$  177. La abundancia del ión a  $m/z$  163 indica pérdida de  $C_4H_9$ , lo que sugiere una configuración del tipo  $\alpha$ -butil, mientras que el pico base a  $m/z$  121, que correspondería al ión  $[M - C_7H_{15}]^+$ , junto con la ausencia del ión a  $m/z$  177 parece indicar que el carbono  $\beta$  es secundario. Según Wheeler et al. [97WH] estos dos isómeros presentan una estructura  $\alpha$ -metil, siendo los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  secundarios, aunque Thiele et al. [04TH] han demostrado que dicha estructura no es correcta.

Los isómeros 1 y 6-1 pertenecientes al Grupo 5, representados en la Figura II.4 por el isómero 1, presentan el pico base a  $m/z$  121, además de los fragmentos mayoritarios a  $m/z$  163 y 177. Las relaciones  $m/z$  indicadas corresponden a los iones  $[M - C_7H_{15}]^+$ ,  $[M - C_4H_9]^+$  y  $[M - C_3H_7]^+$  respectivamente, lo que indica una configuración del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ - $n$ -propil, ya que una sustitución  $n$ -propilo favorece la formación de abundante ión a  $m/z$  163, además de la pérdida de propilo.

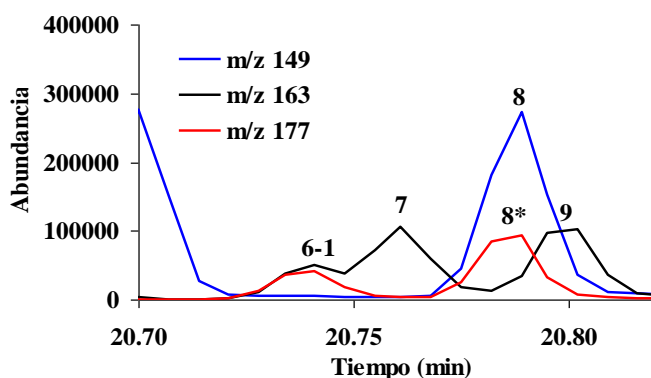
Wheeler et al. [97WH] identifican 3 isómeros con ramificación  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil pertenecientes al Grupo 5. Thiele et al. [04TH] sintetizan los isómeros según las estructuras propuestas y confirman la presencia de dos de ellos (244NP y 44NP) en tNP (Fluka) mientras que evidencian que el tercero, el denominado 12B por Wheeler et al. [97WH], es erróneo ya que su fragmentación (intenso ión a  $m/z$  177 y ausencia del ión a  $m/z$  163) no coincide con la correspondiente al Grupo 5, por lo que deciden incluir a este isómero en un nuevo grupo. La presencia de los isómeros 244NP y 44NP ha sido evidenciada en muestras de tNP de Acros [09EP].

En el trabajo de Katase et al. [08KO] se muestra un cromatograma seleccionando el ión  $m/z$  163 en el que se puede observar que existen 4 isómeros conteniendo mayoritariamente este ión (picos 1, 6-1, 7 y 9), y que correspondería a los isómeros de los Grupos 4 y 5. Los autores comparan el cromatograma con el correspondiente a isómeros sintetizados (244NP y 44NP) y confirman la estructura  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil de 2 de los isómeros, los correspondientes al Grupo 5 (picos 1 y 6-1). Por otro lado, mediante MS, H-RMN y C-RMN elucidan la estructura de los isómeros pertenecientes al Grupo 4 (picos 7 y 9), aunque su síntesis es llevada a cabo posteriormente por Makino et al. [08MU]. Estos autores proponen que se trataría de un par de diastómeros (344NP) con estructura  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil con carbono  $\beta$  secundario ( $\beta$ -metil), lo que explicaría la ausencia del ión a  $m/z$  177, ya que la fragmentación se produciría de un modo preferente en el punto de mayor ramificación, entre el carbono  $\alpha$  terciario y el carbono  $\beta$  secundario. De este modo, tendría lugar la formación del abundante ion a  $m/z$  163, y una posterior fragmentación de este ión, con pérdida de  $C_3H_6$ , originaría el pico base a  $m/z$  121. La secuencia de elución de estos 4 picos así como sus espectros de masas coinciden con los obtenidos en el presente trabajo. Así, los picos 7 y 9 podrían ser debidos a los isómeros 344NP (pareja de diastómeros), y los picos 1 y 6-1 a los isómeros 244NP y 44NP, respectivamente.

Finalmente, la Figura II.4 muestra el espectro de masas correspondiente al pico 8\*, único isómero perteneciente al Grupo 6. En esta zona coeluyen junto a este isómero los isómeros 8, 7 y 9, que presentan abundantes iones a  $m/z$  149 y 163 respectivamente, como se puede ver en las Figuras II.3c y II.5.

Wheeler et al. [97WH] también observan la coelución indicada, asignan una estructura  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil a este isómero y lo incluyen en el Grupo 5. Sin embargo, Thiele et al. [04TH] mezclan una muestra de tNP (Fluka) con un isómero  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -isopropil previamente sintetizado y observan que aumenta el pico correspondiente al isómero mencionado. Además, encuentran que el espectro de masas de este isómero difiere mucho de los del resto del Grupo 5, por lo que introducen un sexto grupo. El espectro de masas del isómero sintetizado muestra el pico base a  $m/z$  121, fragmentos mayoritarios a  $m/z$  107 y  $m/z$  177 y ausencia del ión a  $m/z$  163. El espectro de masas del pico 8\* recogido en la Figura II.4, a pesar de tener fragmentos de otros picos,

permite evidenciar la existencia de un isómero en el que la presencia del ión a  $m/z$  177, que correspondería con el fragmento  $[M - C_3H_7]^+$ , es intensa mientras que la del ión a  $m/z$  163 es débil, lo que parece indicar una configuración  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -isopropil, ya que de este modo tendría lugar de forma preferente la ruptura de un grupo isopropilo frente a la de un grupo butilo. Katase et al. [08KO] no observan este isómero ya que clasifican los isómeros en función de los iones a  $m/z$  135, 149 y 163, sin tener en cuenta el ión a  $m/z$  177. El isómero 8\* podría tener la misma estructura que el isómero 4-(1-isopropil-1-metilpentil)fenol (denominado 4-NP<sub>143</sub> de acuerdo a la “Nomenclatura de Juelich” [10BA]), sintetizado e identificado en tNP (Fluka) por Thiele et al. [04TH].

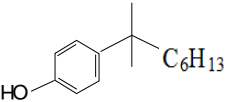
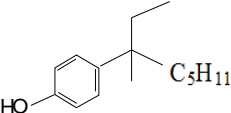
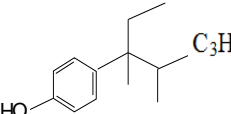
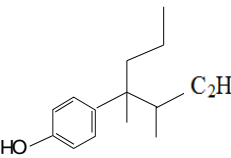
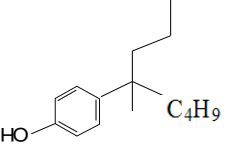
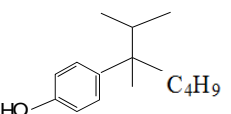


**Figura II.5:** Cromatograma reconstruido de iones de tNP (Acros) en la región entre 20.70 y 20.82 minutos, empleando los iones a  $m/z$  149, 163 y 177.

A pesar de que en la mayoría de los casos no ha sido posible obtener espectros puros de los diferentes isómeros debido a la coelución existente, la comparación de diagramas reconstruidos de iones, espectros de masas y orden de elución con la información bibliográfica, ha permitido detectar la existencia en la muestra comercial tNP (Acros) de al menos 17 isómeros mayoritarios de 4-NP así como la de un isómero considerado minoritario que eluye en la zona *orto* (2552NP) [05RV]. Los isómeros de 4-NP han sido clasificados en grupos en función de la configuración de los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  de la cadena alquílica tal y como se recoge en la Tabla II.2. Además, se ha evidenciado la presencia de DP al mismo tiempo de retención al que eluyen los isómeros 10 y 11-1, así como de OP que coeluye con el isómero 0 (Apéndice II.1). Moeder et al. [06MM] observaron que en la posición cromatográfica a la que Thiele et al. [04TH] había asignado el isómero 4-(1-etil-1-metilhexil)fenol, se producía la coelución de un isómero *para* de DP. Finalmente, la posición cromatográfica del

isómero 11-1 y su espectro de masas coinciden con el del isómero designado por Katase et al. [08KO] como 33NP, que se corresponde con el isómero 4-(1-etil-1-metilhexil)fenol indicado por Thiele et al. [04TH].

**Tabla II.2:** Estructura de la cadena alquímica de los isómeros de 4-NP presentes en tNP (Acros) basada en las sustituciones del carbono  $\alpha$ .

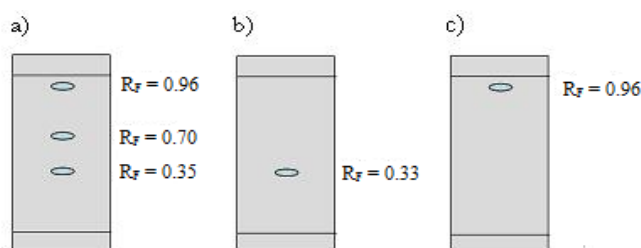
Grupo	Tipo de isómero	Estructura	Pico (Figura II.3) <sup>1</sup>
1	$\alpha,\alpha$ -dimetil		0, 2, 3*, 4-2, 6-2, 10, 11-2
2	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil		3-2, 4-1, 5, 11-1
3	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil- $\beta$ -metil		8, 12
4	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil- $\beta$ -metil		7, 9
5	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -n-propil		1, 6-1
6	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -isopropil		8*

<sup>1</sup>Numeración de acuerdo a Katase et al. [08KO].

Finalmente, se calcularon los porcentajes de cada tipo de alquilfenol presentes en tNP como porcentajes sobre el área total. Para ello, se sumaron las áreas de todos los picos correspondientes a un tipo de alquilfenol y se dividieron por la suma de las áreas de todos los tipos de alquilfenoles. Para el cálculo de los porcentajes de área correspondientes al octilfenol y al decilfenol que coeluyen junto con isómeros de 4-NP fue necesario llevar a cabo estimaciones. Los valores determinados (87.2 % de 4-NP, 6.8 % de 2-NP, 4.4 % DP y 1.6 % de OP) son cercanos a los valores medios propuestos por Eganhouse et al. [09EP] para mezclas técnicas tNP de distintas casas comerciales (90.7 % 4-NP; 5.5 % 2-NP, 3.1 % DP y 0.6 % OP).

#### II.2.4. Análisis mediante TLC y GC-MS de SME 529 y LIX 84

Se llevó a cabo un análisis preliminar del extractante SME 529 así como de tNP (Acros) y de un disolvente hidrocarbonado derivado del petróleo (ShellSol D70, Shell). La Figura II.6 muestra un esquema de las placas reveladas correspondientes a estos compuestos. En la placa de SME 529 se observan tres manchas, lo que indica la presencia de tres compuestos diferentes. Los valores de  $R_F$  0.33 y 0.96 coinciden con los de tNP y ShellSol D70 respectivamente, por lo que el valor de  $R_F$  0.70 debe corresponder a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima.



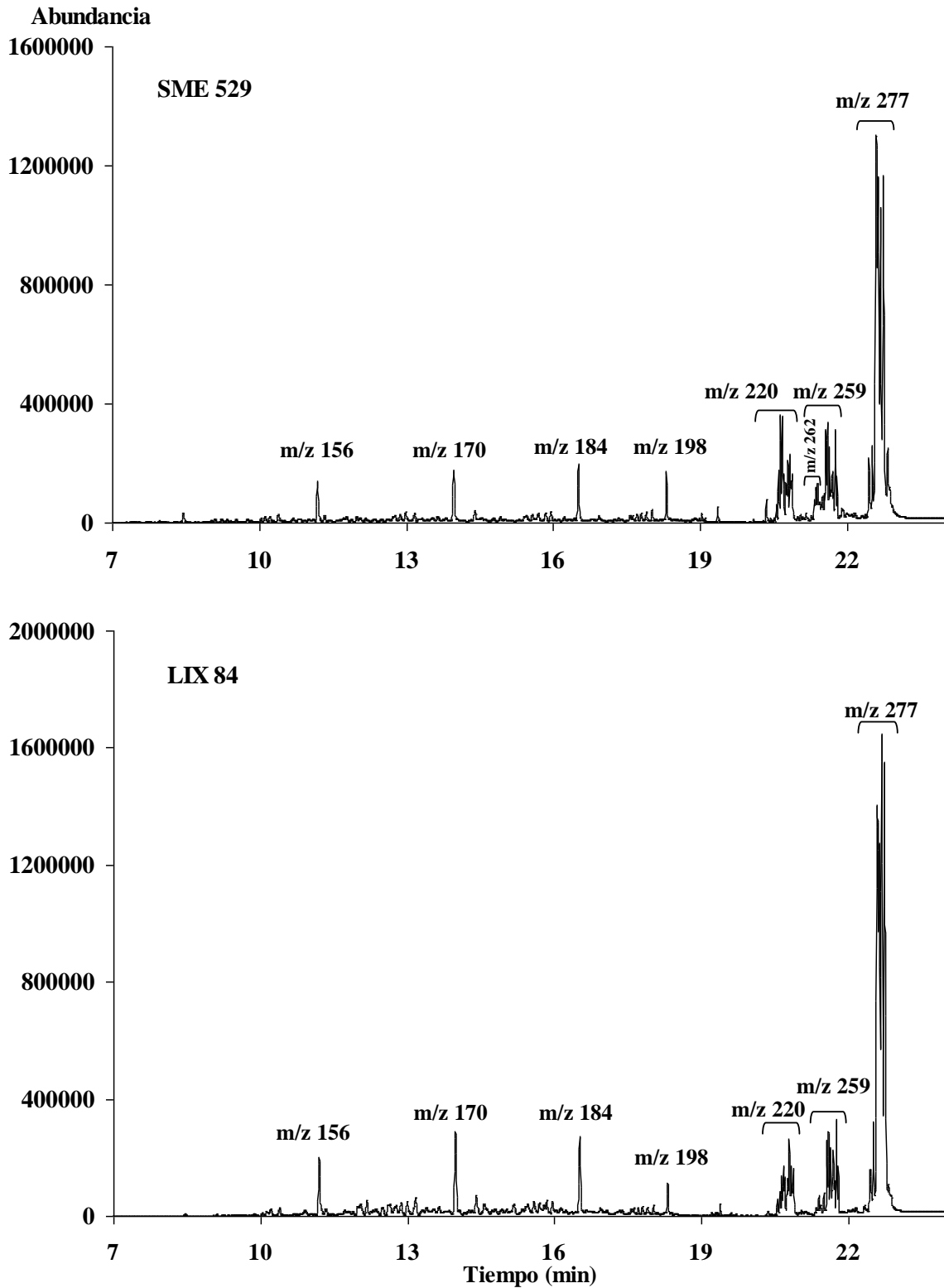
**Figura II.6:** Placas de capa fina de los compuestos: a) SME 529 (21.4 mg/mL); b) tNP (6.3 mg/mL) y c) ShellSol D70 (8.5 mg/mL).

A continuación se analizaron tanto SME 529 como LIX 84 por GC-MS. La Figura II.7, que muestra los cromatogramas de SME 529 y LIX 84, revela que ambos compuestos presentan un grupo de picos intensos entre 22.43 y 22.74 minutos. Los espectros de masas señalan de un modo mayoritario la relación  $m/z$  277 como valor más alto, que corresponde al ión molecular de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, lo que indica que este grupo está formado por diferentes isómeros del componente activo.

Los espectros de masas de los picos registrados entre 21.25 y 21.78 minutos presentan un máximo con la relación  $m/z$  259 que corresponde a los productos de deshidratación del componente activo. Adicionalmente, en el caso de SME 529 se observa entre 21.25 y 21.52 el ión con relación  $m/z$  262 que podría ser debido a hidroxinonilacetofenona.

El grupo de picos entre 20.27 y 20.87 minutos parece estar formado por isómeros de nonilfenol, dado que el máximo encontrado en sus espectros de masas corresponde a  $m/z = 220$ .

Finalmente, aparece una serie de picos entre 8.46 y 19.34 minutos que corresponden al diluyente orgánico que los extractantes incorporan en su composición.

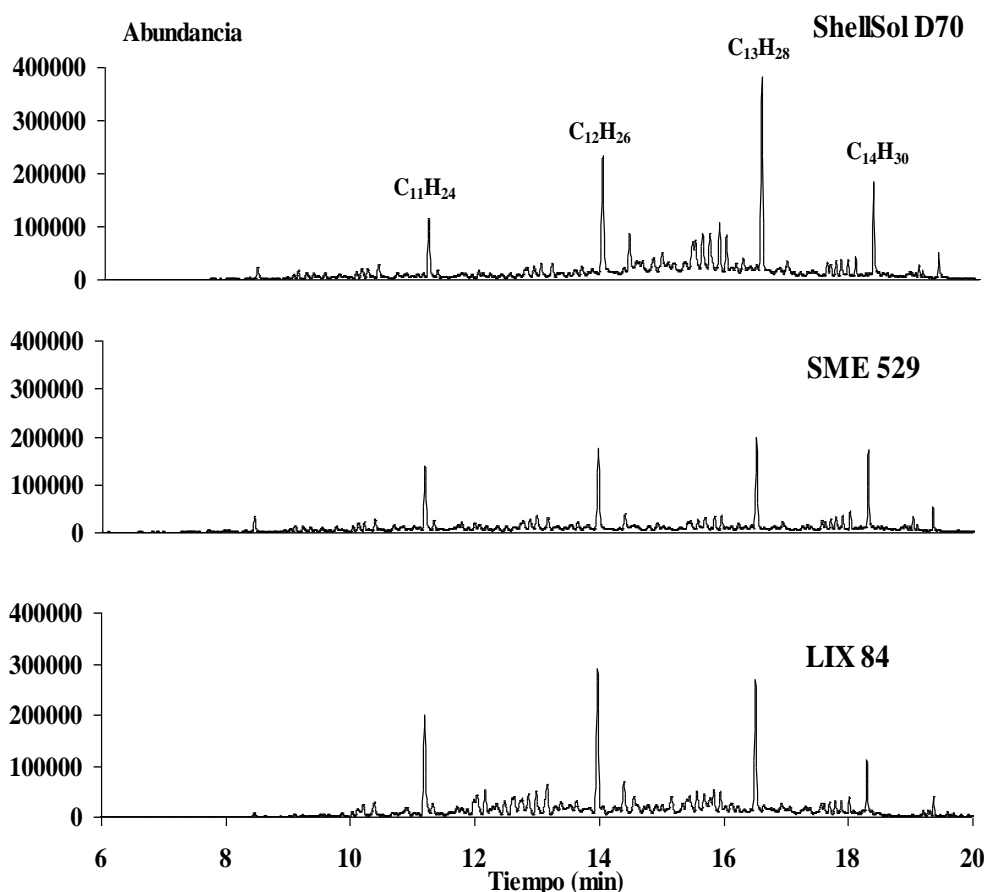


**Figura II.7:** Cromatogramas de gases de SME 529 (16 mg/mL) y LIX 84 (17 mg/mL).



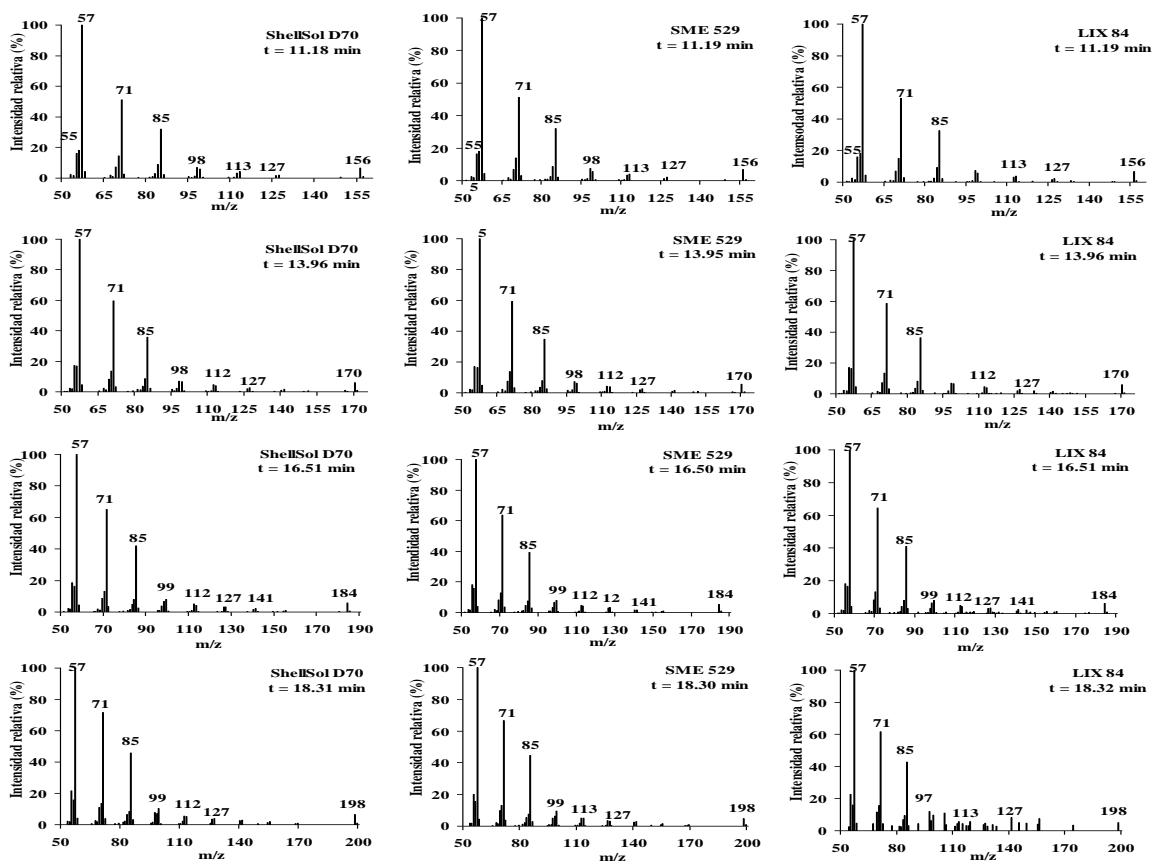
### II.2.4.1. Identificación de los diluyentes

Para ayudar a la identificación de los hidrocarburos que constituyen el diluyente en SME 529 y LIX 84 se dispone del disolvente industrial ShellSol D70 (Shell) formado por hidrocarburos alifáticos, principalmente por parafinas y naftenos. Su masa molar media, aportada por Shell, es de 174 g/mol. En la Figura II.8 se comparan los cromatogramas de SME 529 y LIX 84 con el de ShellSol D70 en la región comprendida entre 6 y 20 minutos. La concordancia entre ellos es evidente.



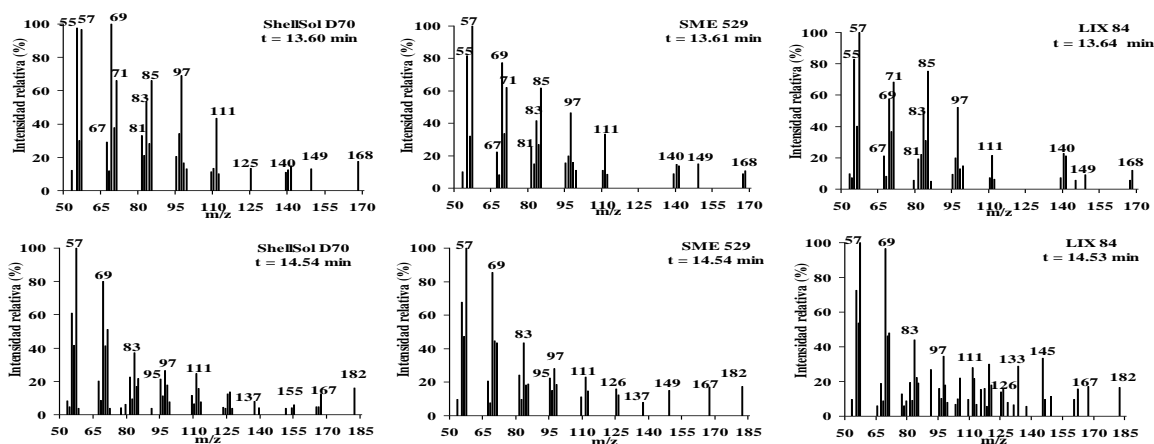
**Figura II.8:** Cromatograma de gases de ShellSol D70 (17 mg/mL), SME 529 (16 mg/mL) y LIX 84 (17 mg/mL) en la región 6-20 minutos.

Los cromatogramas anteriores muestran que los 3 compuestos presentan 4 picos intensos a 11.19, 13.95, 16.50 y 18.30 minutos. En la Figura II.9 se recogen sus espectros de masas. Se ha encontrado que la relación m/z más alta para cada uno de los picos indicados es 156, 170, 184 y 198 respectivamente. Estos valores de m/z corresponden a las parafinas C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> y C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>.



**Figura II.9:** Espectros de masas de las parafinas  $C_{11}H_{24}$ ,  $C_{12}H_{26}$ ,  $C_{13}H_{28}$  y  $C_{14}H_{30}$  presentes en ShellSol D70, SME 529 y LIX 84.

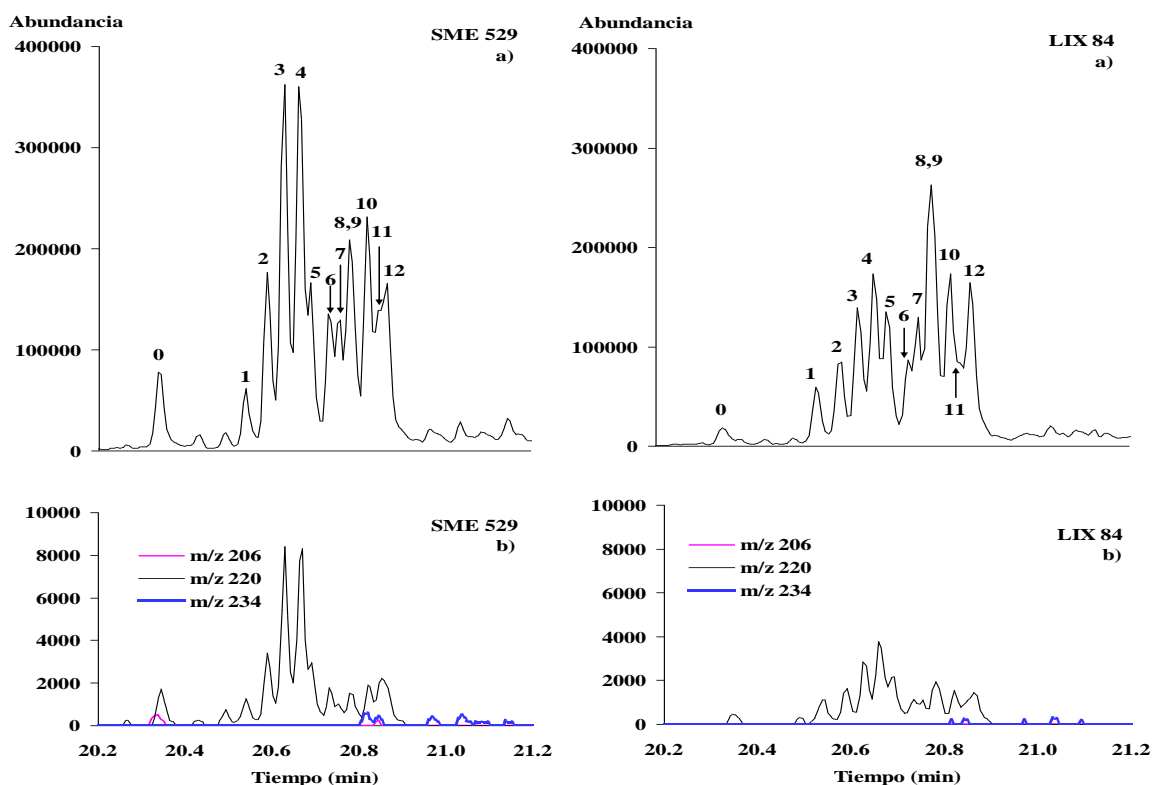
El análisis de los picos de menor abundancia ha permitido determinar la presencia de los iones a m/z 168 y m/z 182 a los tiempos de retención de 13.60 y 14.54, como se recoge en la Figura II.10. Estos valores de m/z corresponden a los iones moleculares de naftenos de fórmula molecular  $C_{12}H_{24}$  y  $C_{13}H_{26}$ .



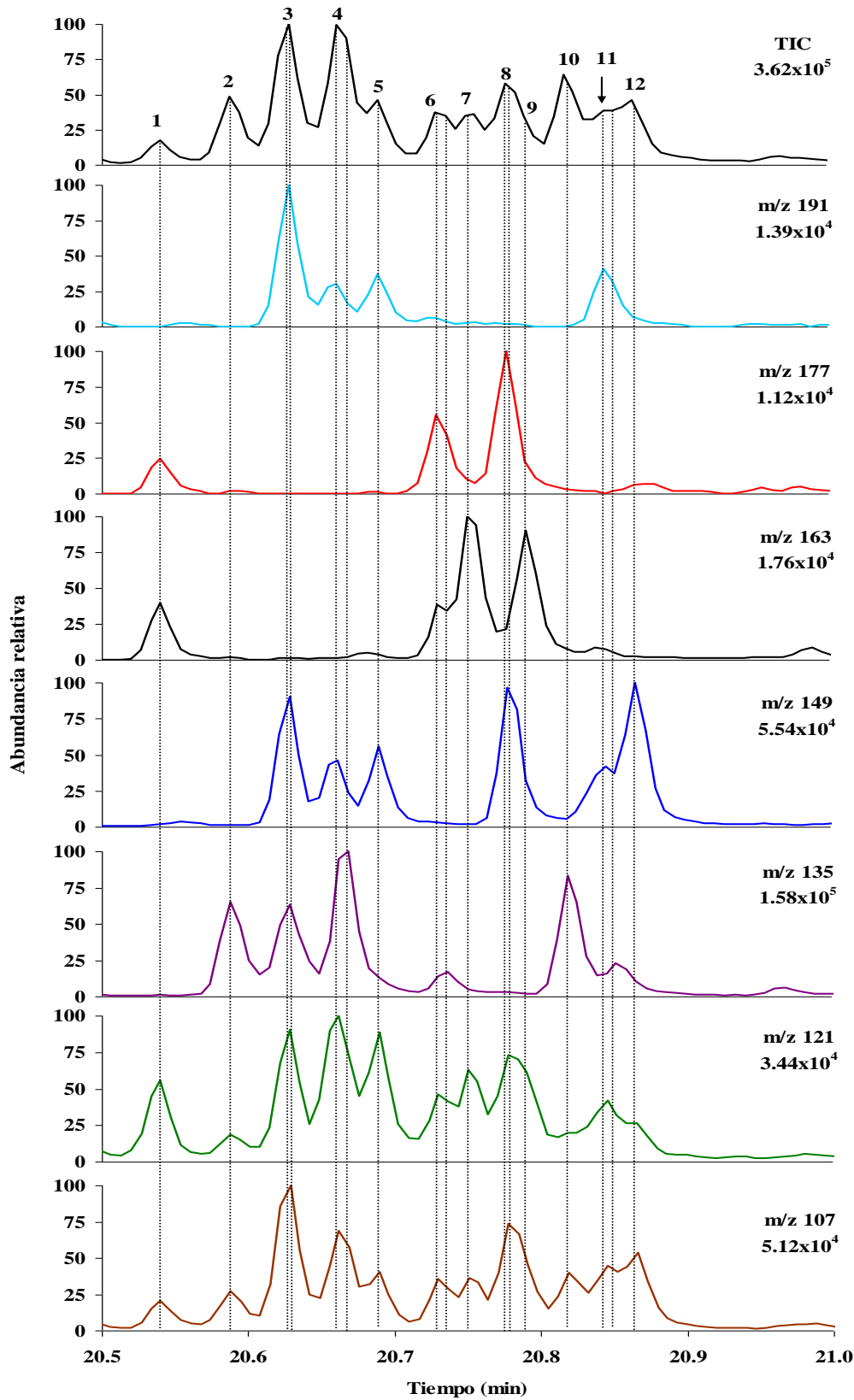
**Figura II.10:** Espectros de masas de los naftenos presentes en ShellSol D70, SME 529 y LIX 84.

### II.2.4.2. Identificación de los isómeros de 4-NP

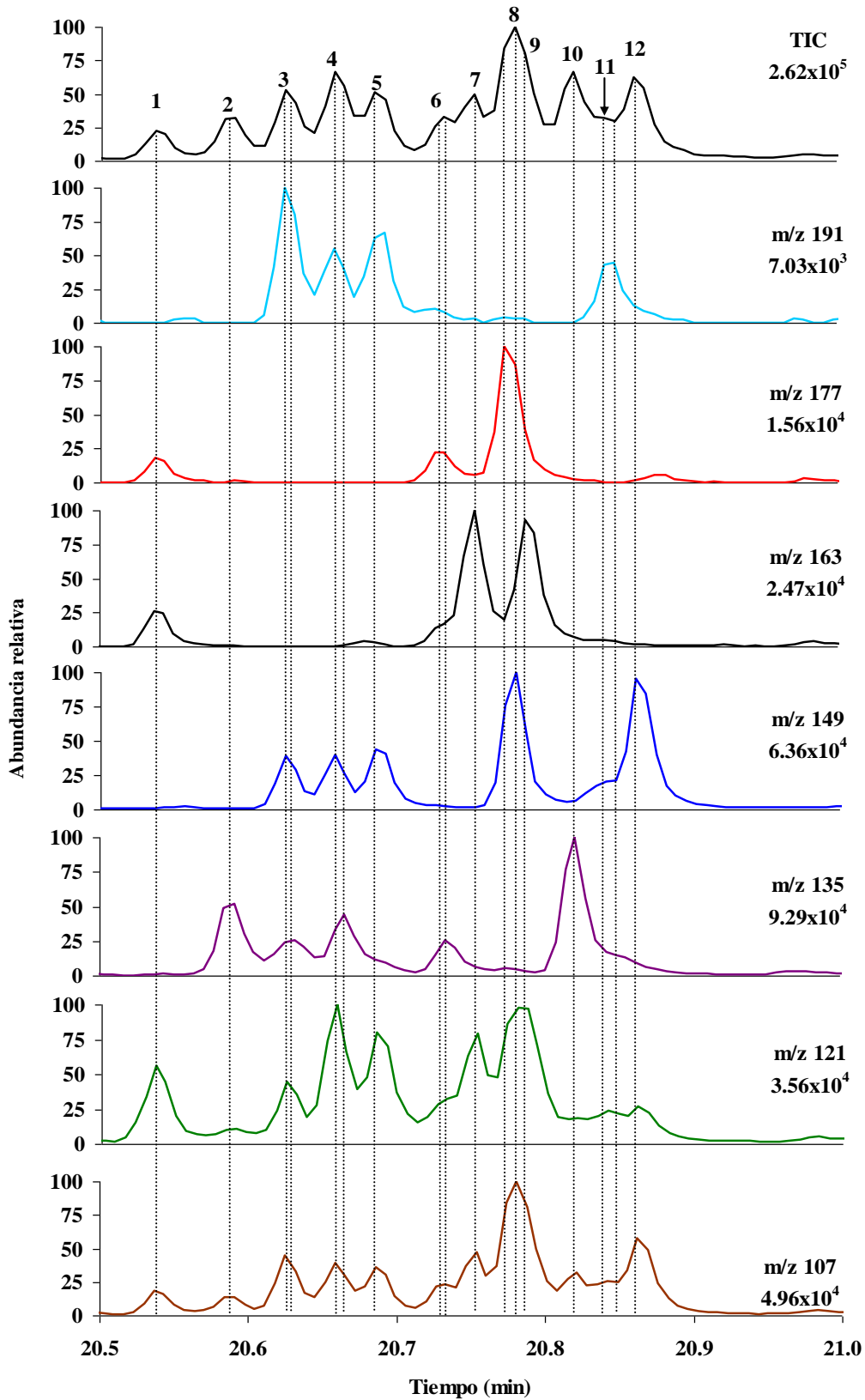
La Figura II.11a muestra los cromatogramas de gases de SME 529 y LIX 84 en la región comprendida entre 20.2 y 21.2 minutos, donde se observa un grupo de 11 picos característicos de 4-NP. La Figura II.11b muestra el cromatograma reconstruido de iones correspondiente a los iones a  $m/z$  206, 220 y 234. En ella se observa que los picos entre 20.27 y 20.87 minutos presentan de un modo mayoritario la relación  $m/z$  más alta a 220, lo que indica que se trata de isómeros de nonilfenol. A tiempos de retención más altos se registra una serie de picos que presentan el ión molecular a  $m/z$  234, correspondiente a decilfenol (DP). Entre 20.82 y 20.85 minutos se produce la coelución de isómeros de DP ( $m/z$  234) con isómeros de 4-NP, como fue observado en el estudio cromatográfico de tNP (Acros). En el cromatograma reconstruido de iones de SME 529 (Figura II.11b) se observa, además, la presencia del ión a  $m/z$  206 correspondiente a octilfenol (OP).



**Figura II.11:** a) Cromatogramas de gases de SME 529 (16 mg/mL) y LIX 84 (17 mg/mL); b) Cromatogramas reconstruidos de iones de SME 529 y LIX 84 empleando los iones a  $m/z$  206, 220 y 234. Numeración de picos de acuerdo a Katase et al. [08KO].



**Figura II.12:** Cromatograma de iones total (TIC) y cromatogramas reconstruidos de iones ( $m/z$  107, 121, 135, 149, 163, 177 y 191) de SME 529 en la región característica de los isómeros 4-NP. Numeración de picos de acuerdo a Katase et al. [08KO].

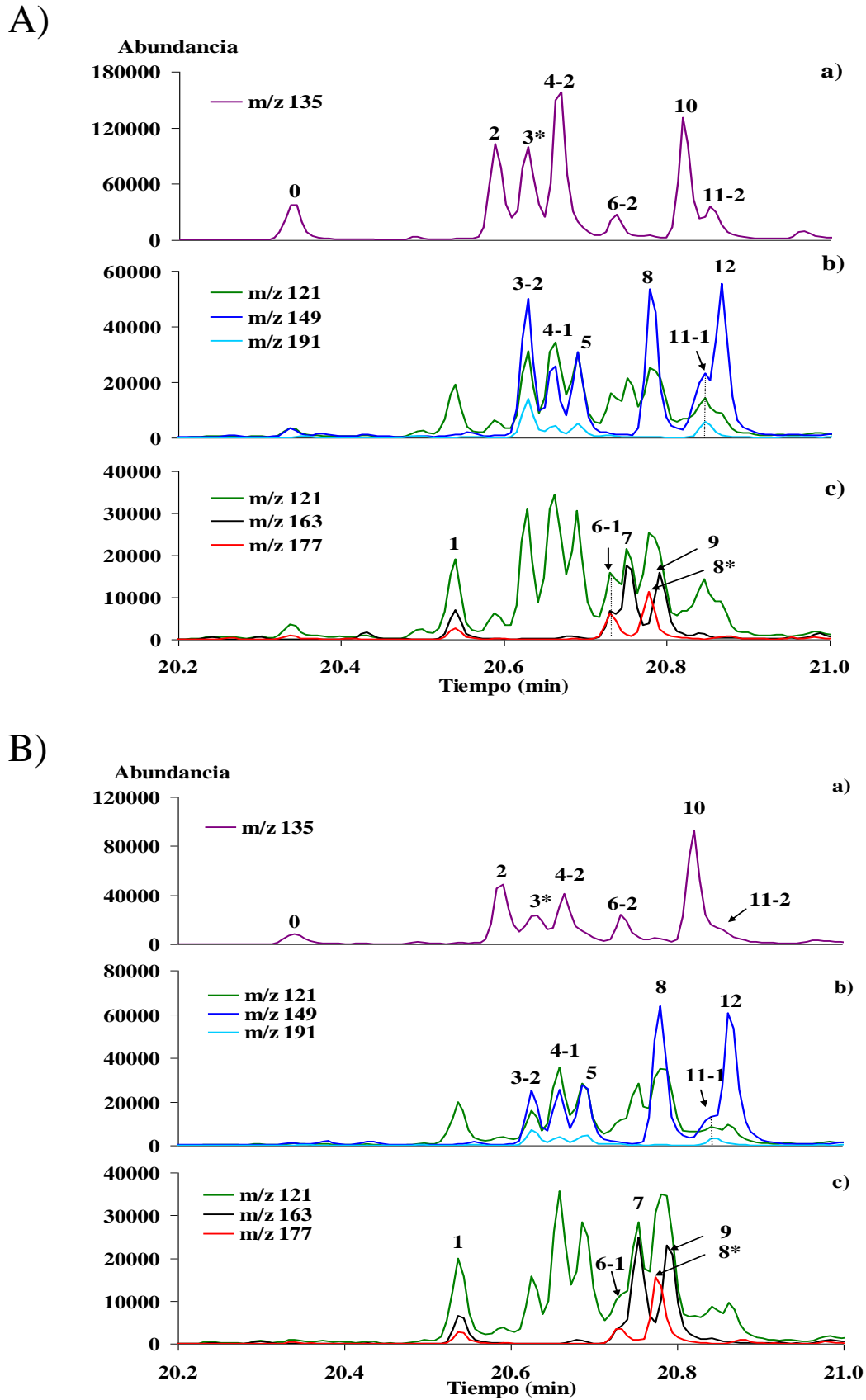


**Figura II.13:** Cromatograma de iones total (TIC) y cromatogramas reconstruidos de iones ( $m/z$  107, 121, 135, 149, 163, 177 y 191) de LIX 84 en la región característica de los isómeros 4-NP. Numeración de picos de acuerdo a Katase et al. [08KO].

Las Figuras II.12 y II.13 recopilan los cromatogramas de iones totales (TIC) y los cromatogramas reconstruidos de iones para los iones de mayor abundancia ( $m/z = 107, 121, 135, 149, 163, 177$  y  $191$ ) en la región característica de los isómeros de 4-NP.

Al comparar las Figuras II.12 y II.13 se observa que la cantidad de nonilfenol presente en LIX 84 es menor. Por otro lado, los cromatogramas reconstruidos de iones muestran que los picos 3, 4, 6, 8 y 11 contienen, cada uno de ellos, 2 isómeros.

Los isómeros de 4-NP se han clasificado en 6 grupos en base al pico base y a determinados iones significativos, siendo éstos los mismos que los ya indicados en el estudio de la muestra comercial tNP. La Figura II.14 recoge los cromatogramas de masas reconstruidos de iones de SME 529 y LIX 84 para los iones  $m/z = 135$ ;  $m/z = 121, 149$  y  $191$  y  $m/z = 121, 163$  y  $177$ , mientras que la Figura II.15 muestra los espectros representativos de cada grupo, recopilando los Apéndices II.2 y II.3 los espectros de masas de todos los picos registrados. En los cromatogramas reconstruidos de iones se observa la existencia de al menos 17 isómeros mayoritarios de 4-NP así como de un isómero considerado minoritario que eluye en la zona *orto*. La secuencia de elución de los picos de 4-NP en estos extractantes así como sus espectros de masas coinciden con los obtenidos para tNP (Acros), lo que indica la presencia de los mismos isómeros, aunque difieren en la abundancia relativa. Los isómeros de mayor abundancia, tanto en el caso de SME 529 y LIX 84 como de tNP, corresponden al Grupo 1. Sin embargo, cabe señalar la mayor abundancia de los isómeros de los Grupos 3 y 4 en el caso de LIX 84 con respecto a SME 529, lo que parece indicar que el compuesto de partida empleado para la síntesis de LIX 84 y SME 529 no es el mismo. Por otra parte, los espectros de masas (Apéndices II.2 y II.3) evidencian la presencia de DP al mismo tiempo de retención al que eluyen los picos 10 y 11-1.



**Figura II.14:** Cromatogramas reconstruidos de iones de: A) SME 529 y B) LIX 84 empleando los iones: a)  $m/z = 135$ ; b)  $m/z = 121, 149$  y  $191$  y c)  $m/z = 121, 163$  y  $177$ . Numeración de picos de acuerdo a Katase et al. [08KO].

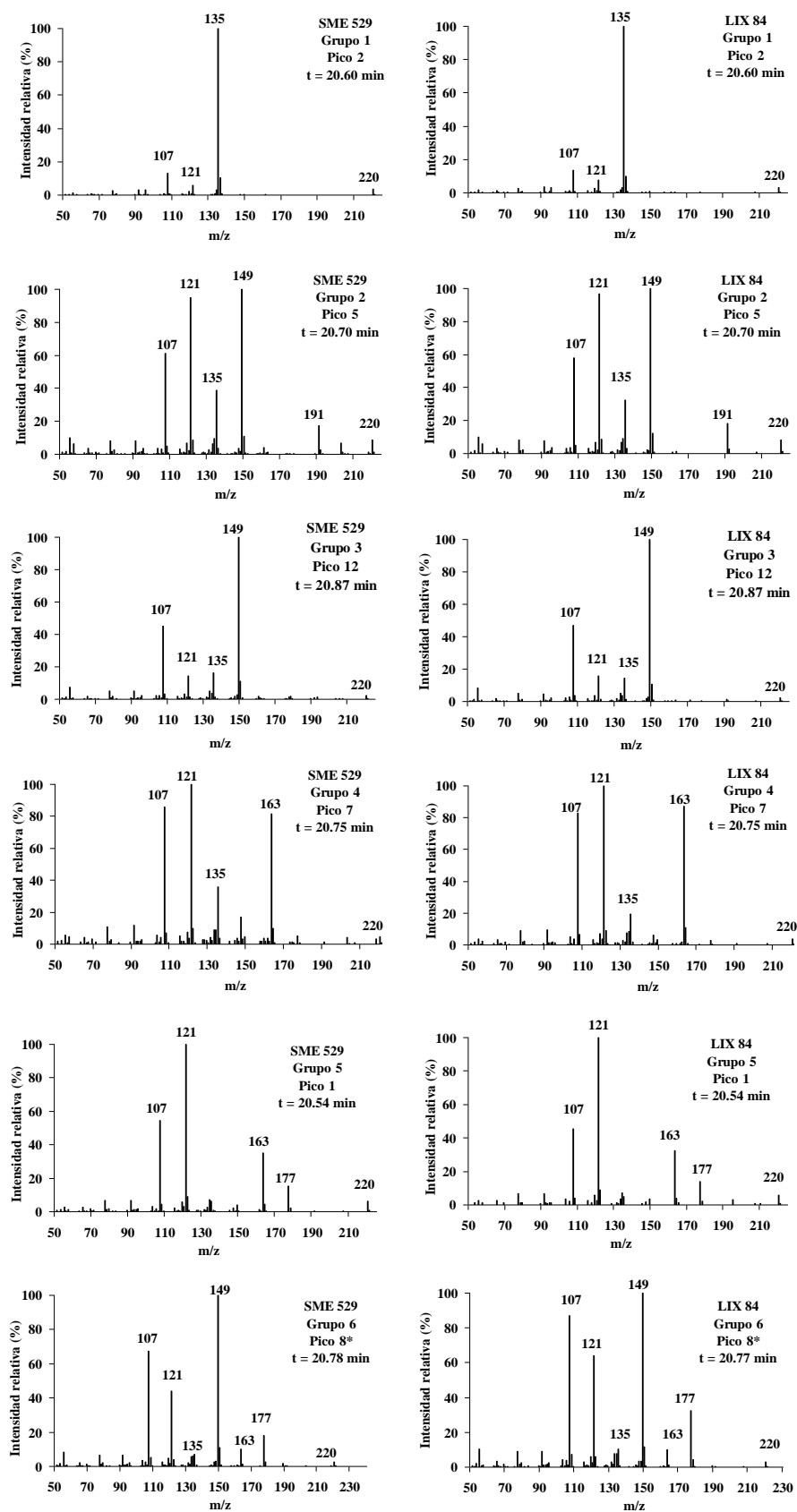


Figura II.15: Espectros de masas representativos de los diferentes grupos de isómeros de 4-NP existentes en los extractantes SME 529 y LIX 84.



En la Tabla II.3 se recoge la estructura tentativa de los 18 isómeros de 4-NP identificados en los extractantes con respecto a la ramificación del carbono  $\alpha$ .

**Tabla II.3:** Estructura de la cadena alquílica en base a la sustitución del carbono  $\alpha$  de los isómeros de 4-NP presentes en SME 529 y LIX 84.

Grupo	Tipo de isómero	Pico (Figura II.14) <sup>1</sup>
1	$\alpha,\alpha$ -dimetil	0, 2, 3*, 4-2, 6-2, 10, 11-2
2	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil	3-2, 4-1, 5, 11-1
3	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil- $\beta$ -metil	8, 12
4	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil- $\beta$ -metil	7, 9
5	$\alpha$ -metil- $\alpha$ - <i>n</i> -propil	1, 6-1
6	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -isopropil	8*

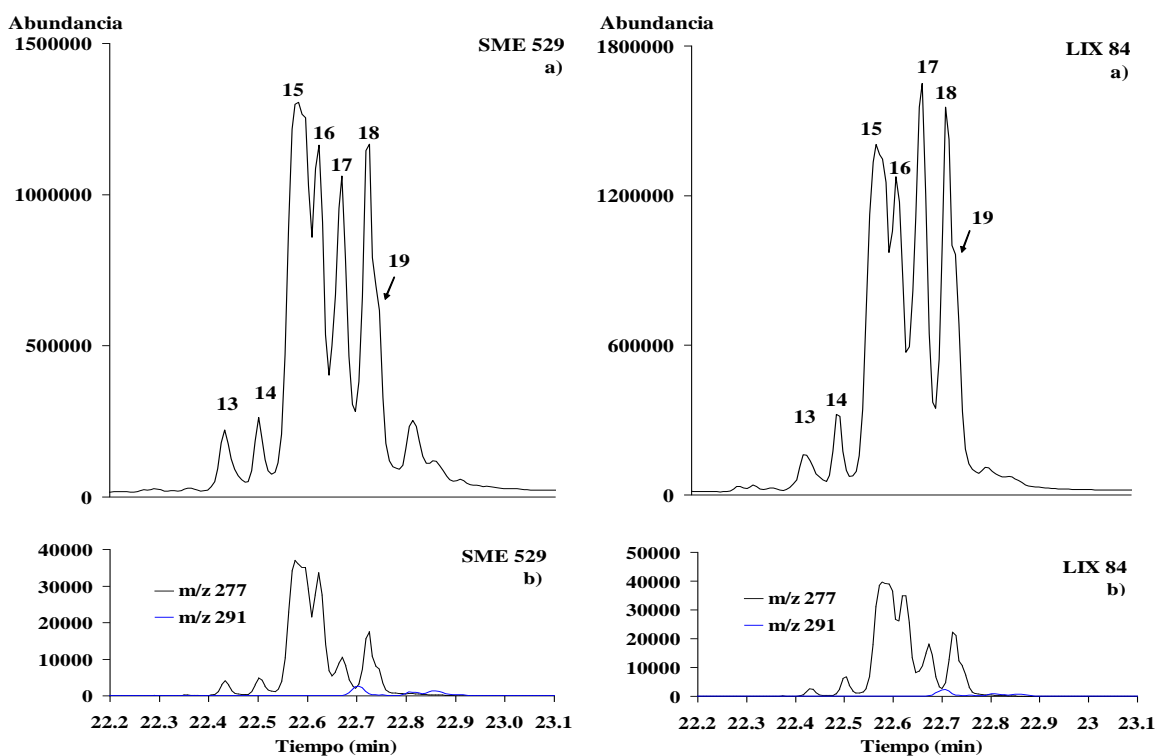
<sup>1</sup>Numeración de acuerdo a Katase et al. [08KO].

Finalmente, se calcularon los porcentajes de cada tipo de alquilfenol presentes en SME 529 y LIX 84 como porcentajes sobre el área total correspondiente a todos los fenoles. Para ello, se sumaron las áreas de todos los picos correspondientes a un tipo de alquilfenol y se dividieron por la suma de todas las áreas de todos los tipos de alquilfenoles. Para el cálculo del porcentaje de área correspondiente al octilfenol y al decilfenol que coeluyen junto con los isómeros de 4-NP fue necesario llevar a cabo estimaciones. Los valores obtenidos son: 90.3 % de 4-NP, 2.0 % de 2-NP, 5.7 % de DP y 2.0 % de OP en el caso de SME 529 y 96.7 % de 4-NP, 1.4 % de 2-NP y 1.9 % de DP en el caso de LIX 84.

### II.2.4.3. Identificación del componente activo

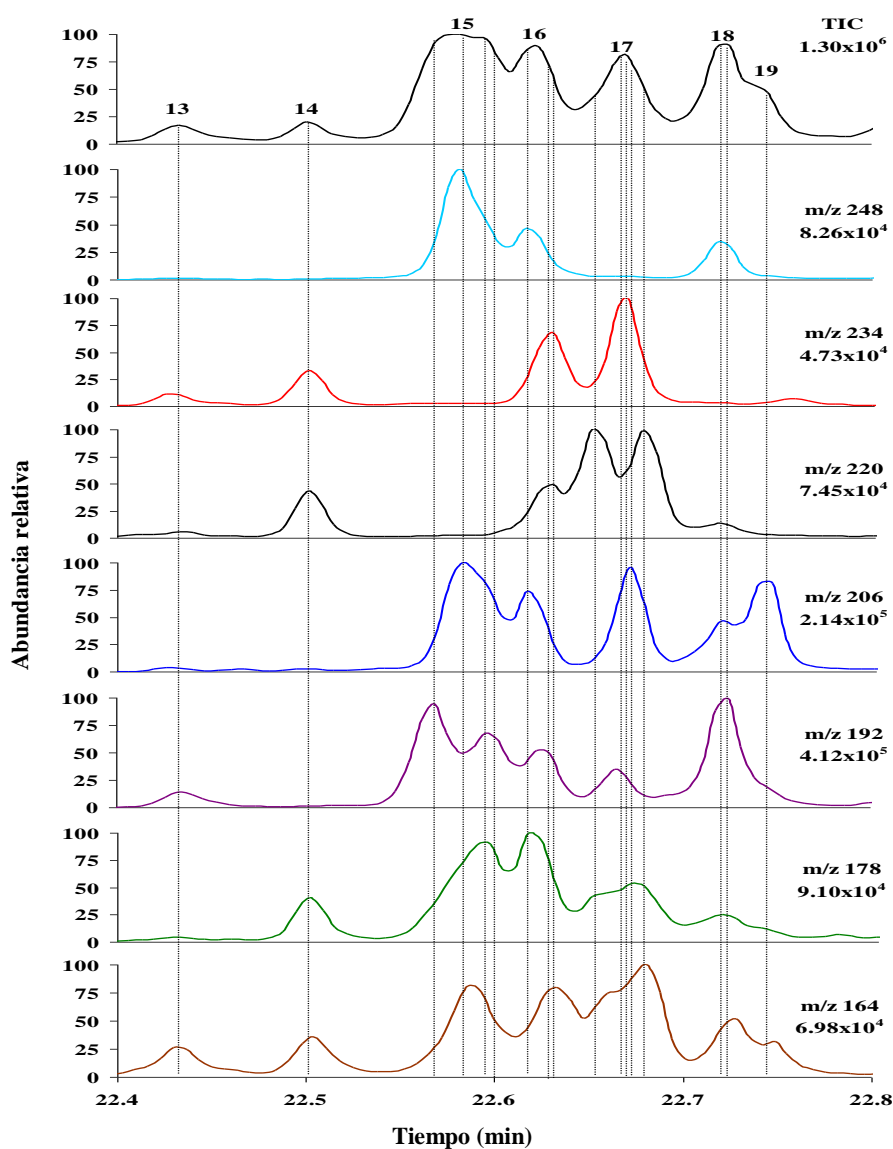
#### II.2.4.3.1. Identificación de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima

La Figura II.16a recoge los cromatogramas de gases de SME 529 y LIX 84 en la región comprendida entre 22.2 y 23.1. Los cromatogramas registrados son similares en ambos casos, variando únicamente la proporción relativa de los picos. Se observa un grupo de 7 picos entre 22.43 y 22.74 minutos, los cuales presentan de un modo mayoritario la relación  $m/z$  más alta a 277, que corresponde al ión molecular de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. A tiempos más altos se observa el ión a  $m/z$  291 que puede corresponder al ión molecular de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima y cuya presencia se puede atribuir a la existencia de DP en la mezcla comercial tNP empleada para su síntesis. En la Figura II.16b se muestran los cromatogramas reconstruidos de iones para los iones a  $m/z$  277 y 291 y, como puede apreciarse, a 22.71 minutos se produce la coelución de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima con 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima.

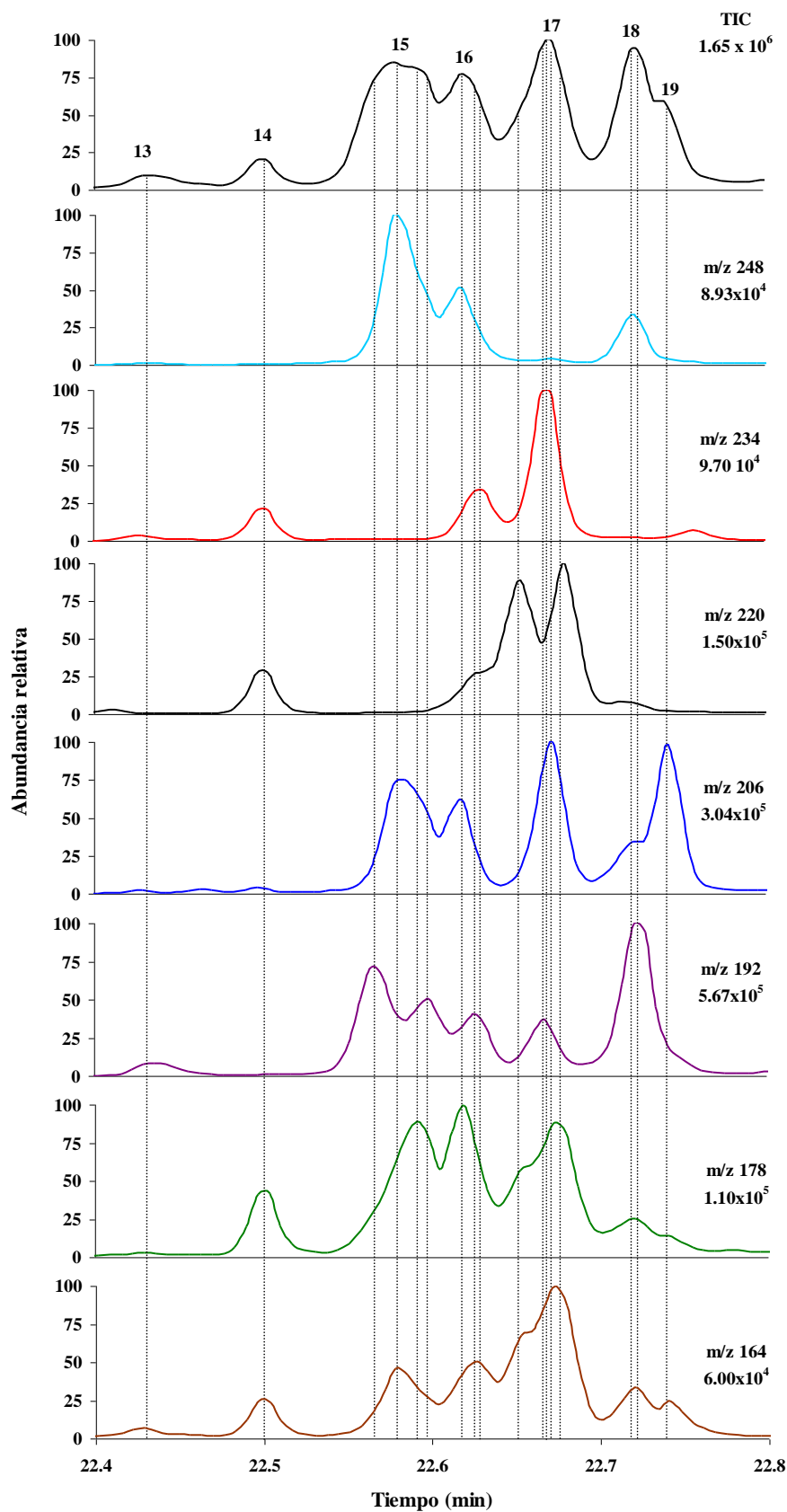


**Figura II.16:** a) Cromatogramas de gases de SME 529 (16 mg/mL) y LIX 84 (17 mg/mL) y b) Cromatogramas reconstruidos de iones empleando los iones a  $m/z$  277 y 291.

Los espectros de masas de los picos registrados entre 22.43 y 22.74 minutos muestran fragmentos que corresponden a más de un isómero, lo que evidencia la coelución de varios isómeros. Los iones más abundantes corresponden a las relaciones  $m/z$  164, 178, 192, 206, 220, 234 y 248, los cuales se originan a partir del ión molecular al fragmentarse la cadena alquílica con la consiguiente pérdida de los radicales octil, heptil, hexil, pentil, butil, propil y etil, respectivamente. En las Figuras II.17 y II.18 se muestran los cromatogramas de iones total (TIC) de SME 529 y LIX 84 junto con los cromatogramas reconstruidos de iones seleccionando los iones anteriormente mencionados.



**Figura II.17:** Cromatograma de iones total (TIC) y cromatogramas reconstruidos de iones ( $m/z$  164, 178, 192, 206, 220, 234 y 248) de SME 529 en la región donde eluyen los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima.



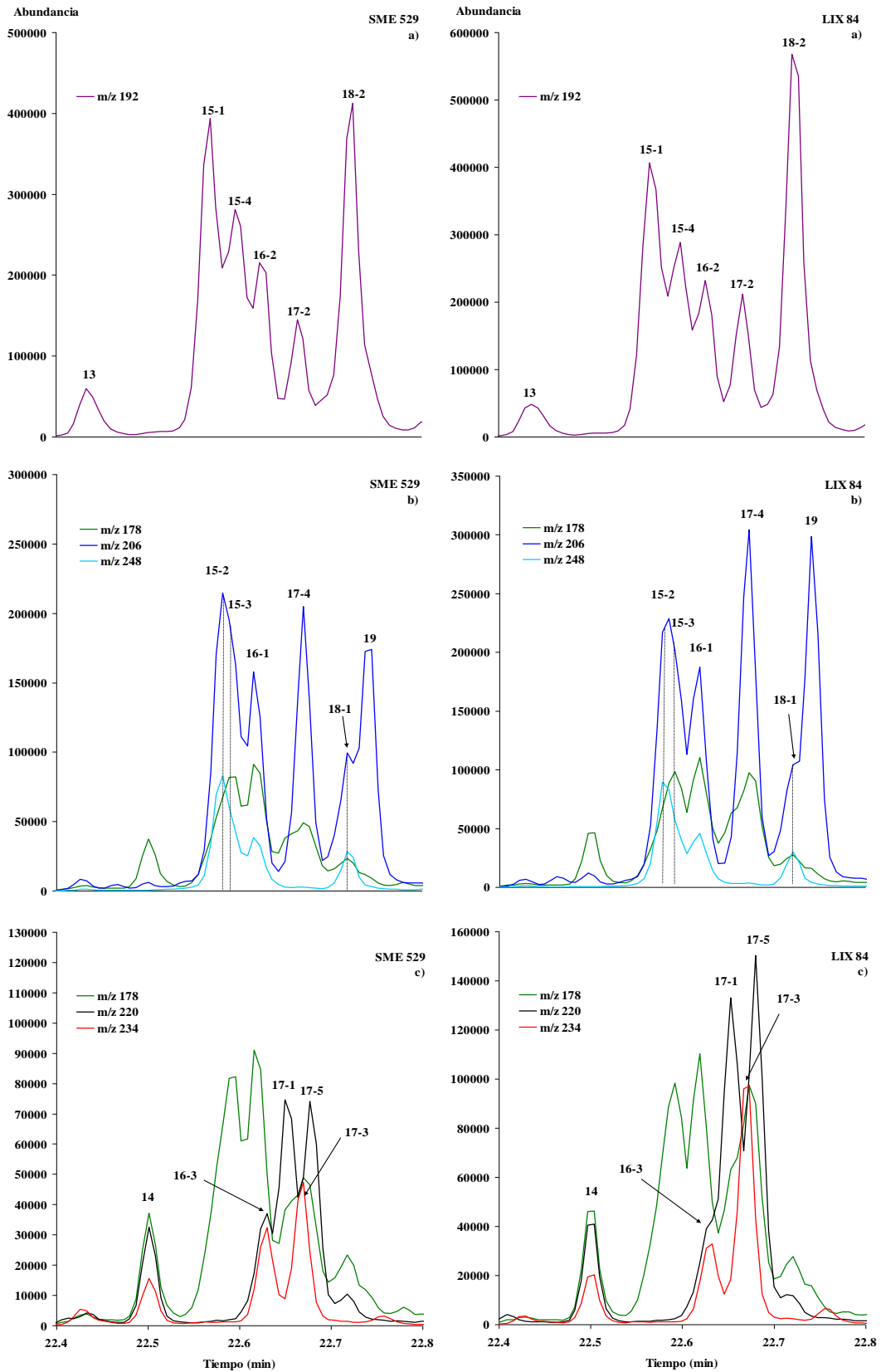
**Figura II.18:** Cromatograma de iones total (TIC) y cromatogramas reconstruidos de iones ( $m/z$  164, 178, 192, 206, 220, 234 y 248) de LIX 84 en la región donde eluyen los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima.

En los cromatogramas reconstruidos de iones se observan, como mínimo, 17 isómeros mayoritarios de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. Se aprecia que existen 4 picos en los que coeluyen varios isómeros. Los picos 15, 16, 17 y 18 contienen, respectivamente, 4, 3, 5 y 2 isómeros.

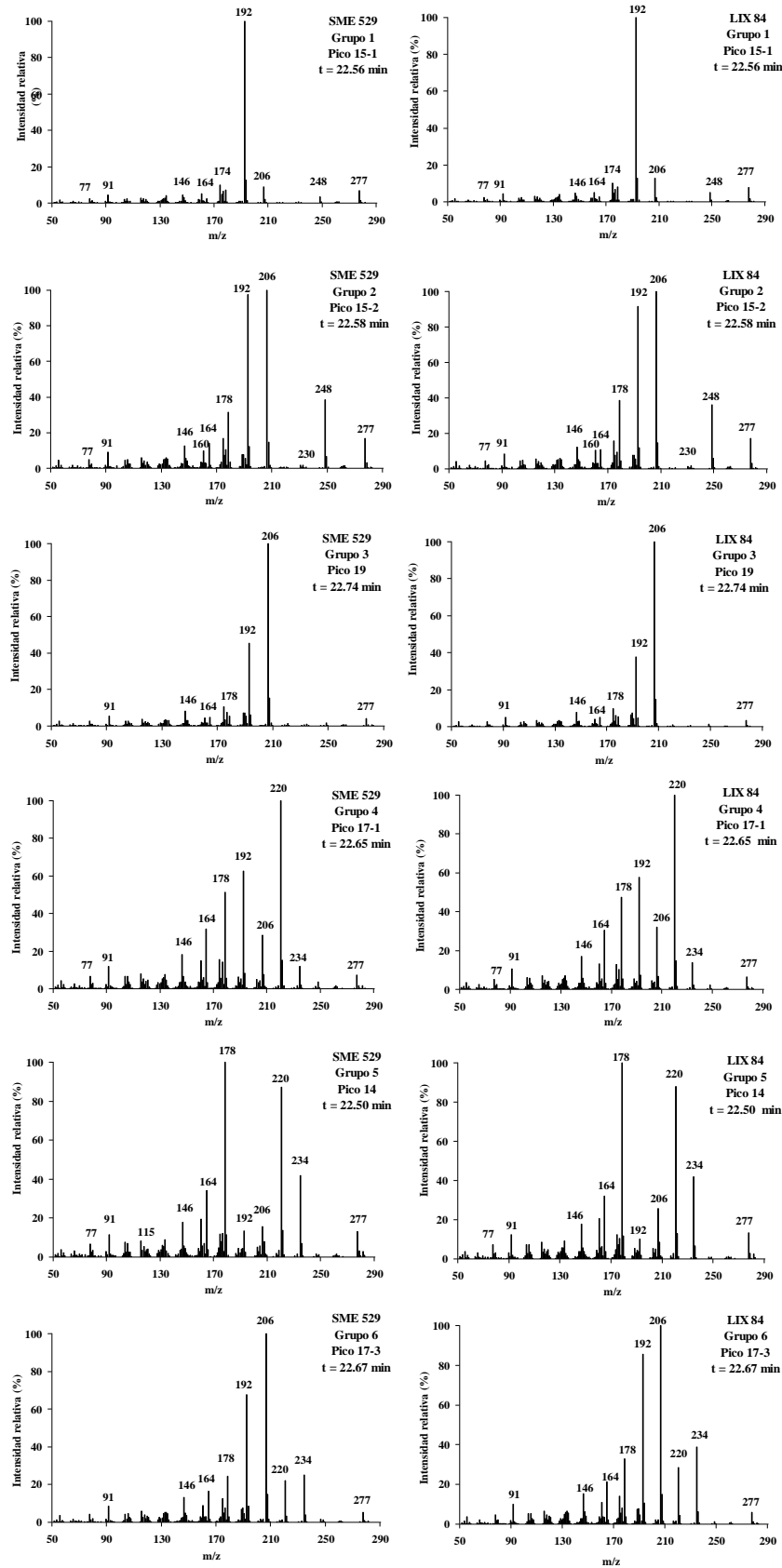
Tomando como referencia el estudio llevado a cabo con el compuesto comercial tNP (Acros), considerando tanto el pico base como determinados iones significativos y teniendo en cuenta la información obtenida de los cromatogramas reconstruidos de iones, se ha planteado la clasificación de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en los siguientes 6 grupos:

- Grupo 1: Isómeros con pico base a  $m/z$  192.
- Grupo 2: Isómeros con pico base a  $m/z$  206 y abundante ion a  $m/z$  248.
- Grupo 3: Isómeros con pico base a  $m/z$  206 y sin presencia del ion a  $m/z$  248.
- Grupo 4: Isómeros con pico base a  $m/z$  220, abundante ion a  $m/z$  178 y escasa presencia del ión a  $m/z$  234.
- Grupo 5: Isómeros con pico base a  $m/z$  178 y abundantes iones a  $m/z$  220 y 234.
- Grupo 6: Isómeros con pico a  $m/z$  234 intenso y escasa presencia del ión a  $m/z$  220.

La Figura II.19 recoge los cromatogramas reconstruidos de iones de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima para cada uno de los grupos de isómeros indicados considerando los iones con la relación masa/carga a 192; 178, 206 y 248; y 178, 220 y 234, mientras que la Figura II.20 muestra los espectros de masas de isómeros representativos de dichos grupos. La totalidad de espectros registrados se recopila en los Apéndices II.4 y II.5. Tanto en el caso de SME 529 como de LIX 84 el grupo de isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima de mayor abundancia corresponde al Grupo 1, seguido de los grupos 2, 3, 4, 5 y 6. En el caso de LIX 84 se observa un aumento en la abundancia de los isómeros de los Grupos 3, 4 y 5 con respecto a SME 529, al igual que sucedía con los isómeros de 4-NP.



**Figura II.19:** Cromatogramas reconstruidos de iones para los extractantes SME 529 y LIX 84 empleando los iones: a)  $m/z = 192$ ; b)  $m/z = 178, 206$  y  $248$  y c)  $m/z = 178, 220$  y  $234$ .



**Figura II.20:** Espectros de masas de isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima representativos de cada uno de los grupos indicados, para SME 529 y LIX 84.

Al comparar los cromatogramas reconstruidos de iones correspondientes a los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y de 4-NP, Figuras II.19 y II.14, se observa un patrón de elución similar para cada grupo de isómeros. Por otro lado, la mayoría de los iones registrados en los espectros de masas se debe, al igual que en el caso de 4-NP, a la escisión de fragmentos alquílicos en el carbono bencílico, además de observarse iones que pueden originarse por eliminación de agua.

### ➤ **Grupo 1**

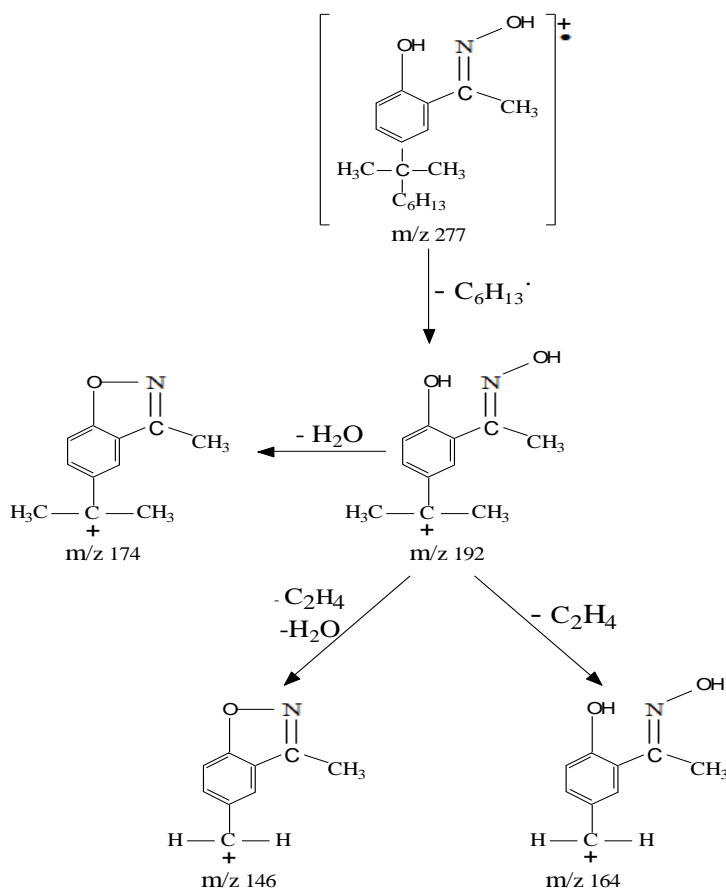
La Figura II.19a muestra los cromatogramas reconstruidos de iones de aquellos isómeros del componente activo pertenecientes al Grupo 1 (pico base a  $m/z$  192), observándose la presencia de al menos 6 isómeros (13, 15-1, 15-4, 16-2, 17-2 y 18-2). La Figura II.20 muestra el espectro de masas del pico 15-1, representativo de este grupo.

El pico base a  $m/z$  192 podría originarse por pérdida de un fragmento alquílico  $C_6H_{13}$  a partir del ión molecular y la ruptura de este radical, junto con la eliminación de agua, daría lugar al ión 174. El ión tropilio sustituido,  $m/z$  164, que aparece en todos los espectros, podría originarse a partir del ión a  $m/z$  192 por pérdida de  $C_2H_4$  y transposición de dos hidrógenos al núcleo aromático o al carbono bencílico. La abundancia del ión a  $m/z$  192, junto con la baja intensidad de los iones a una relación  $m/z$  más alta, parecen indicar que la estructura de estos isómeros es del tipo  $\alpha,\alpha$ -dimetil. El posible esquema de fragmentación se recoge en la Figura II.21.

Debido a la coelución existente y teniendo en cuenta que se observan 5 isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima pertenecientes al Grupo 1 en lugar de los 6 determinados en el caso de 4-NP para este Grupo, no es posible relacionar los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima con los de 4-NP.



GRUPO 1: 13, 15-1, 15-4, 16-2, 17-2, 18-2



**Figura II.21:** Esquema de fragmentación de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima que presentan el pico base a  $m/z$  192.

➤ **Grupos 2 y 3**

La Figura II.19b muestra los cromatogramas reconstruidos de iones de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima pertenecientes a los Grupos 2 (picos 15-2, 15-3, 16-1 y 18-1) y 3 (picos 17-4 y 19), mientras que la Figura II.20 muestra un espectro de masas representativo de cada uno de estos grupos.

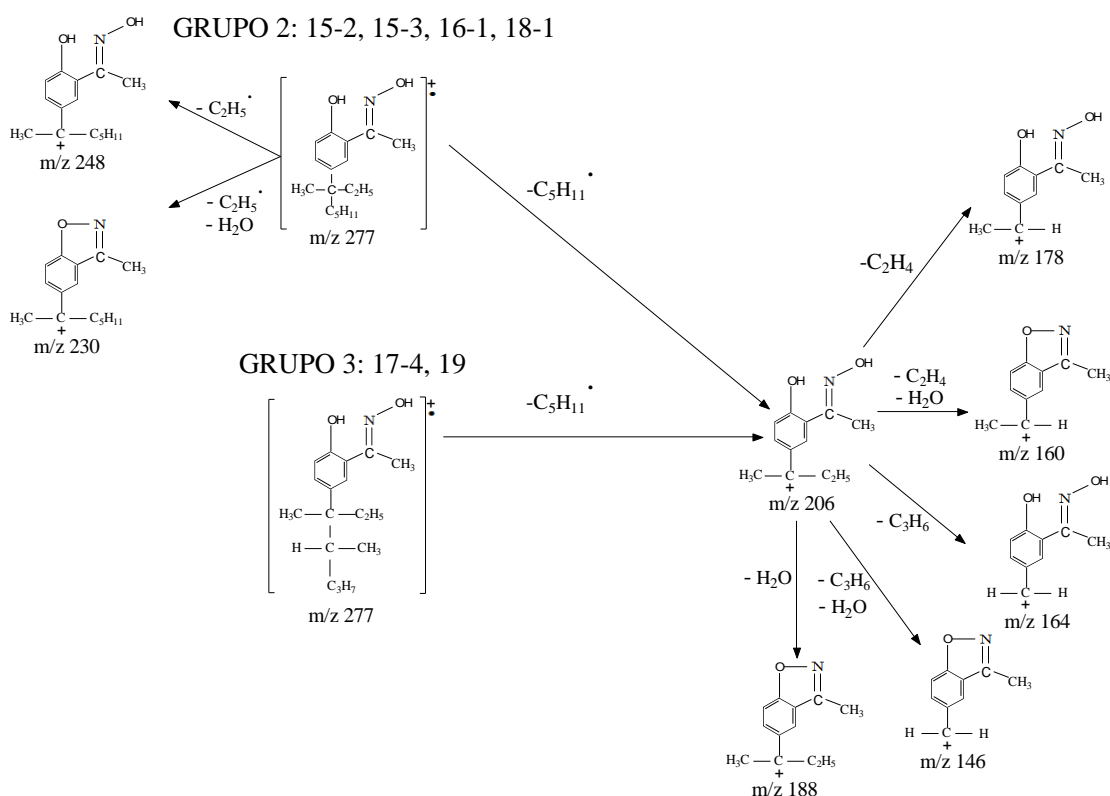
Los isómeros del Grupo 2 presentan el pico base a  $m/z$  206, correspondiente al ion  $[M - C_5H_{11}]^+$ , y alta abundancia del ion  $m/z$  248 debido a la pérdida de  $C_2H_5$  por parte del ion molecular, lo que indica configuración  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil. Los iones a  $m/z$  178 y 164 podrían originarse a partir del pico base por la pérdida de los fragmentos  $C_2H_4$  y  $C_3H_6$  respectivamente. Por otro lado, el abundante ion a  $m/z$  192 que se observa en el espectro de masas del isómero 15-2 correspondería a los isómeros 15-1 y 15-4 que coeluyen junto a él, como se puede apreciar en las Figuras II.17, II.18 y II.19. Los iones

a  $m/z$  230, 188, 160 y 146 se originarían por un proceso de escisión bencílica junto con la eliminación de agua, como se detalla en la Figura II.22.

Por otro lado, mediante el trazado de líneas discontinuas en la Figura II.19b se puede apreciar en el caso del isómero 18-1, la coincidencia de el máximo de los iones a  $m/z$  206  $[M - C_5H_{11}]^+$ ,  $m/z$  178  $[M - C_7H_{15}]^+$  y  $m/z$  248  $[M - C_2H_5]^+$ , lo que indica que los iones registrados corresponden únicamente a dicho isómero. Sin embargo, en el pico 15-2 se observa coelución ya que el máximo del ión a  $m/z$  178 está desplazado con respecto al máximo de los iones a  $m/z$  206 y  $m/z$  248, lo que sugiere la existencia de un segundo isómero en esa zona (isómero 15-3).

En base a lo expuesto y considerando tanto el orden de elución como los fragmentos observados, los isómeros 15-2, 15-3, 16-1 y 18-1 de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima podrían tener la misma cadena alquílica que los isómeros 3-2, 4-1, 5 y 11-1 de 4-NP.

Los isómeros del Grupo 3 (17-4 y 19) tienen como pico base el ion a  $m/z$  206, debido a  $[M - C_5H_{11}]^+$ , pero no presentan el ión a  $m/z$  248 de  $[M - C_2H_5]^+$ . Este tipo de fragmentación es igual a la observada en los dos isómeros del Grupo 3 presentes en tNP, para los que Katase et al. [08KO] proponen una estructura del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil con un carbono  $\beta$  secundario ( $\beta$ -metil). Una estructura de este tipo explicaría la abundancia del ion a  $m/z$  206 y la ausencia del ion a  $m/z$  248 observada en los isómeros 17-4 y 19 ya que se favorece la ruptura del grupo alquílico más largo en el punto de mayor ramificación que, en este caso, se corresponde con la ruptura entre los carbonos  $\alpha$  terciario y  $\beta$  secundario. La Figura II.22 muestra el posible esquema de fragmentación de estos isómeros. Teniendo en cuenta los fragmentos observados junto con el orden de elución y que al igual que en el caso de tNP se observan dos isómeros con esta estructura, los isómeros 17-4 y 19 de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima podrían tener la misma cadena alquílica que los isómeros 8 y 12 de 4-NP.



**Figura II.22:** Esquema de fragmentación de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima pertenecientes a los Grupos 2 y 3.

### ➤ Grupos 4, 5 y 6

La Figura II.19c muestra los cromatogramas reconstruidos de iones de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima pertenecientes a los Grupos 4, 5 y 6, que reúnen las siguientes características: isómeros con pico base a  $m/z$  220, abundante ión a  $m/z$  178 y escasa presencia del ión a  $m/z$  234 (Grupo 4), isómeros con pico a base  $m/z$  178 y alta presencia de los iones a  $m/z$  220 y  $m/z$  234 (Grupo 5) e isómeros con intenso ión a  $m/z$  234 (Grupo 6). Se observa la presencia de al menos 5 isómeros, perteneciendo dos de ellos (picos 17-1 y 17-5) al Grupo 4, otros dos al Grupo 5 (picos 14 y 16-3) y el isómero restante al Grupo 6 (pico 17-3). La Figura II.20 muestra un espectro de masas representativo de cada uno de estos grupos.

El pico base a  $m/z$  220 que presentan los isómeros del Grupo 4 podría ser debido al ión  $[M - C_4H_9]^+$ , lo cual sugiere la existencia de una configuración del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil, mientras que la presencia del abundante ion a  $m/z$  178  $[M - C_7H_{15}]^+$  junto con la ausencia del ión a  $m/z$  234 parece indicar que el carbono  $\alpha$  es terciario y el carbono  $\beta$

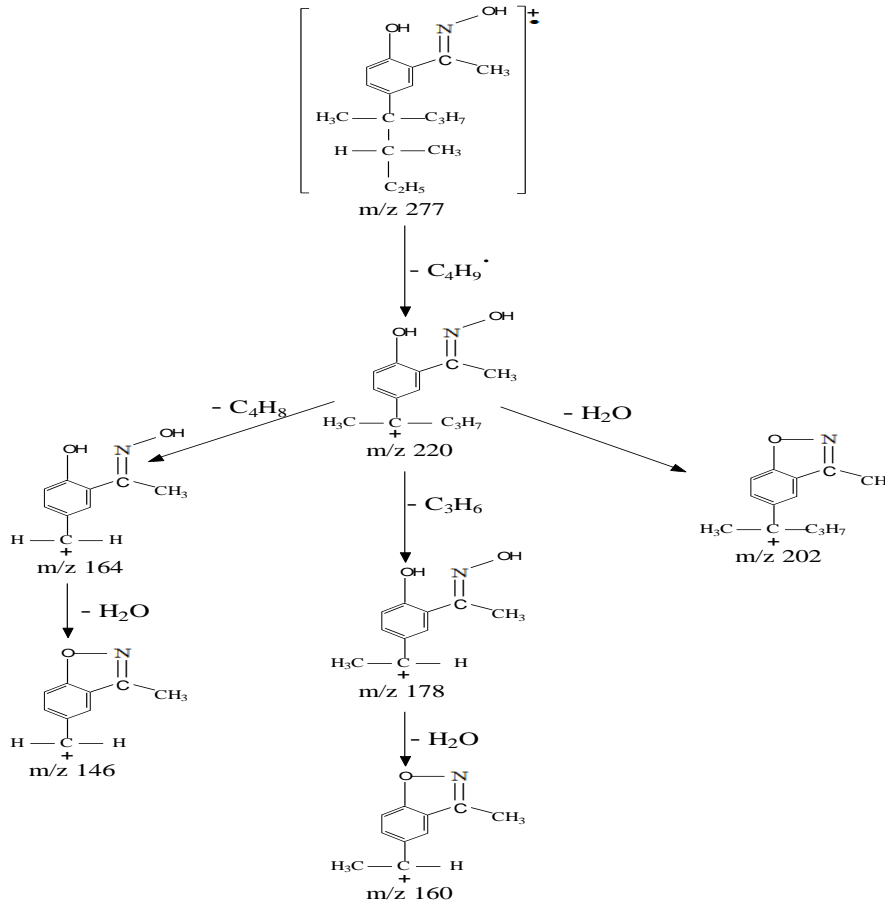
secundario. Este tipo de fragmentación es igual a la observada con los isómeros del Grupo 4 de tNP, para los que Katase et al. [08KO] proponen una estructura del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil con un carbono  $\beta$  secundario ( $\beta$ -metil). Una estructura de este tipo explicaría los fragmentos observados, ya que se ve favorecida la ruptura entre los carbonos  $\alpha$  terciario y  $\beta$  secundario. Teniendo en cuenta la fragmentación, el orden de elución y que se observa el mismo número de isómeros que en el caso de tNP, los isómeros 17-1 y 17-5 de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima podrían tener la misma cadena alquílica que los isómeros 7 y 9 de 4-NP. La Figura II.23 muestra el posible esquema de fragmentación de los isómeros del Grupo 4.

Los isómeros del Grupo 5 (picos 14, 16-3) presentan el pico base a  $m/z$  178, debido al ión  $[M - C_7H_{15}]^+$ , y sus espectros de masas muestran la presencia de abundantes iones a  $m/z$  234 y 220 debidos a  $[M - C_3H_7]^+$  y  $[M - C_4H_9]^+$ , respectivamente. La presencia y abundancia de estos iones indican una configuración del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ - $n$ -propil. La fragmentación observada para los isómeros 14 y 16-3, junto con el orden de elución, sugieren que la configuración de la cadena alquílica de estos isómeros podría corresponder a la de los isómeros 1 y 6-1 de 4-NP.

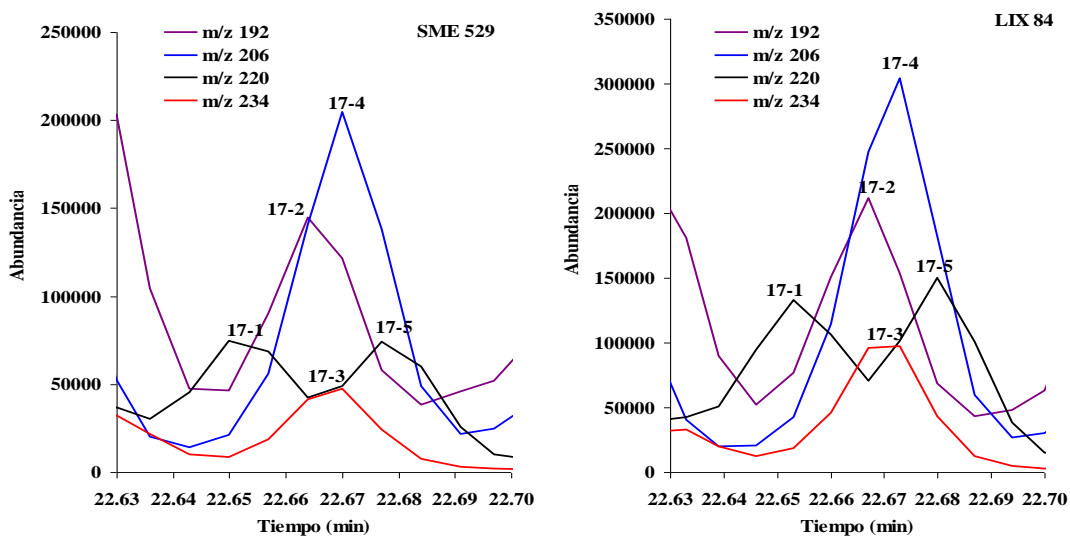
En el espectro de masas del isómero 17-3 (Grupo 6) se observan fragmentos de diferentes isómeros debido a que coeluye junto a los isómeros 17-1, 17-2, 17-4 y 17-5, como muestra la Figura II.24. La abundancia de los iones a  $m/z$  192,  $m/z$  206 y  $m/z$  220 se debería precisamente a la coelución indicada, ya que estos iones son los picos base de los isómeros 17-2, 17-4 y 17-1 y 17-5 respectivamente. El isómero 17-3 se caracteriza por presentar un pico intenso a  $m/z$  234, debido al ión  $[M - C_3H_7]^+$ , lo que podría indicar una configuración del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -isopropil, viéndose favorecida de este modo la ruptura del grupo isopropilo frente a la del butilo. La configuración de la cadena alquílica de este isómero podría corresponder a la del isómero 8\* de 4-NP.

La Figura II.25 muestra el posible esquema de fragmentación de los isómeros de los Grupos 5 y 6.

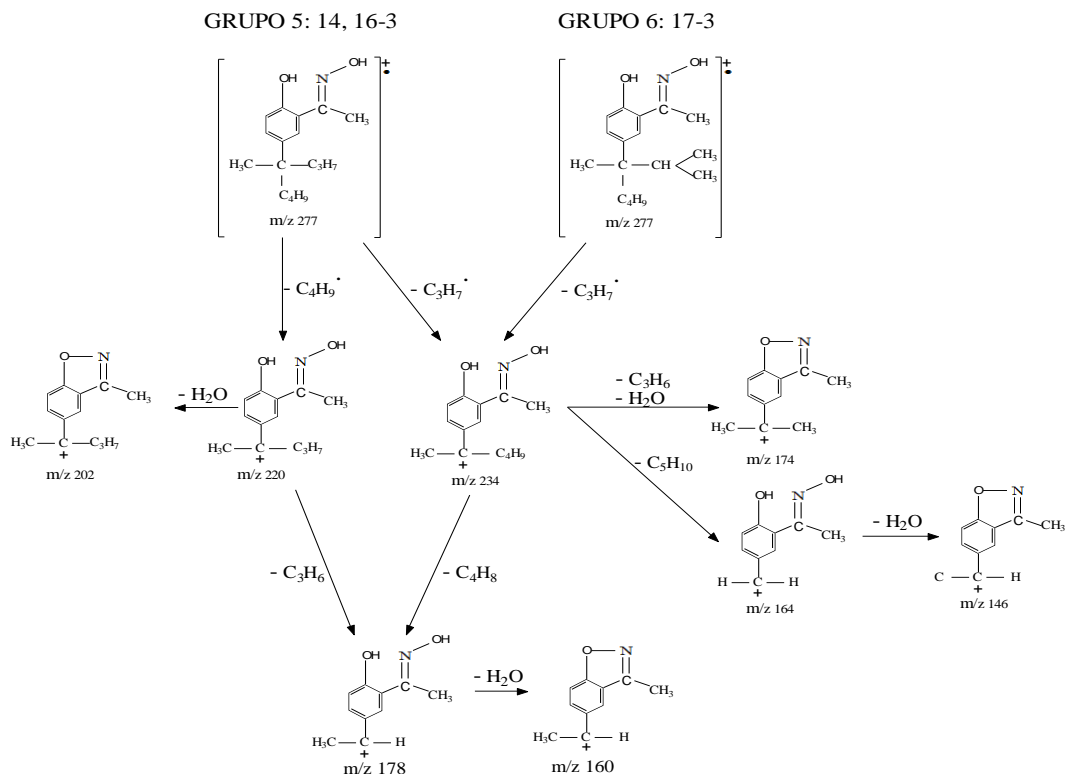
GRUPO 4: 17-1, 17-5



**Figura II.23:** Esquema de fragmentación de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima pertenecientes al Grupo 4.



**Figura II.24:** Cromatogramas reconstruidos de iones de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en la región entre 22.63 y 22.70 minutos empleando los iones  $m/z$  192,  $m/z$  206,  $m/z$  220 y  $m/z$  234.



**Figura II.25:** Esquema de fragmentación de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima pertenecientes a los Grupos 5 y 6.

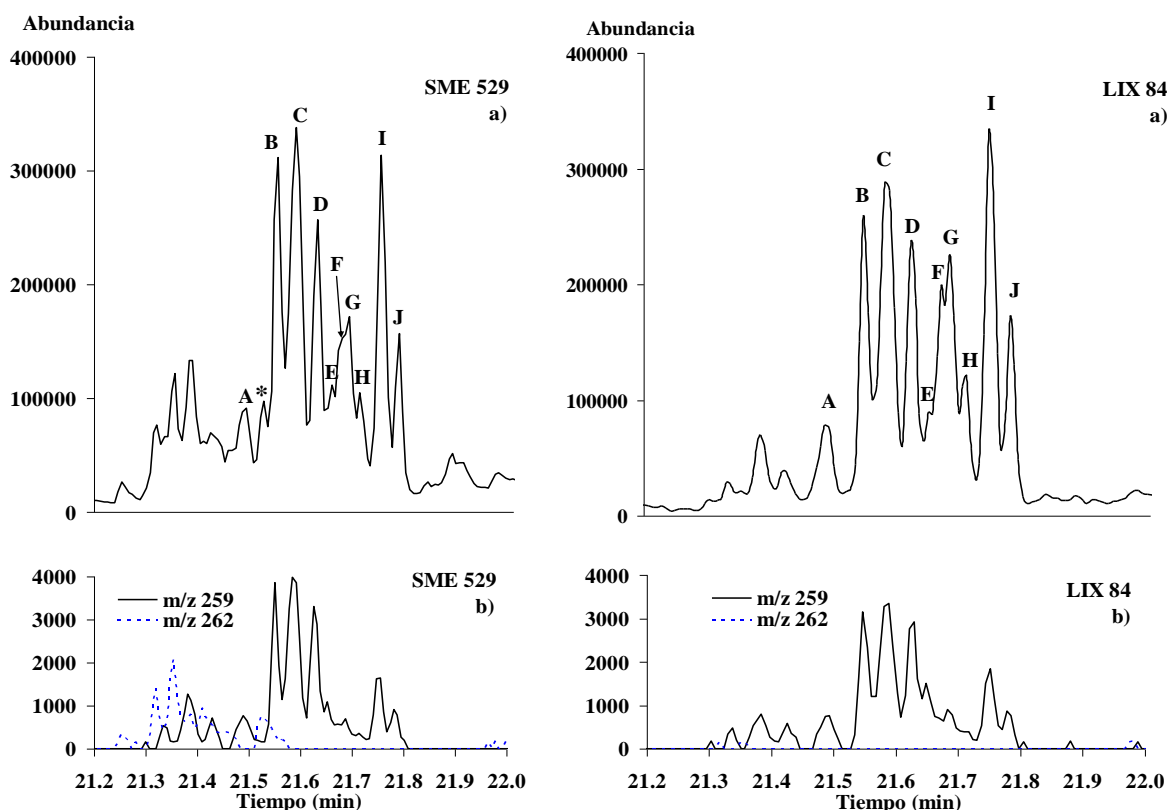
Mediante el empleo de cromatogramas reconstruidos de iones y del estudio de los fragmentos observados en los espectros de masas se ha logrado evidenciar la existencia de al menos 17 isómeros mayoritarios de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en los extractantes SME 529 y LIX 84. En la Tabla II.4 se indican las posibles estructuras de la cadena alquílica de estos isómeros en base a la sustitución del carbono  $\alpha$ . Por otro lado, en los espectros de masas (Apéndices II.4 y II.5) se ha puesto de manifiesto la elución de un isómero de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima junto con el isómero 18-1.

**Tabla II.4:** Estructura de la cadena alquílica en base a la sustitución del carbono  $\alpha$  en los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima.

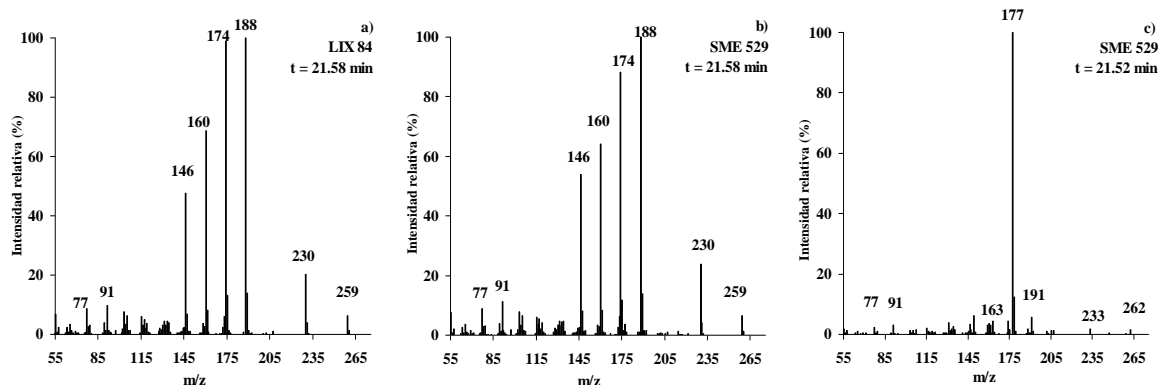
Grupo	Tipo de isómero	Picos (Figura II.19)
1	$\alpha,\alpha$ -dimetil	13, 15-1, 15-4, 16-2, 17-2, 18-2
2	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil	15-2, 15-3, 16-1, 18-1
3	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil- $\beta$ -metil	17-4, 19
4	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil- $\beta$ -metil	17-1, 17-5,
5	$\alpha$ -metil- $\alpha$ - <i>n</i> -propil	14, 16-3
6	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -isopropil	17-3

### II.2.4.3.2. Identificación de los productos de deshidratación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima

La Figura II.26a muestra los cromatogramas de SME 529 y LIX 84 en el intervalo 21.2 y 22.0 minutos. En el caso de SME 529 se observa una serie de picos que presentan la relación  $m/z$  más alta a 259 o a 262 mientras que en el caso de LIX 84 únicamente se observa la relación  $m/z$  259. La Figura II.26b muestra el cromatograma reconstruido de estos dos iones y en la Figura II.27 se recogen espectros de masas representativos. Los espectros muestran que los picos con la relación  $m/z$  262 podrían ser debidos a los isómeros de hidroxinonilacetofenona mientras que el resto de los picos corresponde a los isómeros del producto de deshidratación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, ya que la relación masa/carga más alta ( $m/z$  259) presenta una diferencia de 18 unidades de masa con respecto al ión molecular del componente activo. Por otro lado, en el cromatograma reconstruido de iones correspondiente a SME 529 se observa cómo entre 21.25 y 21.52 coeluyen los dos tipos de isómeros, mientras que a tiempos más altos sólo se observa la presencia de deshidratación.



**Figura II.26:** a) Cromatogramas de gases de SME 529 y LIX 84; b) Cromatogramas reconstruidos de iones empleando los iones a  $m/z$  259 y 262.



**Figura II.27:** a) y b) Espectros de masas representativos de los compuestos de deshidratación de oxima para LIX 84 y SME 529; c) Espectro de masas representativo de hidroxinonilacetofenona para SME 529.

La formación de compuestos cetónicos como consecuencia de la reacción de hidrólisis de  $\beta$ -hidroxioximas es un proceso lento que precisa de medios fuertemente ácidos [80WF, 00CH, 08WG, 09NV, 11PV, 11WH], por lo que cabe pensar que la presencia de hidroxinonilacetofenona deriva del propio proceso de síntesis de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima, en el que como producto intermedio se forma un compuesto cetónico que posteriormente es destilado para su conversión en el componente activo.

En cuanto a los productos de deshidratación formados por las altas temperaturas del sistema cromatográfico [07MO], varios autores [94OK, 95KO, 97OK, 98SS, 99KO, 00CH] han propuesto estructuras del tipo bencisoxazol y benzoxazol para los productos de deshidratación de hidroxioxima, considerando incluso la posible formación de derivados cianurados [00CH]. La estructura inicial más probable sería del tipo bencisoxazol, que al ser un producto inestable podría degradarse dando lugar a un compuesto del tipo benzoxazol.

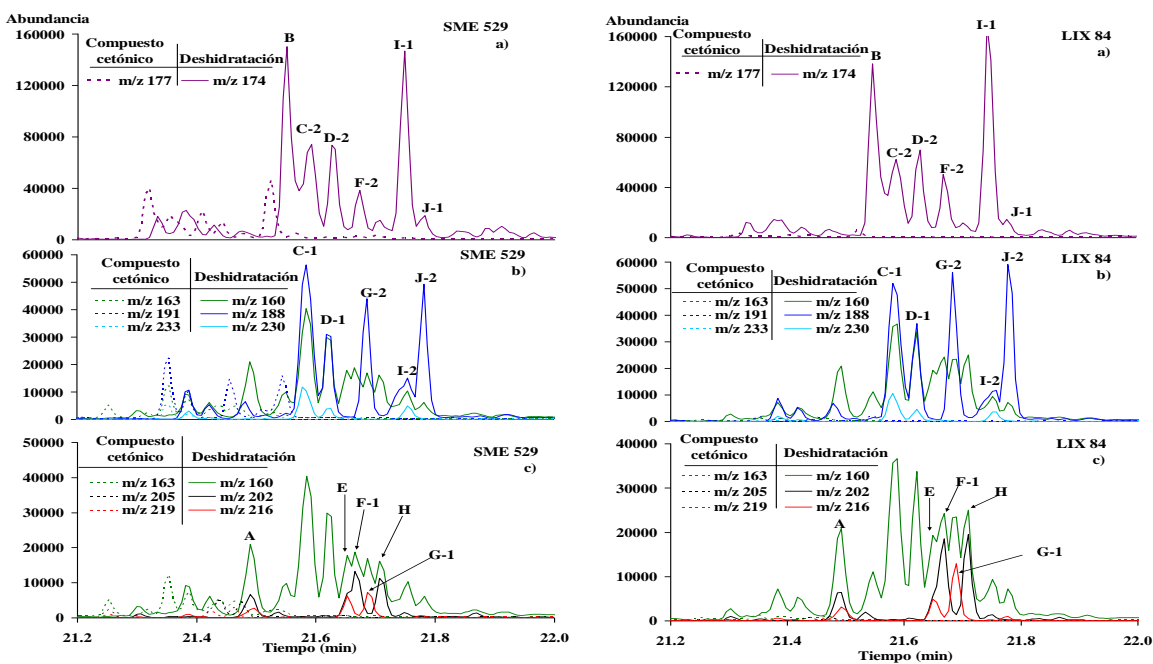
Los iones más abundantes presentes en los espectros de masas del compuesto de deshidratación corresponden a las relaciones masa carga 160, 174, 188, 202, 216 y 230 mientras que los iones correspondientes a hidroxinonilacetofenona se observan a m/z 163, 177, 191, 205, 219 y 233, los cuales se originan a partir del ión molecular por pérdida de radicales heptil, hexil, pentil, butil, propil y etil, respectivamente. Estos iones se diferencian en 15-18 unidades de masa con respecto a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima, lo que indica que el esquema de fragmentación es el mismo.



En base al estudio realizado para el componente activo, se ha tratado de clasificar los isómeros de los productos de deshidratación y de hidroxinonilacetofenona en los siguientes grupos, correspondiendo el ión de menor relación m/z de cada una de las parejas de iones indicadas a los productos de deshidratación.

- Grupo 1: Isómeros con pico base a m/z 174/177.
- Grupo 2: Isómeros con pico base a m/z 188/191 y abundante ión a m/z 230/233.
- Grupo 3: Isómeros con pico base a m/z 188/191 sin presencia del ión a m/z 230/233.
- Grupo 4: Isómeros con pico base a m/z 160/163, abundante ión a m/z 202/205 y escaso a m/z 216/219.
- Grupo 5: Isómeros con pico base a m/z 160/163 y abundantes iones a m/z 202/205 y a 216/219.
- Grupo 6: Isómeros con abundante ión a m/z 216/219.

En la Figura II.28 se muestran los cromatogramas reconstruidos de iones de SME 529 y LIX 84 para estos iones, asignando los picos correspondientes a los isómeros mayoritarios de los productos de deshidratación, indicando la posible estructura de la cadena alquílica de estos isómeros en la Tabla II.5.



**Figura II.28:** Cromatogramas reconstruidos de iones para SME 529 y LIX 84 empleando los iones: a) m/z 174, 177; b) m/z 160, 163, 188, 191, 230 y 233 y c) m/z 160, 163, 202, 205, 216 y 219.

**Tabla II.5:** Estructura de la cadena alquílica en base a la sustitución del carbono  $\alpha$  en los isómeros de los productos de deshidratación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima.

Grupo	Tipo de isómero	Picos (Figuras II.26 y II.28)
1	$\alpha,\alpha$ -dimetil	B, C-2, D-2, F-2, I-1, J-1
2	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil	C-1, D-1, I-2
3	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil- $\beta$ -metil	G-2, J-2
4	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil- $\beta$ -metil	F-1, H
5	$\alpha$ -metil- $\alpha$ - <i>n</i> -propil	A, E
6	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -isopropil	G-1

#### II.2.4.3.3. Estimación de la composición del componente activo.

Finalmente, a partir de los cromatogramas, se calcularon los porcentajes de los dos tipos de 2-hidroxi-5-alquilacetofenonaoxima presentes en el componente activo de SME 529 y LIX 84. Para el cálculo del porcentaje sobre el área total correspondiente a cada una de ellas, se tuvo en cuenta la presencia de los productos de deshidratación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, cuyas áreas fueron asignadas al mismo. Para ello, se sumaron las áreas de todos los picos correspondientes a un tipo de alquilacetofenonaoxima y se dividieron por la suma de las áreas de los dos tipos de alquilacetofenonaoximas. Para el cálculo del porcentaje de área correspondiente al isómero de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima que coeluye junto con isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima fue necesario llevar a cabo estimaciones. Los resultados obtenidos son: 95.9 % de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 4.1 % de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima en el caso de SME 529 y 97.4 % de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 2.6 % de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima en el caso de LIX 84.

## **II.2.5. Conclusiones**

El empleo de la técnica GC-MS ha permitido determinar la composición de los extractantes LIX 84 y SME 529, evidenciando junto al componente activo 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima la presencia de una gran cantidad de un disolvente hidrocarbonado constituido por parafinas y naftenos y de una cantidad significativa de 4-NP. Así mismo, fueron detectadas pequeñas cantidades de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima y de decilfenol en ambos extractantes, además de octilfenol e hidroxinonilacetofenona en el caso de SME 529.

En la Tabla II.6 se resume la composición de las muestras de extractantes objeto de estudio, SME 529 y LIX 84. Los compuestos de deshidratación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima no han sido considerados en esta tabla ya que no forman parte de la composición inicial de los extractantes, sino que parecen formarse debido a las altas temperaturas del sistema cromatográfico.

Por otra parte, con el objeto de facilitar la identificación de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, se consideró necesario identificar en primer lugar los isómeros de 4-NP presentes en LIX 84 y SME 529, ya que al emplearse dicho compuesto como reactivo de partida en la síntesis de las oximas es de esperar que los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima presenten cadenas alquílicas similares a las de 4-NP.

Dado que no se dispone de una muestra del reactivo empleado en la síntesis de dichos extractantes, se llevó a cabo el análisis GC-MS de una muestra comercial tNP (Acros) cuya composición aparece recogida en la Tabla II.7. Mediante la selección de picos base y de determinados iones significativos junto con el empleo de cromatogramas reconstruidos de iones, se determinó la presencia de al menos 17 isómeros mayoritarios de 4-NP y un isómero considerado minoritario que eluye en la zona *orto*. Los isómeros fueron clasificados en 6 grupos en función de la sustitución del carbono  $\alpha$ . En base a la comparación de espectros de masas, cromatogramas reconstruidos de iones y orden de elución de los isómeros con los trabajos realizados por diversos autores, se determinó, de un modo tentativo, la posible estructura de la

cadena alquílica de 17 de los 18 isómeros observados en la muestra comercial, como se indica en la Tabla II.8.

En base a estos resultados, se abordó el análisis GC-MS de los extractantes SME 529 y LIX 84 evidenciando que el compuesto 4-NP presente en ellos mostraba los mismos isómeros (Tabla II.8), pero en diferente proporción relativa, que el reactivo comercial tNP. Por otro lado, las diferencias de abundancia observadas entre los grupos de isómeros de 4-NP en SME 529 y LIX 84 indica que se han empleado para su síntesis distintas mezclas 4-NP.

Mediante el empleo de cromatogramas reconstruidos de los iones más abundantes, se determinó la existencia de al menos 17 isómeros mayoritarios de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima. Estos isómeros fueron clasificados en 6 grupos considerando el pico base y determinados iones significativos, lo que permitió determinar de un modo tentativo la estructura de la cadena alquílica en base a la sustitución del carbono  $\alpha$ . También se observó que los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima y de 4-NP mostraban los mismos tipos de fragmentación de la cadena alquílica, de lo cual se deduce que ambos tipos de isómeros presentan cadenas alquílicas similares.

Finalmente, en la Tabla II.9 se da la posible correspondencia de la cadena alquílica de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima pertenecientes a los Grupos 2, 3, 4, 5 y 6 con los isómeros de 4-NP. Dada la coelución existente en el caso de los isómeros del Grupo 1 y teniendo en cuenta que se observa un isómero menos que en el caso de 4-NP, únicamente se propone la posible estructura a nivel del carbono  $\alpha$  (Tabla II.4).

**Tabla II.6:** Composición de SME 529 y LIX 84.

	Tiempo de retención (min)	Compuesto	Nº de isómeros identificados*	Ión molecular
<b>SME 529</b>	11.19	Undecano		156
	13.60	Hexilciclohexano		168
	13.95	Dodecano		170
	14.54	Heptilciclohexano		182
	16.50	Tridecano		184
	18.30	Tetradecano		198
	20.07	octilfenol		206
	20.27	2-nonilfenol		220
	20.33	octilfenol		206
	20.35	4-nonilfenol	1	220
	20.42-20.49	2-nonilfenol		220
	20.54-20.87 <sup>a</sup>	4-nonilfenol	17	220
	20.96-21.20	decilfenol		234
	21.25 - 21.52	2-hidroxi-5-nonilacetofenona		262
22.43 - 22.74 <sup>b</sup>	2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima	17	277	
22.80-22.92	2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima		291	
<b>LIX 84</b>	11.19	Undecano		156
	13.60	Hexilciclohexano		168
	13.95	Dodecano		170
	14.54	Heptilciclohexano		182
	15.60	Tridecano		184
	18.30	Tetradecano		198
	20.35	4-nonilfenol	1	220
	20.38-20.50	2-nonilfenol		220
	20.54-20.87 <sup>a</sup>	4-nonilfenol	17	220
	20.96-21.20	decilfenol		234
	22.43 - 22.74 <sup>b</sup>	2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima	17	277
22.80-22.92	2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima		291	

\*Únicamente se indica el nº de isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 4-nonilfenol.

<sup>a</sup>Coelución a t = 20.82 y t = 20.85 minutos de decilfenol.

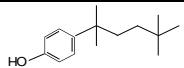
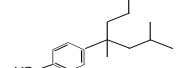
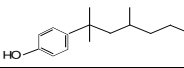
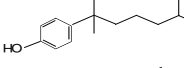
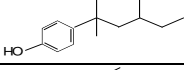
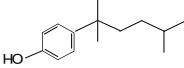
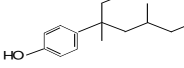
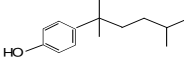
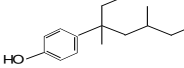
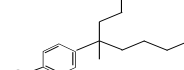
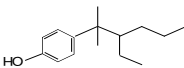
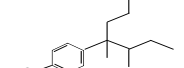
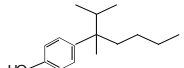
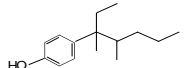
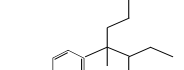
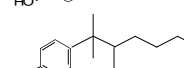
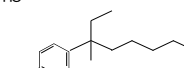
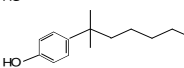
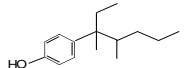
<sup>b</sup>Coelución a t = 22.71 minutos de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima.

**Tabla II.7:** Composición de tNP (Acros).

Tiempo de retención (min)	Compuesto	Nº de isómeros de 4-NP identificados	Ión molecular
20.00-20.29	2-nonilfenol		220
20.33	octilfenol		206
20.35	4-nonilfenol	1	220
20.40-20.50	2-nonilfenol		220
20.54-20.88 <sup>a</sup>	4-nonilfenol	17	220
20.96-21.20	decilfenol		234

<sup>a</sup>Coelución a t = 20.82 y t = 20.85 minutos de decilfenol.

**Tabla II.8:** Identificación tentativa de los isómeros 4-NP presentes en tNP (Acros), SME 529 y LIX 84. La asignación de las estructuras se ha basado en la información disponible en la literatura.

Pico <sup>1</sup> (Figs. II.3, II.14)	Pico <sup>1</sup> [08KO]	Grupo	Posible correspondencia con isómeros sintetizados <sup>2</sup>	Estructura
0	-	1	4-(2,5,5-Trimetilhexan-2-il)fenol (2552NP) <sup>3</sup>	
1	1	5	4-(2,4-Dimetilheptan-4-il)fenol (244NP) / 4-(1,3-dimetil-1-n-propilbutil)fenol	
2	2	1	4-(2,4-Dimetilheptan-2-il)fenol (242NP) / 4-(1,1,3-trimetil-1-hexil)fenol	
3*	3-1	1	4-(2,6-Dimetilheptan-2-il)fenol (262NP) / 4-(1,1,5-trimetilhexil)fenol	
	3-3	1	4-(4-Etil-2-metilhexan-2-il)fenol (4E22NP) / 4-(3-etil-1,1-dimetilpentil)fenol	
3-2	3-2	2	4-(3,6-Dimetilheptan-3-il)fenol (363NP) / 4-(1-etil-1,4-dimetilpentil)fenol	
4-1 <sup>a</sup>	4-1 <sup>a</sup>	2	4-(3,5-Dimetilheptan-3-il)fenol (353NP) / 4-(1-etil-1,3-dimetilpentil)fenol	
4-2	4-2	1	4-(2,5-Dimetilheptan-2-il)fenol (252NP) / 4-(1,1,4-trimetilhexil)fenol	
5 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	2	4-(3,5-Dimetilheptan-3-il)fenol (353NP) / 4-(1-etil-1,3-dimetilpentil)fenol	
6-1	6-1	5	4-(4-Metiloctan-4-il)fenol (44NP) / 4-(1-metil-1-n-propilpentil)fenol	
6-2	6-2	1	4-(3-Etil-2-metilhexan-2-il)fenol (3E22NP) / 4-(2-etil-1,1-dimetilpentil)fenol	
7 <sup>b</sup>	7 <sup>b</sup>	4	4-(3,4-Dimetilheptan-4-il)fenol (344NP) / 4-(1,2-dimetil-1-n-propilbutil)fenol	
8*	-	6	4-(1-isopropil-1-metilpentil)fenol (4-NP <sub>143</sub> ) <sup>3</sup>	
8 <sup>c</sup>	8 <sup>c</sup>	3	4-(3,4-Dimetilheptan-3-il)fenol (343NP) / 4-(1,2-dimetil-1-etilpentil)fenol	
9 <sup>b</sup>	9 <sup>b</sup>	4	4-(3,4-Dimetilheptan-4-il)fenol (344NP) / 4-(1,2-dimetil-1-n-propilbutil)fenol	
10	10	1	4-(2,3-Dimetilheptan-2-il)fenol (232NP) / 4-(1,1,2-trimetilhexil)fenol	
11-1	11-1	2	4-(3-Metiloctan-3-il)fenol (33NP) / 4-(1-etil-1-metilhexil)fenol	
11-2	11-2	1	4-(2-Metiloctan-2-il)fenol (22NP) / 4-(1,1-dimetilheptil)fenol	
12 <sup>c</sup>	12 <sup>c</sup>	3	4-(3,4-Dimetilheptan-3-il)fenol (343NP) / 4-(1,2-dimetil-1-etilpentil)fenol	

<sup>1</sup>Numeración de acuerdo a Katase et al. [08KO]. <sup>2</sup> Nombre y abreviatura IUPAC / Guenther et al. [06GK].

<sup>3</sup> Los isómeros 0 y 8\* se han nombrado de acuerdo a la bibliografía (isómero 0: nomenclatura IUPAC; isómero 8\*: nomenclatura de Guenther et al. [06HK] y Juelich [10BA]).

<sup>a,b,c</sup> Parejas de diastómeros (4-1/5; 7/9; 8/12).

**Tabla II.9:** Posible correspondencia de la cadena alquílica de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (Figura II.19) con los isómeros de 4-NP (Figuras II.3 y II.14).

Pico (Fig. II.19)	Pico (Figs. II.3, II.14)	Grupo	Tipo de isómero	Estructura tentativa de la cadena alquílica
14	1	5	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -n-propil	
15-2	3-2	2	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil	
15-3 <sup>a</sup>	4-1 <sup>a</sup>	2	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil	
16-1 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	2	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil	
16-3	6-1	5	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -n-propil	
17-1 <sup>b</sup>	7 <sup>b</sup>	4	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil- $\beta$ -metil	
17-3	8*	6	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -isopropil	
17-4 <sup>c</sup>	8 <sup>c</sup>	3	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil- $\beta$ -metil	
17-5 <sup>b</sup>	9 <sup>b</sup>	4	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil- $\beta$ -metil	
18-1	11-1	2	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil	
19 <sup>c</sup>	12 <sup>c</sup>	3	$\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil- $\beta$ -metil	

<sup>a,b,c</sup>Posibles parejas de diastómeros.





***Parte II: Aislamiento de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y caracterización del compuesto obtenido***



### II.3. AISLAMIENTO DE 2-HIDROXI-5-NONILACETOFENONAOXIMA Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO OBTENIDO

Con el objeto de disponer de un patrón de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, necesario para construir métodos de calibración que permitan su determinación en extractantes industriales, se ha llevado a cabo la purificación del extractante SME 529. La caracterización del compuesto obtenido, referenciado en este trabajo como HNAPO, se ha llevado a cabo mediante análisis elemental, técnicas cromatográficas y espectroscópicas, como se detalla a continuación.

#### II.3.1. Instrumentación y condiciones cromatográficas

##### GC-MS

Los cromatogramas de gases se registraron empleando un cromatógrafo Hewlett-Packard (HP) Series 6890A acoplado a un detector selectivo de masas HP5973 y equipado con un autosampler para inyectar automáticamente en la columna un volumen de 1  $\mu\text{L}$  en el modo split (relación 30:1). Como programa de control y procesado de datos se utilizó el programa HP-MS ChemStation.

La detección de los distintos iones se realizó en modo Scan en el intervalo  $m/z$  de 50 a 650. La temperatura de la fuente de iones y la del cuadrupolo fue de 200  $^{\circ}\text{C}$  y 100  $^{\circ}\text{C}$  respectivamente y la energía de ionización de 70 eV. Las condiciones cromatográficas se recopilan en la Tabla II.10.

**Tabla II.10:** Condiciones cromatográficas empleadas en GC-MS.

<b>Columna</b>	TRB-1 (30 m x 0.25 mm x 0.25 $\mu\text{m}$ ) rellena de 100 % dimetilpolisiloxano	<b>T detector</b>	300 $^{\circ}\text{C}$
<b>Gas</b>	He (42.03 kPa)	<b>T inyector</b>	280 $^{\circ}\text{C}$
<b>Rampa de calentamiento del horno</b>	50 $^{\circ}\text{C}$ -150 $^{\circ}\text{C}$ a 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 150 $^{\circ}\text{C}$ -170 $^{\circ}\text{C}$ a 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 170-300 $^{\circ}\text{C}$ a 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , (5 min)	<b>V inyección</b>	1 $\mu\text{L}$ , Split (30:1)
		<b>Modo inyección</b>	Automática

### **TLC**

El análisis se llevó a cabo con cromatofolios de silicagel (MERCK 60 F<sub>254</sub>) utilizando como revelador luz ultravioleta ( $\lambda = 254$  y  $360$  nm). Como fase móvil se empleó una mezcla de disolventes compuesta por 96 % de tolueno (Panreac, q.p.) y 4 % de acetato de etilo (Probus, q.p.).

### **Análisis elemental**

Para el análisis se empleó un analizador elemental EuroEA elemental Analyser, configurado para el análisis de C, H y N. El oxígeno se determinó por diferencia.

### **FTIR**

Los análisis de IR se realizaron con un equipo FT/IR-4100 Jasco tipo A con transformada de Fourier provisto de un módulo de ATR, lo que permitió el análisis directo de los compuestos en estudio.

### **<sup>1</sup>H-RMN / <sup>13</sup>C-RMN**

Para realizar los espectros de <sup>1</sup>H-RMN y de <sup>13</sup>C-RMN se utilizó un espectrómetro BRUKER AV500 equipado con una sonda inversa de banda ancha de 5 mm y gradientes en el eje Z, a 25 °C. El espectro <sup>1</sup>H-RMN se registró empleando tetrametilsilano (TMS) como referencia, mientras que en el espectro <sup>13</sup>C-RMN se usó la propia señal del disolvente deuterado como referencia.

### **Análisis mediante espectrometría de masas por inyección directa**

Para este tipo de análisis se empleó el equipo GC-MS-EI de Agilent modelo 6890N de alta resolución.

### **II.3.2. Reactivos y disoluciones**

#### **Proceso de purificación**

Para llevar a cabo el proceso de purificación fue necesario preparar disoluciones de diversos reactivos: NaOH 5 M (Probus, p.a.), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M (Probus, p.a.), NH<sub>3</sub> al 1 % (Merck, p.a.) y CuSO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O (Merck, p.a.). Como disolventes se emplearon éter de petróleo (Panreac, p.a.), cloroformo (Carlo Erba, p.a.) y etanol (Prolabo).

#### **GC-MS**

El análisis mediante GC-MS se llevó a cabo con disoluciones en *n*-hexano (Panreac, HPLC) de 1.5 mg/mL del compuesto purificado (HNAPO) derivatizado. Como agente derivatizante se empleó el reactivo N,O-bis(trimetilsilil)acetamida (Aldrich, GC), nombrado como BSA.

#### **TLC**

Se preparó una disolución del compuesto purificado (HNAPO) de 19.3 mg/mL en cloroformo (Carlo Erba, p.a.) para ser aplicada sobre las placas de capa fina. Para la preparación de la fase móvil se empleó tolueno (Panreac, q.p.) y acetato de etilo (Probus, q.p.).

#### **Análisis elemental / FTIR/<sup>1</sup>H-RMN / <sup>13</sup>C-RMN/ Análisis mediante espectrometría de masas por inyección directa**

El análisis elemental y el análisis FTIR se realizó con muestras del compuesto purificado (HNAPO) sin diluir, mientras que los espectros <sup>1</sup>H-RMN / <sup>13</sup>C-RMN se registraron a partir de muestras diluidas en CDCl<sub>3</sub> de este compuesto y la inyección directa se realizó a partir de una disolución en *n*-hexano.

### **II.3.3. Preparación del compuesto**

Para aislar 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima se ha procedido de acuerdo al método desarrollado por Preston et al. [77PW] para la purificación de LIX 65N, SME 529, P17 y P50, eliminando de forma secuencial el diluyente y nonilfenol, como se detalla a continuación.

#### *Eliminación del diluyente*

El proceso de purificación comenzó con la precipitación de la sal sódica de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima mediante la adición de NaOH 5 M sobre el extractante comercial, finalizando la adición de la disolución básica en el momento en el que se dejó de observar la formación de un sólido granuloso de color amarillo.

El sólido obtenido se sometió a una etapa de filtrado a vacío y posterior lavado con éter de petróleo. El proceso de lavado se mantuvo hasta obtener fracciones líquidas incoloras, las cuales eran inicialmente amarillas. Al sólido, una vez lavado, se adicionó una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M y éter de petróleo y se agitó hasta observar la formación de dos fases claramente diferenciadas, la acuosa incolora y la fase orgánica de color marrón. De acuerdo a los principios del método de purificación seguido es de esperar que en la fase acuosa se haya quedado retenido el diluyente. Tras separar ambas fases, se recogió la fase orgánica que contenía, supuestamente, el componente activo y nonilfenol, y se sometió a un proceso controlado de secado a 50 °C para evaporar el éter de petróleo.

#### *Extracción de nonilfenol*

El concentrado de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima obtenido en la etapa anterior se adicionó sobre una disolución concentrada de cobre (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), basificada previamente con NH<sub>3</sub>.

La reacción de formación del complejo se llevó a cabo aplicando agitación suave y calor. Con el tiempo, se observó la formación de un sólido de color verde atribuible al complejo de Cu<sup>2+</sup> con la oxima. Tras filtrar la disolución, el sólido recuperado se sometió a un proceso de lavado, empleando inicialmente una disolución de NH<sub>3</sub> al 1 %

y, seguidamente, una disolución caliente de H<sub>2</sub>O/etanol. El proceso de lavado permite, en principio, eliminar nonilfenol, obteniendo así el complejo de Cu/oxima libre de nonilfenol.

### Reextracción de Cu

El complejo obtenido se disolvió en cloroformo y se sometió a un proceso de reextracción con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M para liberar el componente activo en fase orgánica. Se aplicaron varias etapas de reextracción hasta lograr extraer la totalidad del Cu. El contenido en Cu de las disoluciones ácidas obtenidas en cada etapa de reextracción fue analizado mediante espectroscopía de absorción atómica, lo que permitió controlar el proceso de reextracción en todo momento. Finalmente, se eliminó la acidez de la disolución orgánica realizando lavados sucesivos con agua. El cloroformo y las trazas de agua se eliminaron empleando un rotavapor y una bomba de vacío.

Una vez finalizado el proceso de purificación descrito, el compuesto obtenido fue analizado mediante las técnicas siguientes con el fin de determinar su composición:

- Análisis elemental
- Espectrometría de masas: inyección directa
- Cromatografía en capa fina (TLC)
- Cromatografía de gases – Espectrometría de masas (GC – MS)
- Espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada por transformada de Fourier (FTIR-ATR)
- Resonancia magnética nuclear de protón (H-RMN) y de carbono (C-RMN)
- Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC – FID)

### II.3.4. Análisis elemental y espectrometría de masas por inyección directa

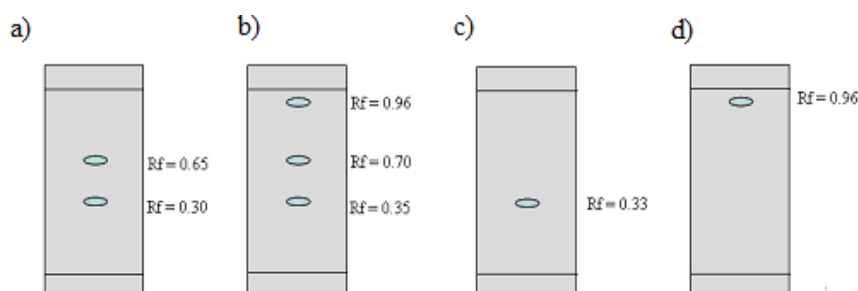
La Tabla II.11 muestra los resultados experimentales obtenidos del análisis elemental y de la espectrometría de masas (inyección directa) referentes al compuesto purificado (HNAPO) y se comparan con los valores teóricos correspondientes a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, observándose una adecuada correspondencia.

**Tabla II.11:** Contenido en C, H, N y O de HNAPO.

	Masa molar (g/mol)	% C	% H	%N	%O
<b>Experimental</b>	277.2	73.71	9.91	4.91	11.47
<b>Teórico para C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub></b>	277.4	73.61	9.81	5.05	11.53

### II.3.5. Análisis mediante TLC

La Figura II.29 muestra un esquema de las placas reveladas correspondientes a HNAPO, SME 529, tNP (Acros) y ShellSol D70.



**Figura II.29:** Placas de capa fina de los compuestos: a) HNAPO (19.3 mg/mL); b) SME 529 comercial (21.4 mg/mL); c) tNP (6.3 mg/mL) y d) ShellSol D70 (8.5 mg/mL).

En la placa del compuesto purificado (HNAPO) únicamente se observan dos manchas, una intensa a  $R_F = 0.65$  correspondiente a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y otra muy poco intensa a  $R_F = 0.30$  correspondiente a tNP, y no se detecta ninguna mancha debida al diluyente, lo que indica que éste ha sido eliminado durante el proceso de purificación.



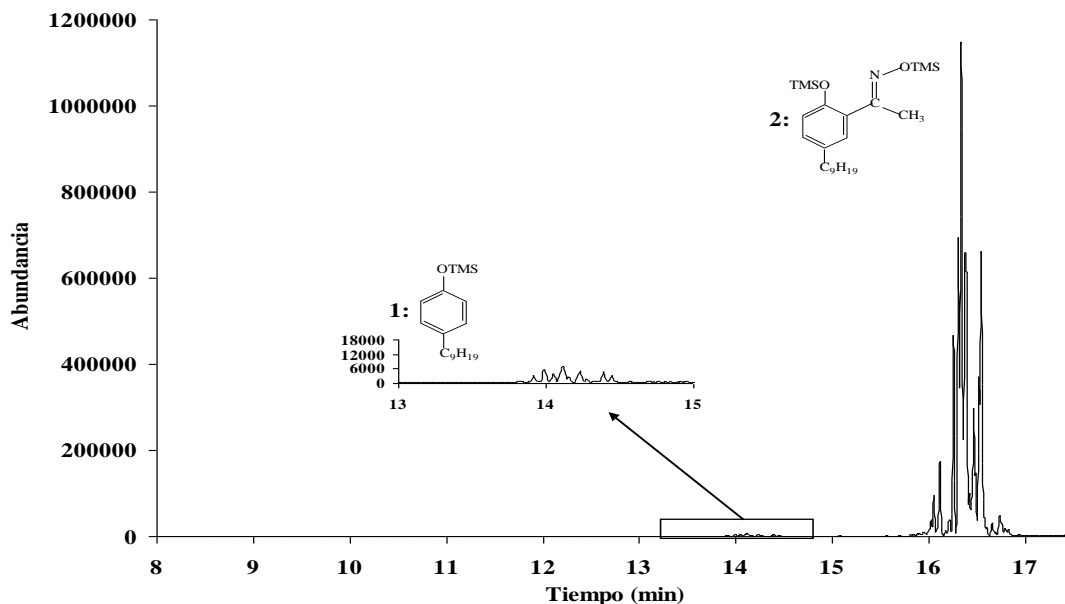
### **II.3.6. Análisis mediante GC-MS**

Los análisis realizados previamente revelaron que las altas temperaturas del sistema cromatográfico provocan la deshidratación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, por lo que se consideró analizar HNAPO empleando muestras derivatizadas con N,O-bis(trimetilsilil)acetamida (BSA), obteniendo de este modo su derivado trimetilsililado (TMS derivado). Las condiciones de derivatización empleadas se detallan en el Apartado II.4. del presente capítulo.

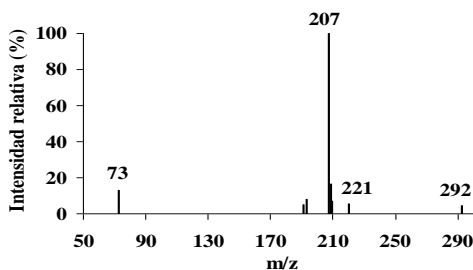
La Figura II.30 muestra el cromatograma de gases una disolución derivatizada de HNAPO. En él se observa un grupo de 11 picos intensos entre 16.05 y 16.54 minutos que presentan la relación  $m/z$  421, que corresponde al ión molecular de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima disililada, mientras que a tiempos más altos se observan picos poco intensos que contienen el ión a  $m/z$  435 que correspondería con el ión molecular de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima disililada.

Así mismo, entre 13.82 y 14.45 minutos se observa, con muy baja intensidad, el grupo de picos debidos a los isómeros de nonilfenol sililados ( $m/z$  292), lo que indica que el compuesto purificado contiene nonilfenol. En la Figura II.31 se recoge el espectro de masas representativo de nonilfenol.

Finalmente, el cromatograma de gases de la Figura II.30 no presenta ningún grupo de picos correspondientes al diluyente, lo que confirma su completa eliminación.



**Figura II.30:** Cromatograma de gases de una disolución derivatizada de HNAPO (1: TMS derivado de nonilfenol y 2: diTMS derivado de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima).

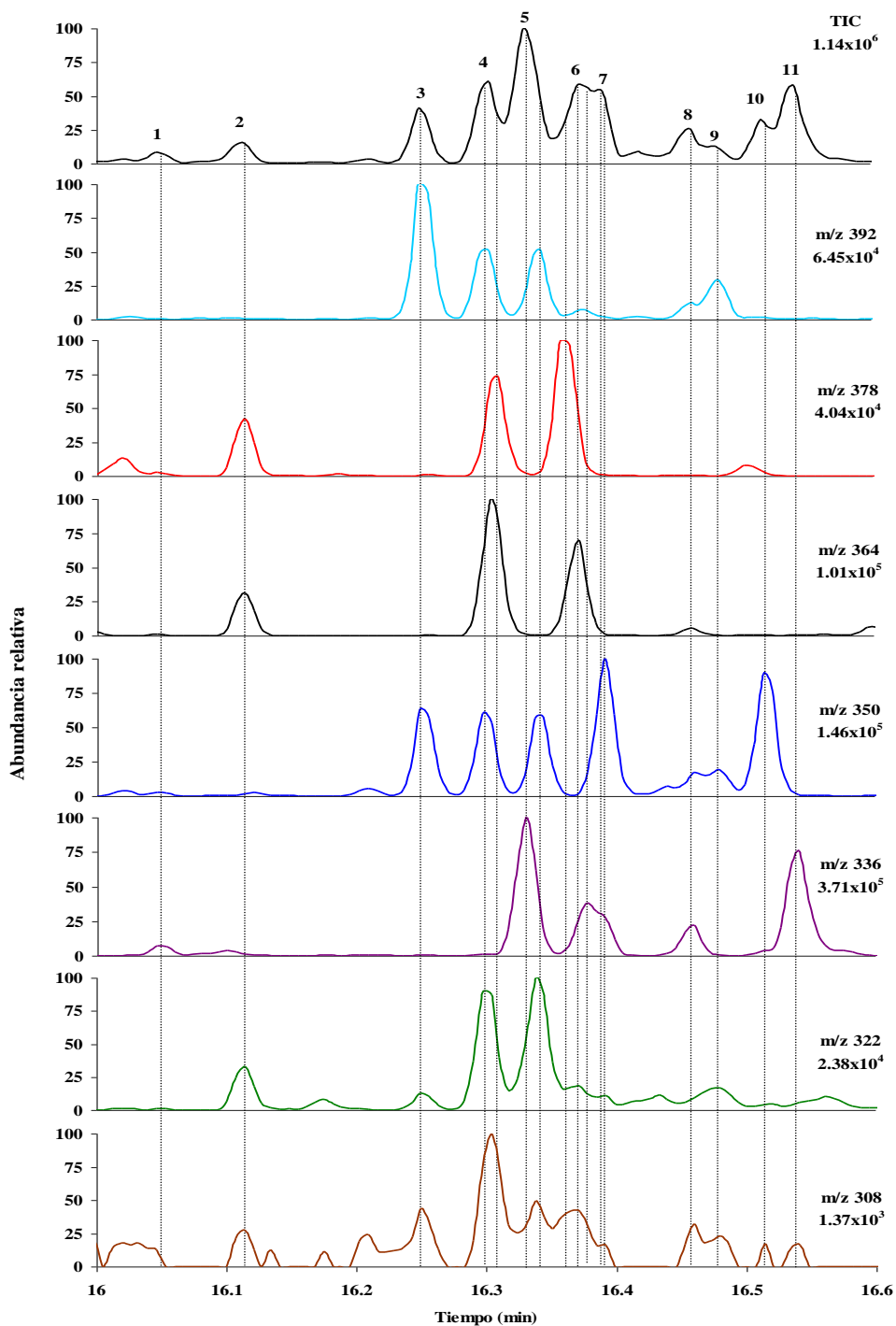


**Figura II.31:** Espectro de masas representativo de nonilfenol sililado.

Los espectros de masas de los isómeros de los derivados disililados de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (Apéndice II.6) muestran cómo los mecanismos de fragmentación de la cadena alquílica son similares a los observados para los compuestos sin derivatizar, diferenciándose en 144 unidades de masa. Los iones más abundantes presentan las relaciones  $m/z$  308, 322, 336, 350, 364, 378 y 392, que se originan a partir del ión molecular al fragmentarse la cadena alquílica por pérdida de los radicales octil, heptil, hexil, pentil, butil, propil y etil, respectivamente.

En la Figura II.32 se compara el cromatograma de iones total del derivado disililado del componente activo con los cromatogramas reconstruidos de iones correspondientes a los iones anteriormente mencionados. A pesar de la coelución

existente se puede observar la presencia de al menos 16 isómeros mayoritarios de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. La figura muestra que existen cuatro picos en los que coeluyen varios isómeros: los picos 4, 5 y 7 contienen dos isómeros cada uno y el pico 6 contiene tres.

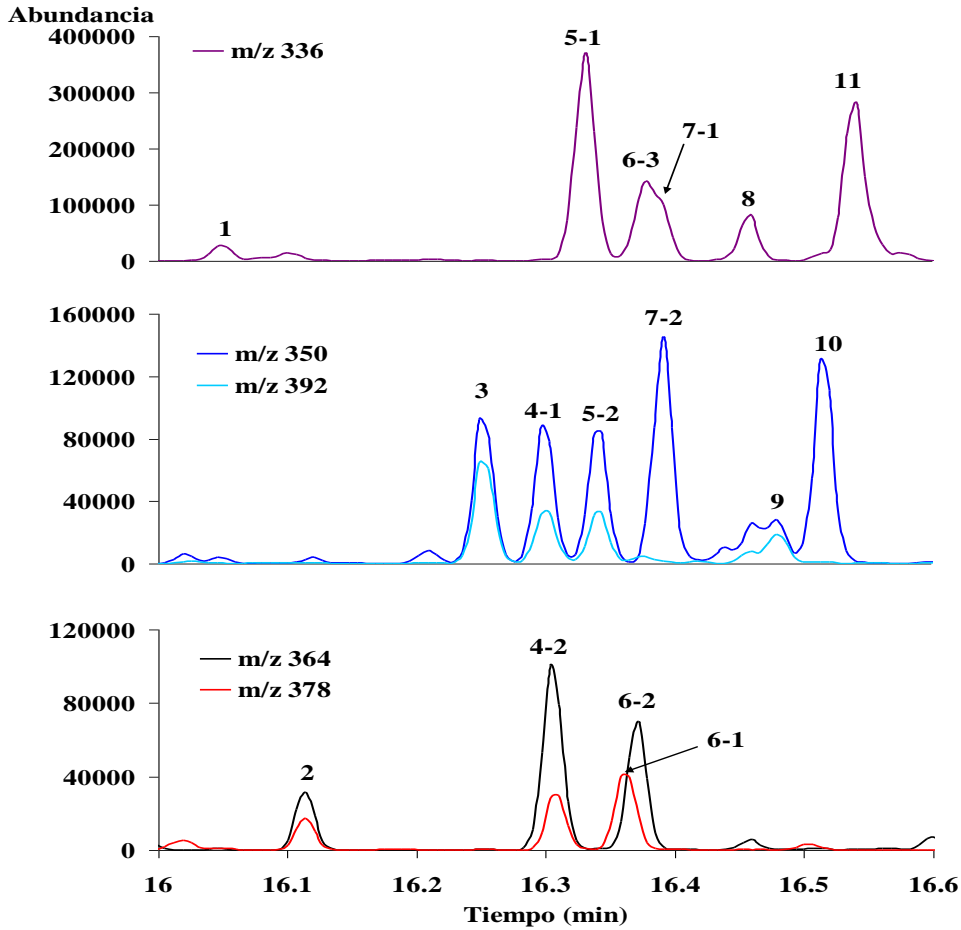


**Figura II.32:** Cromatograma de iones total (TIC) y cromatogramas reconstruidos de iones ( $m/z$  308, 322, 336, 350, 364, 378 y 392) de una disolución derivatizada de HNAPO en la región donde eluyen los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima disililada.

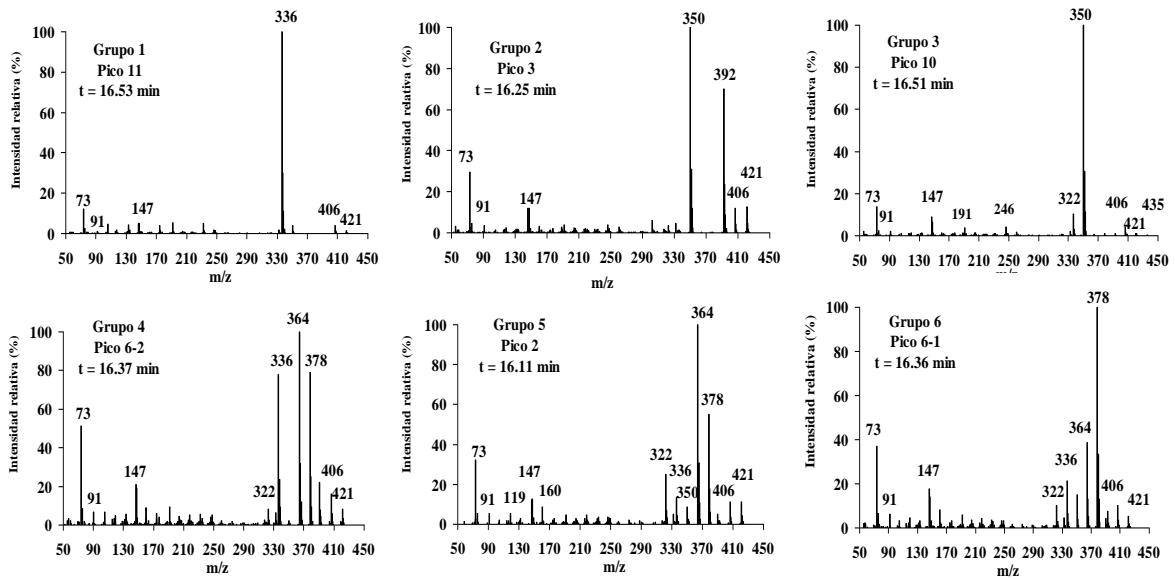
Teniendo en cuenta la información proporcionada por la Figura II.32, los isómeros se pueden clasificar en seis grupos en función de la ramificación de los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  de la cadena alquílica.

- Grupo 1: Isómeros con pico base a  $m/z$  336.
- Grupo 2: Isómeros con pico base a  $m/z$  350 y abundante ion a  $m/z$  392.
- Grupo 3: Isómeros con pico base a  $m/z$  350 y sin presencia del ion a  $m/z$  392.
- Grupo 4: Isómeros con pico base a  $m/z$  364.
- Grupo 5: Isómeros con pico base a  $m/z$  364 y abundante ion a  $m/z$  378.
- Grupo 6: Isómeros con pico base a  $m/z$  378 y escasa presencia del ión a  $m/z$  364.

Los diferentes isómeros fueron asignados a uno de los grupos de acuerdo a sus fragmentos. La Figura II.33 muestra los cromatogramas reconstruidos de iones correspondientes a cada uno de los grupos indicados, recogiendo la Figura II.34 espectros de masas de isómeros representativos de los mismos. Al comparar los cromatogramas reconstruidos de iones del compuesto derivatizado (Figura II.33) y no derivatizado (Figura II.19), se observa que la derivatización afecta al orden de elución de los isómeros.



**Figura II.33:** Cromatogramas reconstruidos de iones de HNAPO derivatizado, empleando los iones: a)  $m/z = 336$ ; b)  $m/z = 350$  y  $392$  y c)  $364$  y  $378$ .



**Figura II.34:** Espectros de masas de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima disililados representativos de los diferentes grupos de clasificación indicados.

Los isómeros del Grupo 1 (picos 1, 5-1, 6-3, 7-1, 8 y 11) presentan pico base a  $m/z$  336 debido al ión  $[M - C_6H_{13}]^+$  y ningún otro fragmento significativo, lo que indica que la configuración de la cadena alquílica de estos isómeros es  $\alpha,\alpha$ -dimetil.

Los isómeros del Grupo 2 (picos 3, 4-1, 5-2 y 9) presentan pico base a  $m/z$  350, que corresponde al ión  $[M - C_5H_{11}]^+$ , junto con un pico intenso a  $m/z$  392 ( $[M - C_2H_5]^+$ ). Además, se observa la presencia de un pico a  $m/z$  322 (Apéndice II.6), correspondiente al ión  $[M - C_7H_{15}]^+$ , cuya abundancia es significativa en los isómeros 4-1 y 5-2. Todos estos fragmentos indican una configuración  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil.

Los isómeros del Grupo 3 (picos 7-2 y 10) presentan pico base a  $m/z$  350 ( $[M - C_5H_{11}]^+$ ) además de un pico a  $m/z$  322 ( $[M - C_7H_{15}]^+$ ) de pequeña intensidad. Este tipo de fragmentación es igual a la observada en los dos isómeros del Grupo 3 de 4-NP, para los que se ha propuesto una configuración del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -etil- $\beta$ -metil.

El espectro de masas del isómero del Grupo 4 (pico 6-2) muestra la coelución existente en esa zona. Este isómero, como se puede ver en los cromatogramas reconstruidos de iones de las Figuras II.32 y II.33, coeluye con los isómeros 6-1 y 6-3 que presentan pico base a  $m/z$  378 y 336, respectivamente. A pesar de la coelución, se puede observar que el isómero 6-2 se caracteriza por presentar pico base a  $m/z$  364, debido al ión  $[M - C_4H_9]^+$ , y pequeña abundancia del ión  $m/z$  322 ( $[M - C_7H_{15}]^+$ ), lo que parece indicar una configuración  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -propil- $\beta$ -metil.

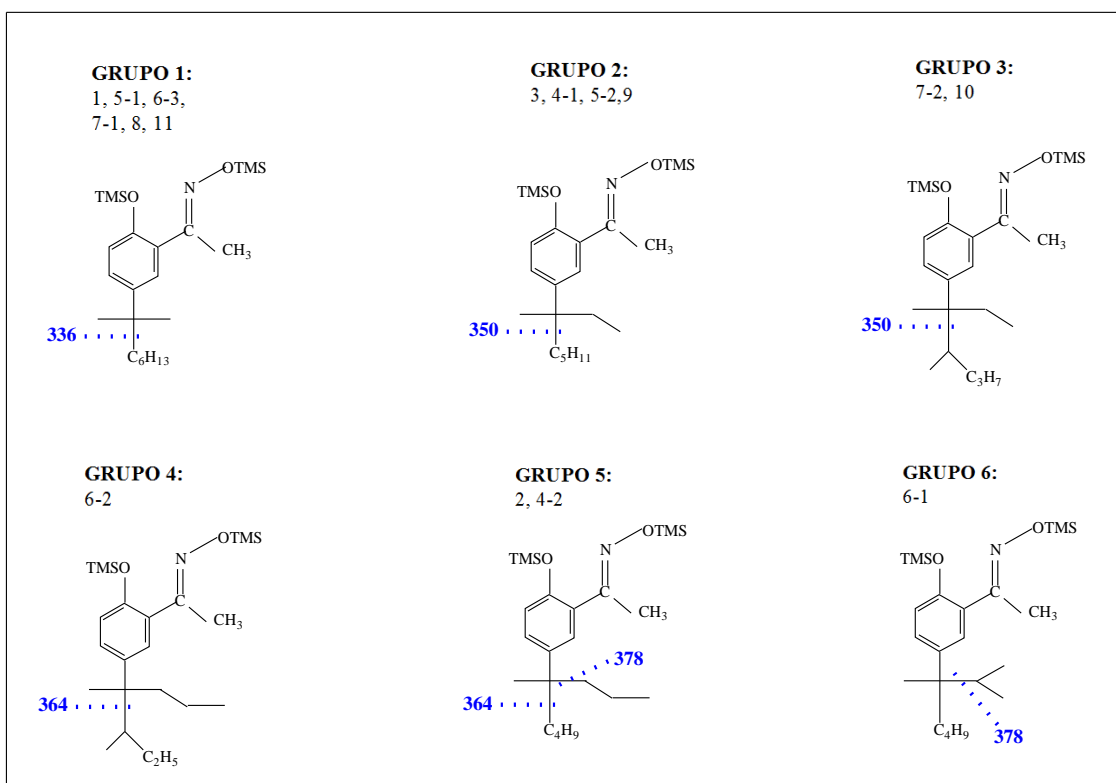
Los isómeros del Grupo 5 (picos 2 y 4-2) presentan pico base a  $m/z$  364, correspondiente al ión  $[M - C_4H_9]^+$ , junto con un pico intenso a  $m/z$  378, debido al ión  $[M - C_3H_7]^+$ , además de un pico a  $m/z$  322 ( $[M - C_7H_{15}]^+$ ) lo que sugiere una configuración de la cadena alquílica del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -*n*-propil.

En el espectro de masas del isómero del Grupo 6 (pico 6-1) se observan fragmentos de distintos isómeros debidos a que coeluye con los isómeros 6-2 y 6-3 que presentan pico base a  $m/z$  364 y 336, respectivamente. El isómero 6-1 se caracteriza por presentar pico base a  $m/z$  378, debido al ión  $[M - C_3H_7]^+$ , y escasa presencia del ión  $m/z$  364 ( $[M - C_4H_9]^+$ ), como se puede ver en los cromatogramas reconstruidos de iones de

la Figura II.33, lo que sugiere una configuración de la cadena alquílica del tipo  $\alpha$ -metil- $\alpha$ -isopropil.

Los espectros de masas presentan, además de los picos base e iones significativos indicados previamente, los fragmentos a  $m/z$  406,  $m/z$  147 y  $m/z$  73 característicos de los derivados disililados y que corresponden a los iones  $[M-CH_3]^+$ ,  $[(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2]^+$  y  $[(CH_3)_3Si]^+$ , respectivamente. Por otra parte, no se detecta la presencia de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima sin derivatizar, ni tampoco la de sus productos de deshidratación ni del derivado monosililado, lo que indica que el proceso de derivatización ha sido efectivo.

En la Figura II.35 se indican los isómeros mayoritarios identificados de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima derivatizada teniendo en cuenta la sustitución del carbono  $\alpha$ . En el Apéndice II.6 se recogen los espectros de masas correspondientes a cada pico.



**Figura II.35:** Estructura de la cadena alquílica de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima disililada basada en la sustitución del carbono  $\alpha$ .

Finalmente, mediante la integración de las áreas de los dos grupos de picos correspondientes a los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y de nonilfenol y considerando factores de respuesta iguales a la unidad en los cromatogramas de iones total (TIC) del compuesto purificado (HNAPO) se ha estimado su concentración: 98.6 – 98.9 % de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 1.1 – 1.4 % de nonilfenol.

Por otra parte, la integración por separado de los dos tipos de alquilacetofenonaoxima ha permitido estimar la relación en concentración existente entre ellas, obteniendo que la cantidad de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima es 23.1 veces superior a la de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima.



### **II.3.7. Análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

En las Figuras II.36 y II.37 se muestran los espectros IR registrados para el compuesto purificado (HNAPO) y para el extractante SME 529. Además, se ha considerado oportuno llevar a cabo el análisis de los compuestos comerciales tNP y ShellSol D70 ya que sus espectros IR (Figuras II.38 y II.39) pueden ayudar a la interpretación de los espectros de SME 529 y del compuesto purificado (HNAPO).

Al comparar el espectro de HNAPO con el de SME 529 se observa un cambio en la intensidad relativa de las bandas registradas entre 2854 y 3369  $\text{cm}^{-1}$  y de las bandas de la huella dactilar, lo que indica que ambos compuestos difieren en su composición.

En el espectro de SME 529 se reconoce fácilmente la huella del diluyente por la presencia e intensidad relativa de las bandas a 2854, 2871, 2926 y 2958  $\text{cm}^{-1}$ , que se asemejan a las bandas presentes en el espectro de ShellSol D70 (Figura II.39). Estas bandas se deben tanto a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los enlaces C-H de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  del sustituyente alquílico del anillo aromático como de los hidrocarburos que componen el diluyente.

Sin embargo, en el espectro de HNAPO únicamente se registran tres bandas a 2872, 2928 y 2957  $\text{cm}^{-1}$  cuya forma e intensidad relativa se asemeja a la de las bandas presentes en el espectro de tNP. Este hecho junto con la menor intensidad relativa de la banda a 1456  $\text{cm}^{-1}$  (1463  $\text{cm}^{-1}$  en SME 529), también debida a las vibraciones de deformación de los enlaces C-H, y la ausencia de la banda a 2854  $\text{cm}^{-1}$ , debida únicamente a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces C-H del diluyente, indica que HNAPO no contiene diluyente.

Por otro lado, en el espectro de SME 529 se observa la presencia de una banda a 1512  $\text{cm}^{-1}$  debida a las vibraciones de tensión de los enlaces C=C del anillo fenólico, banda de gran intensidad relativa en el espectro de tNP. Sin embargo, esta banda no aparece en el espectro de HNAPO, lo que parece evidenciar que el proceso de purificación aplicado ha eliminado la práctica totalidad del nonilfenol contenido en el compuesto comercial.

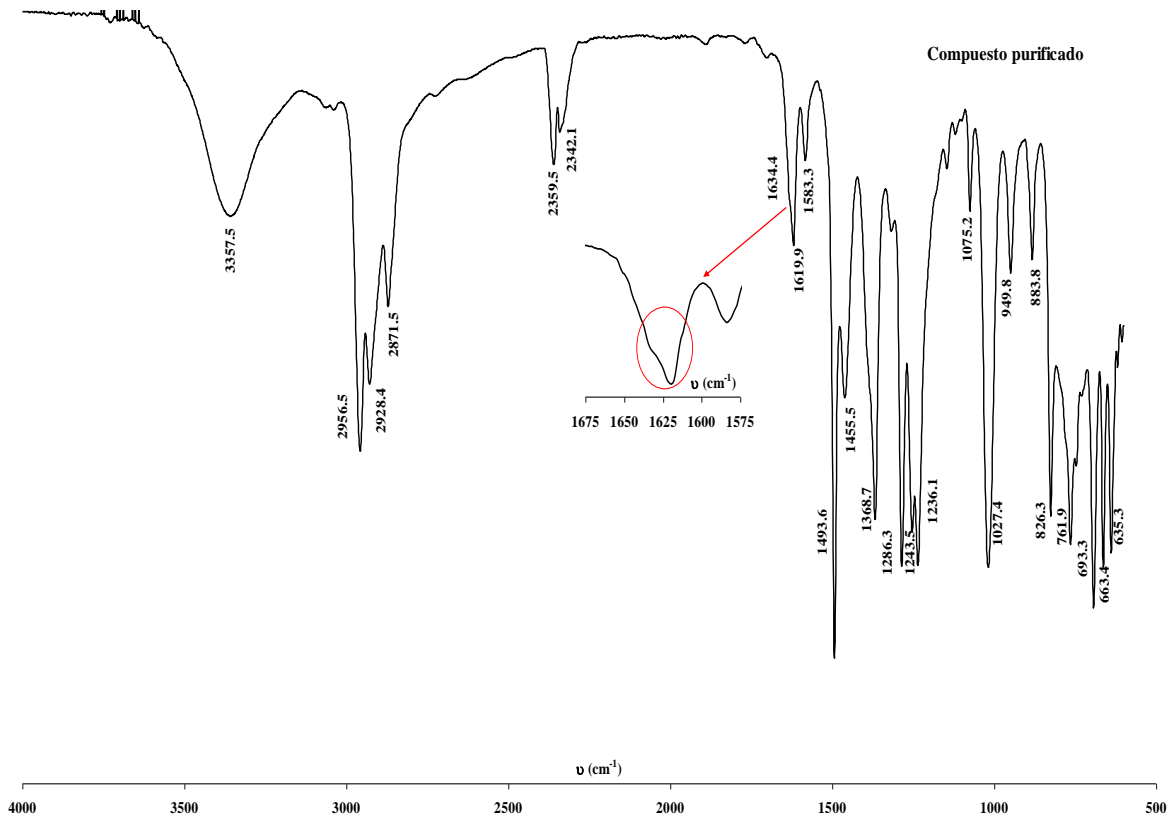


Figura II.36: Espectro IR de HNAPO.

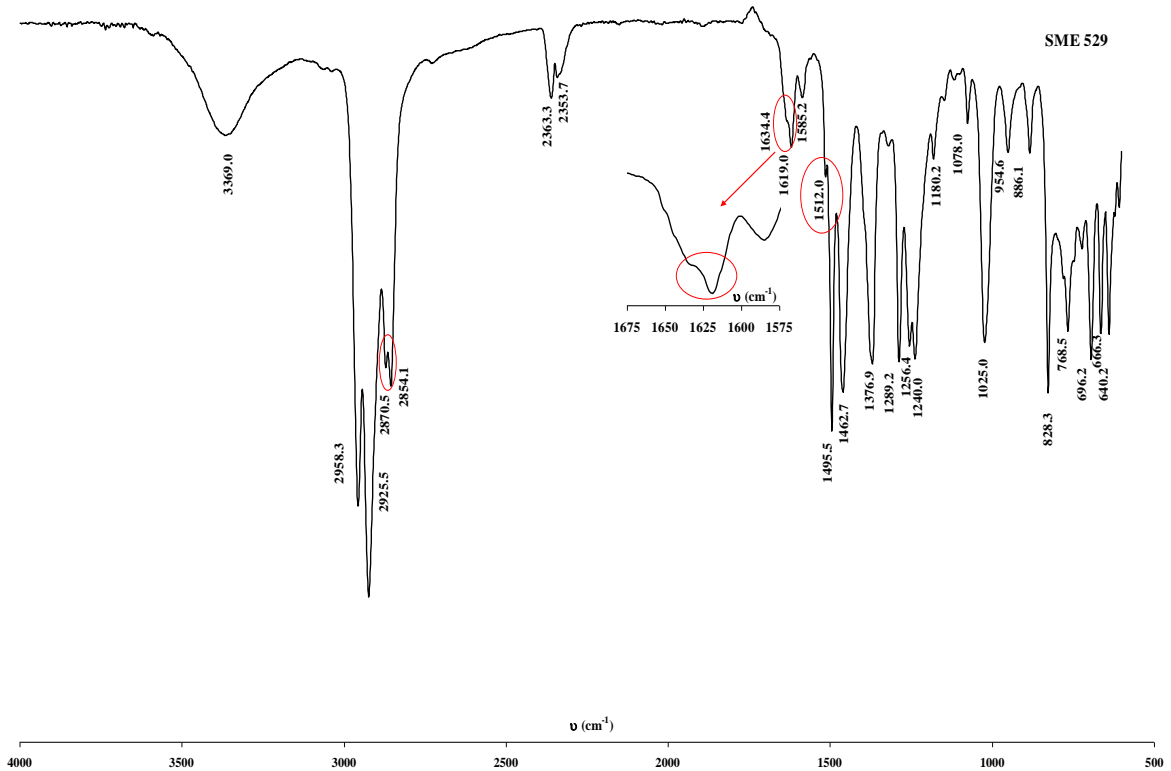
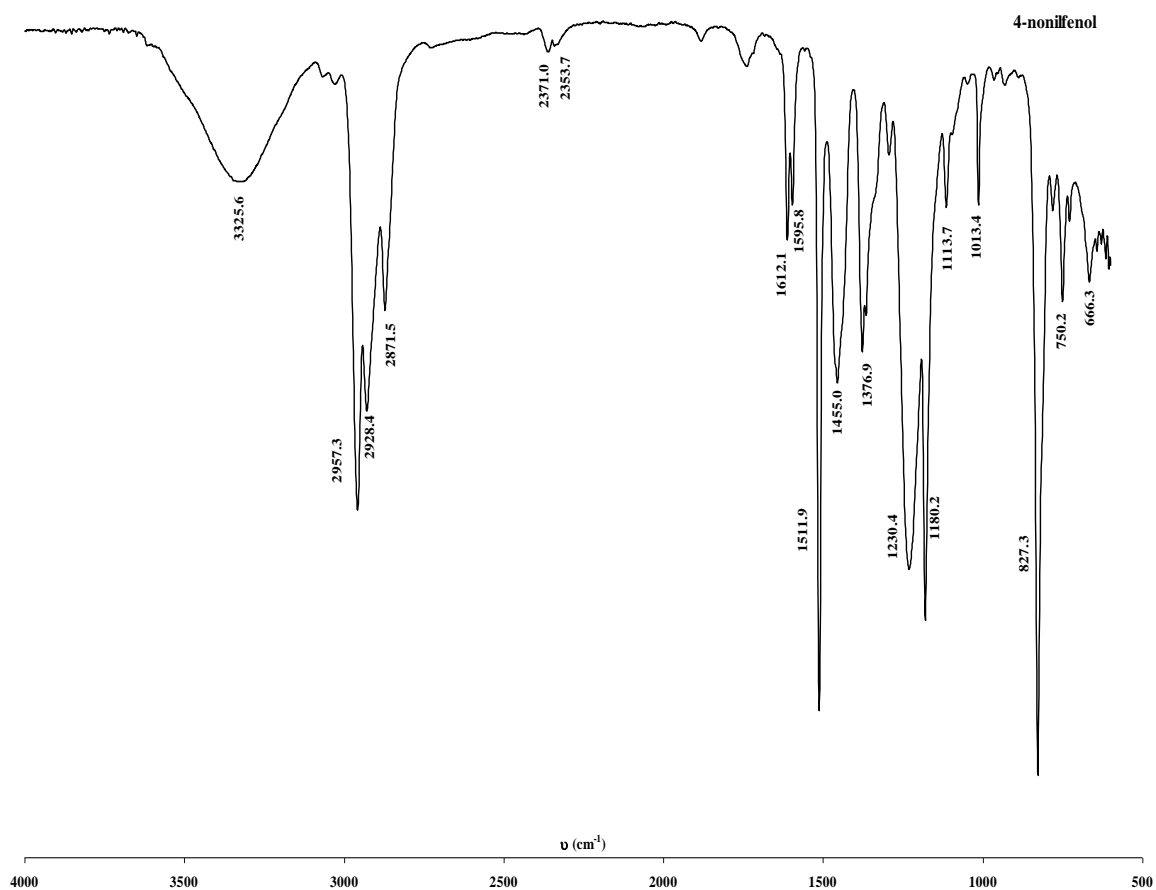
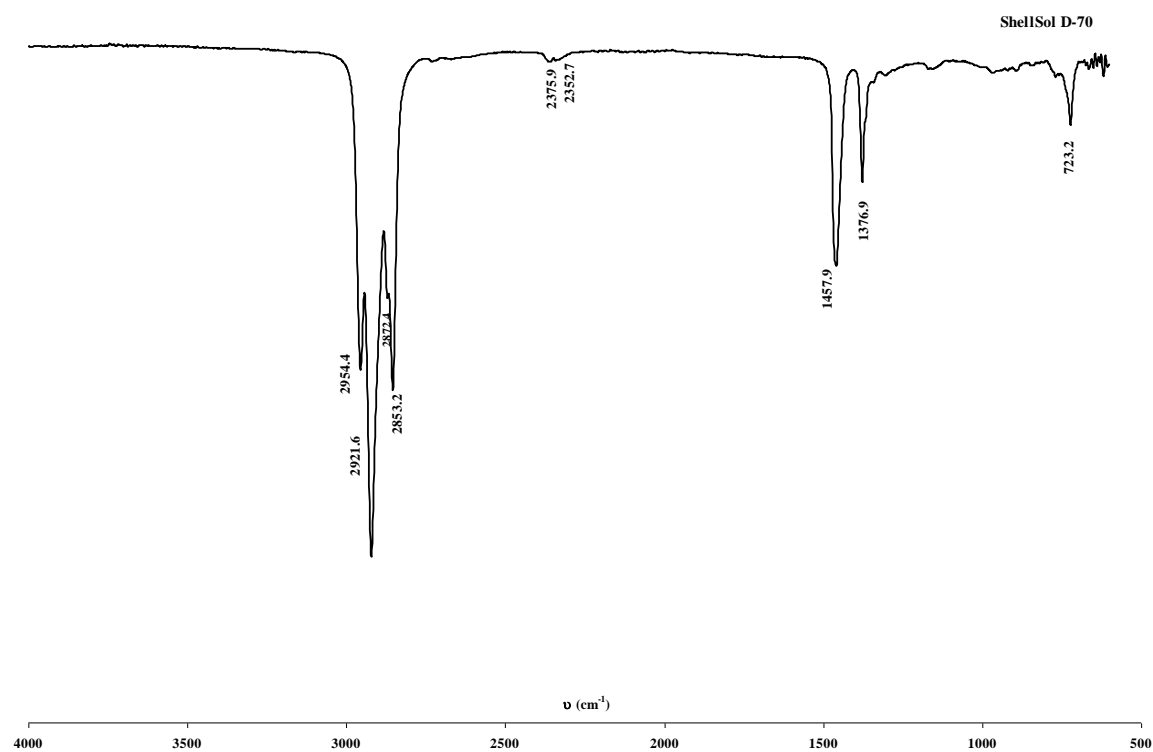


Figura II.37: Espectro IR de SME 529.



**Figura II.38:** Espectro IR de tNP



**Figura II.39:** Espectro IR de ShellSol D70.

En cuanto a las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces de los grupos oxima (O-H, C=N, y N-O) y fenol (O-H), así como a las vibraciones del anillo aromático (C=C, ArC-H, ArC-O, y ArC-C) de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, tanto HNAPO como el extractante SME 529 presentan las mismas bandas aunque con diferente intensidad relativa, lo que indica que el componente activo no ha experimentado cambios estructurales durante el proceso de purificación. Las vibraciones indicadas dan lugar a bandas de mayor intensidad en el espectro de HNAPO debido a la diferencia de concentración de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima que presenta con respecto al extractante comercial.

La banda ancha registrada a  $3358\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de HNAPO y a  $3369$  y  $3326\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de SME 529 y tNP respectivamente, corresponde a la vibración de tensión de los enlaces O-H. Este modo espectral en forma no asociada suele localizarse en torno a  $3600\text{ cm}^{-1}$  en el caso del grupo oxima y entre  $3593$  y  $3612\text{ cm}^{-1}$  en fenoles [75B], por lo que el desplazamiento a frecuencias más bajas observado en los espectros de HNAPO, SME 529 y LIX 84, así como la anchura de la banda registrada, indica la presencia de grupos hidroxilo asociados [78HR, 01BS, 08SP].

Los compuestos de tipo  $\beta$ -hidroxioxima pueden establecer asociaciones por puentes de hidrógeno tanto de carácter intramolecular como intermolecular [75A, 77T, 78HR, 79C, 82LK, 83P, 89MS, 90YA, 97B, 99A, 08SP, 09B, 09BK], aunque las disoluciones concentradas de estos compuestos favorecen la formación del segundo tipo de enlace. Cabe esperar, por tanto, que las muestras analizadas presenten asociaciones de carácter intermolecular, ya que los espectros se han obtenido con las muestras sin diluir. Además, la frecuencia a la que se ha registrado la banda de O-H coincide con la que presentan asociaciones de tipo intermolecular, las cuales se registran entre  $3200$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$ , mientras que asociaciones de tipo intramolecular aparecen entre  $3000$  y  $3100\text{ cm}^{-1}$  Bellamy [75B].

Los enlaces O-H presentan, además, vibraciones de deformación en el plano cuyas bandas se registran normalmente entre  $1200$  y  $1475\text{ cm}^{-1}$ . El enlace O-H del grupo oxima da lugar a una banda que en los espectros de LIX 65N (2-hidroxi-5-nonilbenzofenonaoxima), LIX 64 (2-hidroxi-5-dodecilbenzofenonaoxima) y LIX 70 (2-

hidroxi-3-cloro-5-nonilbenzofenonaoxima) aparece entre 1280 y 1292  $\text{cm}^{-1}$  [84P, 75A]. La banda correspondiente a la vibración del enlace O-H fenólico presenta un mayor número de onda, registrándose alrededor de 1370  $\text{cm}^{-1}$  de acuerdo a los estudios IR de fenol y del compuesto 2-hidroxiacetofenonaoxima llevados a cabo por Poljansek et al. [05PK] y Clark [79C], respectivamente. Por lo tanto, la banda registrada a 1286  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de HNAPO (1289  $\text{cm}^{-1}$  en SME 529) podría corresponder a la vibración de deformación en el plano del enlace O-H del grupo oxima, mientras que la banda a 1369  $\text{cm}^{-1}$  (1377  $\text{cm}^{-1}$  en SME 529) podría ser debida tanto a la vibración de deformación en el plano del enlace O-H fenólico como a la vibración de deformación simétrica de los enlaces C-H de grupos  $\text{CH}_3$  ( $\delta_s$ ). La banda registrada a 762  $\text{cm}^{-1}$  en los espectro de HNAPO (768  $\text{cm}^{-1}$  en SME 529) podría deberse a la vibración esqueletal de enlaces O-H asociados.

El grupo hidroxilo fenólico y el anillo aromático presentan, además, vibraciones de tensión correspondientes al enlace C-O y a los enlaces C=C, así como vibraciones de flexión y deformación correspondientes a los enlaces =C-H.

La vibración de tensión del enlace C-O da lugar a una banda intensa que puede aparecer en forma de doblete. En derivados fenólicos esta vibración se registra en torno a 1260  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que el doblete registrado en HNAPO entre 1236 y 1244  $\text{cm}^{-1}$  y entre 1240 y 1256  $\text{cm}^{-1}$  en SME 529 podría ser debido a la vibración de tensión del enlace C-O [80CC, 01BS, 05PK, 11SH, 14IL].

Las bandas a 1620, 1583 y 1494  $\text{cm}^{-1}$  presentes en los espectros de HNAPO (1619, 1585 y 1496  $\text{cm}^{-1}$  en SME 529) pueden ser asignadas a las vibraciones de tensión de los enlaces C=C del anillo aromático.

Por otro lado, las bandas a 884, 826 y 693  $\text{cm}^{-1}$  presentes en el espectro de HNAPO (886, 828 y 696  $\text{cm}^{-1}$  en SME 529) pueden ser debidas a la vibración de deformación fuera del plano de los enlaces C-C, características de anillos aromáticos de 6 eslabones trisustituídos [80CC]. En el espectro de tNP se observa una única banda intensa a 827  $\text{cm}^{-1}$  característica de anillos *para*-sustituídos. La intensidad relativa de esta banda disminuye sensiblemente en los espectros de HNAPO y de SME 529,

llegando a presentar en el caso de HNAPO incluso una intensidad menor que la que presenta la banda registrada a  $1027\text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere que HNAPO podría no contener nonilfenol.

Por otra parte, el grupo funcional oxima presenta dos bandas características correspondientes a los enlaces C=N y N-O, además de la banda debida a la vibración del enlace O-H. La banda de C=N suele aparecer entre  $1690$  y  $1520\text{ cm}^{-1}$  [75A, 79C, 80CC, 83KO, 84P, 01BS, 04MV, 08SP, 09BK, 10PK, 12PM, 14IL], pero es difícil de observar en compuestos aromáticos ya que se puede solapar con la banda de absorción de los enlaces C=C. En el espectro de HNAPO se observa que la banda a  $1620\text{ cm}^{-1}$  ( $1619\text{ cm}^{-1}$  en SME 529), debida a la vibración de tensión de los enlaces C=C, presenta un pequeño hombro a  $1634\text{ cm}^{-1}$  que podría corresponder a la vibración de tensión del enlace C=N.

La banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace N-O se registra entre  $950$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Paatero [84P] y Ashbrook [75A] atribuyeron la banda a  $965\text{ cm}^{-1}$  a la vibración del enlace N-O en los espectros de los extractantes LIX 65N, LIX 64 y LIX 70, Tammi [77T] y Keeney et al. [83KO] identificaron este tipo de vibración a  $945$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de LIX 63 y de 5,8-dietil-7-hidroxi-6-dodecanonaoxima (componente activo de LIX 63), respectivamente. Sin embargo, la existencia de enlaces de hidrógeno puede afectar a la vibración de este enlace provocando un desplazamiento a frecuencias más altas, como muestra el estudio de Clark [79C] para el compuesto 2-hidroxiacetofenonaoxima en el que se atribuye la banda a  $1018\text{ cm}^{-1}$  a dicha vibración. Lume et al. [82LK] en el análisis de salicilaldoxima atribuyen la banda a  $1037\text{ cm}^{-1}$  a la vibración de tensión del enlace N-O. Por lo tanto, teniendo en cuenta la intensidad que presenta la banda a  $1027\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de HNAPO ( $1025\text{ cm}^{-1}$  en SME 529) y habiéndose determinado la presencia de enlaces por puentes de hidrógeno en las condiciones en las que se han registrado los espectros, cabe considerar que esta banda pueda corresponder a la vibración de tensión del enlace N-O, además de a la vibración de deformación en el plano de los enlaces C-H de grupos  $\text{CH}_3$ , que también pueden aparecer entre  $800$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$ .

En la Tabla II.12 se recogen las asignaciones realizadas a las bandas registradas en los espectros de los compuestos en estudio.

**Tabla II.12:** Asignación de bandas de los espectros IR de HNAPO, SME 529, ShellSol D70 y tNP.

HNAPO $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	SME 529 $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	ShellSol D70 $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	tNP $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3357.5	3369.0	-	3325.6	<i>st</i> O-H asociado
2956.5	2958.3	2954.4	2957.3	<i>st</i> C-H (grupos CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
2928.4	2925.5	2921.6	2928.4	<i>st</i> C-H (grupos CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
2871.5	2870.5	2872.4	2871.5	<i>st</i> C-H (grupos CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
-	2854.1	2853.2	-	<i>st</i> C-H (grupos CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
2359.5	2263.3	2375.9	2371.0	Impurezas CO <sub>2</sub>
2342.1	2353.7	2352.7	2353.7	Impurezas CO <sub>2</sub>
1634.4	1634.4	-	-	<i>st</i> C=N
1619.9	1619.0	-	1612.1	<i>st</i> C=C
1583.3	1585.2	-	1595.8	<i>st</i> C=C
-	1512.0	-	1511.9	<i>st</i> C=C
1493.6	1495.5	-	-	<i>st</i> C=C
1455.5	1462.7	1457.9	1455.0	$\delta/\delta_{as}$ C-H (grupos CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
1368.7	1376.9	1376.9	1372.1-1376.9	$\delta_{ip}$ O-H fenol/ $\delta_s$ C-H (grupos CH <sub>3</sub> )
1286.3	1289.2	-	-	$\delta$ O-H oxima
1236.1-1243.5	1240.0 -1256.4	-	1230.4	<i>st</i> C-O
1075.2	1078.0	-	-	$\delta_{ip}$ ArC-H
1027.2	1025.0	-	1013.4	<i>st</i> N-O; $\delta$ C-H (grupos CH <sub>3</sub> )
883.8	886.1	-	-	$\delta_{oop}$ ArC-H
826.3	828.3	-	827.3	$\delta_{oop}$ ArC-H
761.9	768.5	-	750.2	$\gamma$ O-H asociado
-	724.1	722.2	728.9	$\gamma$ C-H (grupos CH <sub>2</sub> )
693.3	696.2	-	-	$\delta_{oop}$ ArC-H
663.4	666.3	-	666.3	Impureza CO <sub>2</sub>

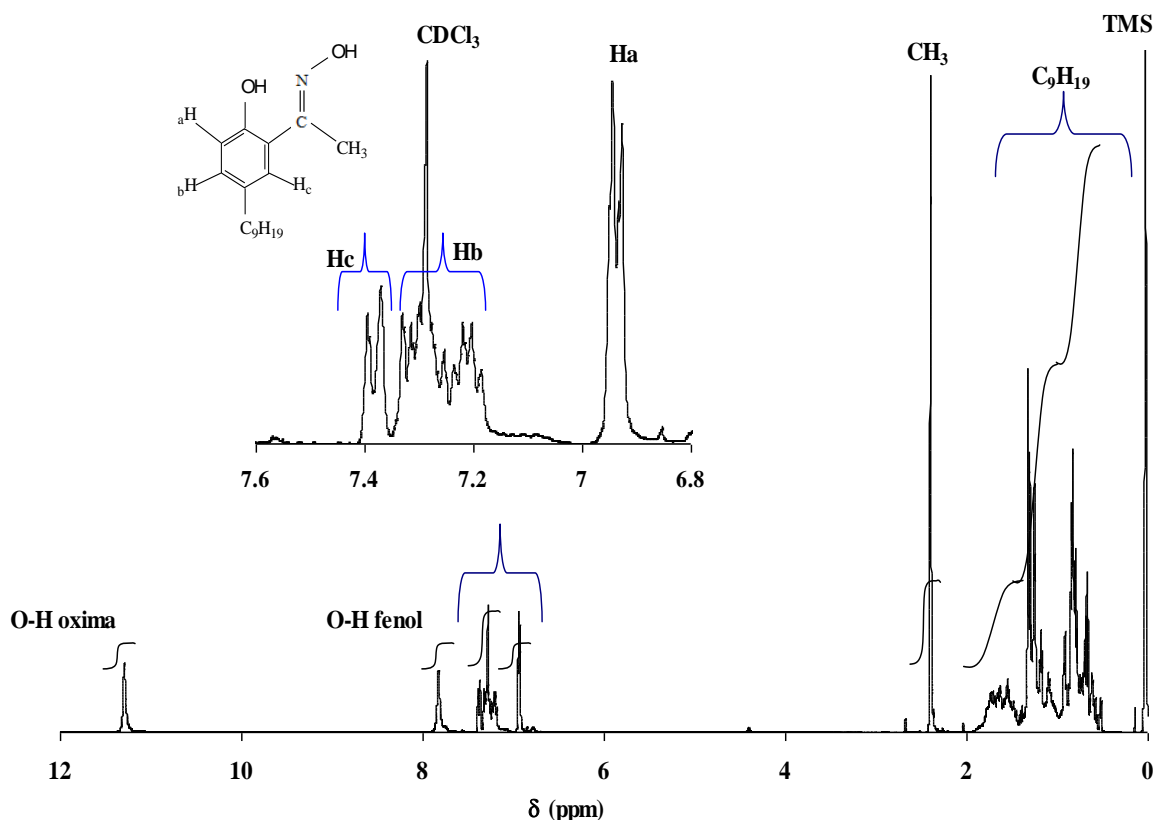
*st*: vibración de tensión;  $\delta$ : vibración de deformación;  $\gamma$ : vibración esquelética

*ip*: vibración en el plano; *oop*: vibración fuera del plano; *s*: simétrico; *as*: asimétrico

### II.3.8. Análisis mediante resonancia magnética nuclear: $^1\text{H}$ -RMN y $^{13}\text{C}$ -RMN

#### II.3.8.1. $^1\text{H}$ -RMN

La Figura II.40 muestra el espectro  $^1\text{H}$ -RMN obtenido para HNAPO. La identificación de las 7 señales registradas se ha realizado considerando el valor de desplazamiento químico protónico ( $\delta$ ) y el número de protones que integra cada señal, como se recoge en la Tabla II.13.



**Figura II.40:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de HNAPO.

La señal registrada entre 0.5 y 1.8 ppm con forma de multiplete, que integra a un total de 19 protones, correspondería a los protones unidos a carbonos con hibridación  $\text{sp}^3$  del sustituyente alquílico  $\text{C}_9\text{H}_{19}$ .

La señal a  $\delta = 2.4$  ppm con forma de singlete integra a tres protones equivalentes no acoplados, atribuible al sustituyente metílico de oxima. Esta señal ha sido

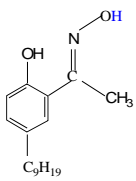
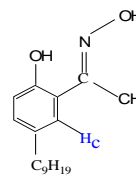
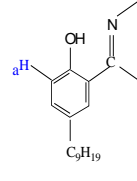
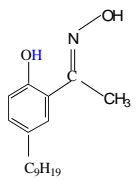
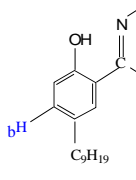
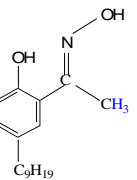
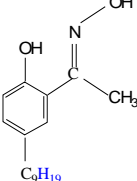


identificada en los espectros  $^1\text{H-RMN}$  de acetofenonaoxima a  $\delta = 2.28$  ppm [10VL], 4-t-butilacetofenonaoxima a 2.35 ppm y *p*-metilacetofenonaoxima a 2.22 ppm [06CE].

Las 3 señales registradas entre 6.8 y 7.4 ppm corresponden a los protones aromáticos, menos apantallados que los protones unidos a carbonos  $\text{sp}^3$  [11WH, 12PM]. Dado que las señales que aparecen entre 7.1 y 7.4 ppm, correspondientes a Hc y Hb, están muy próximas entre sí se ha considerado su integración conjunta. La señal registrada a 6.9 ppm corresponde al protón Ha. La asignación de las señales se ha realizado en base al apantallamiento/desapantallamiento que experimenta cada protón, debido al efecto mesómero de los grupos funcionales hidroxilo y oxima.

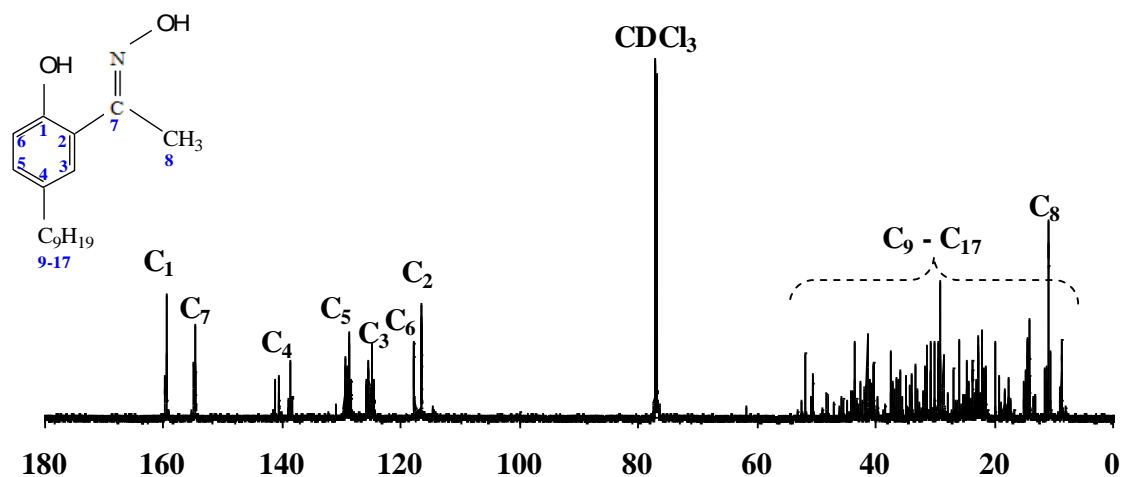
Las señales a 7.8 y 11.2 ppm con forma de singlete corresponden a los protones unidos a oxígeno de oxima y fenol, respectivamente. La señal correspondiente al protón hidroxílico del grupo oxina puede variar entre 9 y 12 ppm mientras que la señal del protón fenólico se registra a valores de  $\delta$  menores, entre 4 y 8 ppm [80CC, 02VS, 04KK, 05KK, 06CE, 11SH].

**Tabla II.13:** Asignación de las señales registradas en el espectro  $^1\text{H-RMN}$  de HNAPO.

$\delta$ (ppm)	Nº de H	Asignación	$\delta$ (ppm)	Nº de H	Asignación	$\delta$ (ppm)	Nº de H	Asignación
11.2	1		7.4-7.3	1		6.9	1	
7.8	1		7.3-7.1	1		2.4	3	
						0.5-1.8	19	

### II.3.8.2. $^{13}\text{C}$ -RMN

En la Figura II.41 se muestra el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN desacoplado obtenido para HNAPO. La identificación de las señales se ha realizado en base al valor de  $\delta$ , como se recoge en la Tabla II.14. La señal a 77 ppm es debida al disolvente ( $\text{CDCl}_3$ ).



**Figura II.41:** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de HNAPO.

Los carbonos saturados aparecen a campos altos, por lo que las numerosas señales registradas entre 8.6 y 52.0 ppm corresponderán a los isómeros de cadena del sustituyente alquílico  $\text{C}_9\text{H}_{19}$ .

La señal registrada a 10.8 ppm podría deberse al carbono metílico del grupo oxima, de acuerdo a los resultados obtenidos por Vamos y Lambert [10VL] al analizar el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de acetofenonaoxima, quienes atribuyen la señal a 12.3 ppm al carbono metílico.

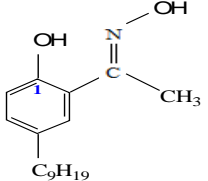
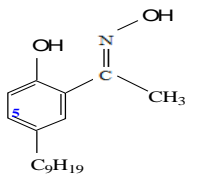
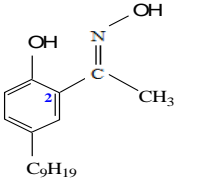
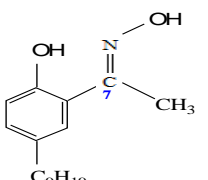
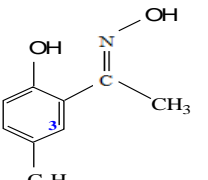
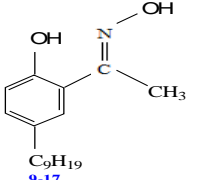
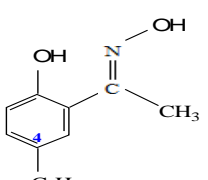
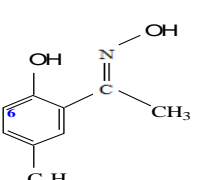
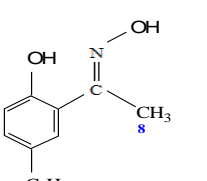
Las 7 señales registradas a mayor valor de  $\delta$  (114.6 – 159.6 ppm) corresponden a carbonos con hibridación  $\text{sp}^2$ , por lo que pueden atribuirse a los carbonos aromáticos y al carbono del grupo oxima.

La asignación de los carbonos aromáticos se ha realizado teniendo en cuenta el efecto mesómero de los grupos hidroxilo y oxima sobre cada carbono.

Para ayudar a la identificación de las señales a 116.6 y 117.7 ppm se ha considerado el análisis  $^{13}\text{C}$ -RMN de 2-hidroxi-5-tert-octilbenzaldehidooxima realizado por Forgan [08F]. Este autor atribuye las señales a 115.9 ppm y 116.4 ppm a los carbonos en *orto* al grupo hidroxilo, correspondiendo el de menor valor de  $\delta$  al carbono sustituido, por lo que cabe pensar que las señales a 116.6 y 117.7 ppm registradas en el espectro del compuesto purificado (HNAPO) correspondan a los carbonos  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_6$  respectivamente.

Las señales a 159.6 ppm y 154.7 ppm corresponderían al carbono aromático unido al grupo hidroxilo y al carbono del grupo oxima respectivamente. Vamos et al. [10VL] analizaron el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de acetofenonaoxima y asignaron la señal a 156.0 ppm, muy próxima a 154.7 ppm, al carbono del grupo oxima. Forgan [08F] analizó 2-hidroxi-5-tert-octilbenzaldehidooxima y atribuyó las señales a 155.1 ppm y 153.9 ppm al carbono unido al grupo hidroxilo y al carbono del grupo oxima respectivamente. Parece que el grupo hidroxilo, debido a su carácter electronegativo, disminuye la densidad electrónica sobre el carbono al que enlaza, por lo que está menos apantallado que el carbono del grupo oxima.

**Tabla II.14:** Asignación de las señales registradas en el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de HNAPO.

$\delta$ (ppm)	Asignación	$\delta$ (ppm)	Asignación	$\delta$ (ppm)	Asignación
159.6		128.7		116.6	
154.7		124.8		8.6-52.0	
138.7-140.6		117.7		10.8	

### **II.3.9. Cuantificación de isómeros de nonilfenol presentes en HNAPO mediante GC-FID**

HNAPO contiene una pequeña cantidad de isómeros de nonilfenol, por lo que se ha llevado a cabo un análisis mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) para su cuantificación, ya que la mayor sensibilidad de este tipo de detector permite alcanzar límites de detección más bajos que en GC-MS.

#### **II.3.9.1. Instrumentación y condiciones cromatográficas**

Los cromatogramas de gases se registraron en un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 Series II acoplado a un detector de ionización de llama (FID). Los datos obtenidos fueron procesados usando el programa HP-3365

Las separaciones cromatográficas se llevaron a cabo en una columna capilar TRB-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m) rellena de 95%-dimetil-5%-difenilpolisiloxano (TEKNOKROMA TRB-5), empleando helio como gas portador a una presión constante de 103 kPa. El volumen de disolución inyectado en la columna fue de 1  $\mu$ l, y se inyectó de forma manual y en el modo splitless. Las temperaturas del inyector y del detector fueron 270 °C y 300 °C respectivamente. La rampa de calentamiento del horno fue:

$$\begin{aligned}T_0 = 50\text{ °C} &\rightarrow T_1 = 125\text{ °C a } 5\text{ °C / min} \\T_1 = 125\text{ °C} &\rightarrow T_2 = 150\text{ °C a } 10\text{ °C / min} \\T_2 = 150\text{ °C} &\rightarrow T_3 = 300\text{ °C a } 30\text{ °C / min} + 5\text{ min}\end{aligned}$$

#### **II.3.9.2. Reactivos y disoluciones**

Como estándar para cuantificar nonilfenol se ha empleado la mezcla técnica de isómeros de nonilfenol denominada tNP (Acros).

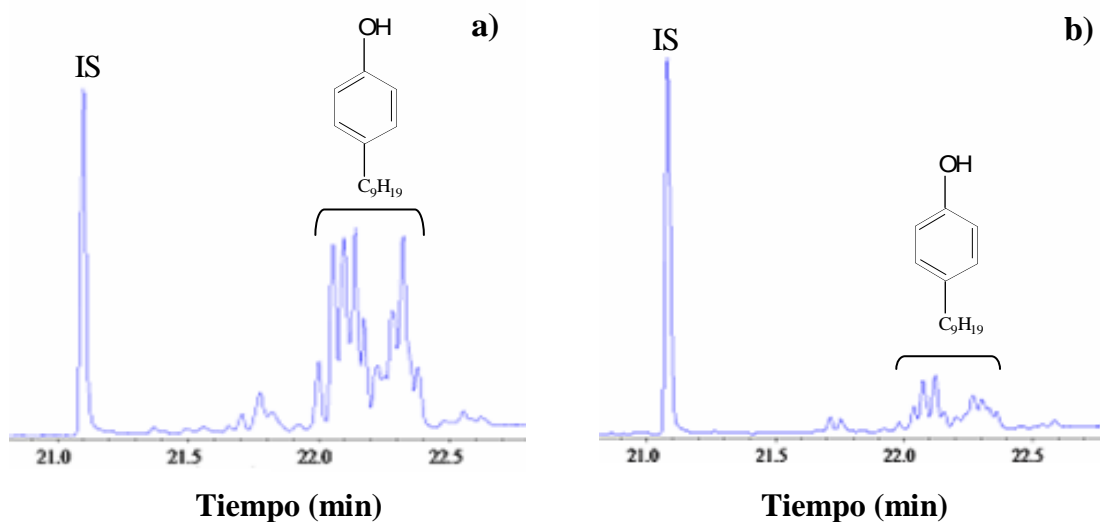
Se prepararon disoluciones stock de tNP (Acros) y 1-tridecanol (Fluka) en *n*-hexano (Panreac, HPLC) de concentraciones 11.1 mg/mL y 290.0  $\mu$ g/mL respectivamente. Los patrones de calibrado de tNP se prepararon en el intervalo 7.8 – 111.4  $\mu$ g/mL, conteniendo todos ellos 14.5  $\mu$ g/mL de 1-tridecanol como estándar

interno. Para ello, se tomaron volúmenes adecuados de la disolución stock de tNP junto a 500  $\mu\text{L}$  de la disolución de 1-tridecanol y se llevaron a un volumen final de 10 mL.

Se analizó una muestra de HNAPO (1 mg/mL) para determinar su contenido en nonilfenol.

### II.3.9.3. Resultados

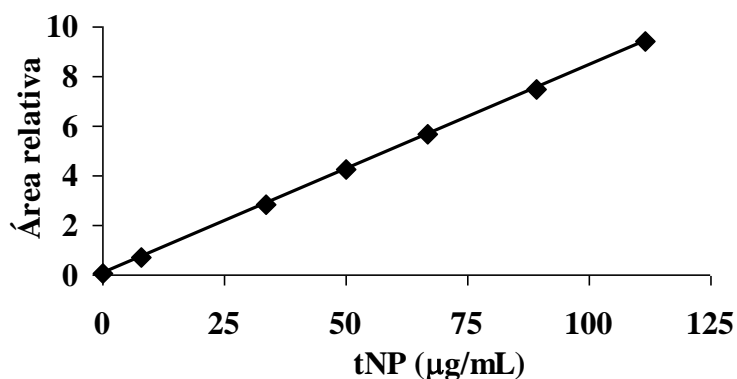
La Figura II.42 muestra los cromatogramas de gases del estándar tNP (Acros) y de HNAPO. En ambos cromatogramas aparece un grupo de picos entre 21.7 y 22.4 minutos debidos a los diferentes isómeros de nonilfenol. El pico cromatográfico denominado como IS corresponde a 1-tridecanol, compuesto seleccionado como patrón interno dado que no coeluye con los isómeros de nonilfenol y proporciona un pico bien resuelto y fácil de identificar que no interfiere en la señal del analito.



**Figura II.42:** Cromatograma de gases de: a) tNP (67  $\mu\text{g/mL}$ ) y b) HNAPO (1 mg/mL). ( $C_{IS} = 14.5 \mu\text{g/mL}$ ).

#### Calibrado de tNP (mezcla técnica de isómeros de nonilfenol)

La cuantificación de la mezcla de isómeros de nonilfenol se ha realizado en base a la curva de calibrado representada en la Figura II.43. La suma de las áreas de los picos que eluyen en el intervalo 21.7-22.4 minutos, se han tomado de forma relativa con respecto al pico cromatográfico de 1-tridecanol.



**Figura II.43:** Calibrado de tNP.

La curva de calibrado es lineal en el intervalo estudiado, comprendido entre 7.8 – 111.4 µg/mL de tNP. La reproducibilidad del método cromatográfico propuesto se evaluó a tres niveles de concentración (33.4, 66.8 y 89.1 µg/mL), inyectando cinco veces cada estándar. En los tres casos se obtuvieron porcentajes de desviación estándar relativa inferiores al 2.9 %. Los límites de detección y cuantificación (LOD y LOQ) de la mezcla de isómeros se calcularon como la concentración correspondiente a la señal del blanco más 3 y 10 veces la desviación estándar de 5 medidas del blanco, respectivamente. En la Tabla II.15 se recopilan los parámetros estadísticos determinados.

**Tabla II.15:** Parámetros estadísticos del método de calibración de tNP realizado mediante GC-FID.

<b>GC-FID</b>	
<b>Intervalo lineal (µg/mL)</b>	7.8– 111.4
<b>Pendiente</b>	$(84.98 \pm 0.13) 10^{-3}$
<b>Ordenada</b>	$(3.56 \pm 0.83) 10^{-2}$
<b><math>r^2</math></b>	0.999
<b>Límite de detección (µg/mL)</b>	0.8*
<b>Límite de cuantificación (µg/mL)</b>	2.7*
<b>Reproducibilidad en el día: % RSD</b>	2.9 / 2.0 / 1.0
<b>(33.4 / 66.8 / 89.1 (µg/mL)) (n= 5)</b>	

El método propuesto se aplicó a la determinación de la mezcla de isómeros de nonilfenol presentes en HNAPO, inyectando un total de cinco veces una muestra de dicho compuesto. El valor de la desviación estándar se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación [10MM].

$$s(x) = \frac{s_{y/x}}{b} \left\{ \frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

siendo:

$s_{y/x}$ : desviación total de la recta de calibrado

$b$ : pendiente de la recta de calibrado

$m$ : número de determinaciones de la muestra

$n$ : número de puntos de la recta de calibrado

$\bar{x}, \bar{y}$ : centroide de la recta de calibrado

$x_i$ : concentración de los patrones de calibrado

$y_0$ : área de pico de la muestra

Los resultados obtenidos indican que el porcentaje en peso de isómeros de nonilfenol en el compuesto purificado (HNAPO) es  $1.19 \pm 0.03$  (% (w/w)  $\pm t \times s$ ;  $t$ : parámetro de Student para un nivel de confianza del 95 %).

### II.3.10. Conclusiones

El análisis del compuesto purificado (HNAPO) mediante análisis elemental, FTIR,  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, espectrometría de masas por inyección directa y GC-MS evidencia que se ha aislado 2-hidroxi-5-alkilacetofenonaoxima, habiendo sido eliminado el diluyente y la práctica totalidad del nonilfenol. Mediante GC-FID se ha determinado que el porcentaje en peso de nonilfenol es de 1.2 %, lo que indica que el compuesto purificado contiene 98.8 % de componente activo.

Por otro lado, mediante GC-MS se ha estimado que la concentración de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en el compuesto purificado es 23.1 veces superior a la 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima.

Finalmente, teniendo en cuenta todos los componentes del compuesto purificado, se ha calculado su masa molar teórica promedio (277.3 g/mol) así como su contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Los resultados concuerdan con los obtenidos experimentalmente, como se recoge en la Tabla II.16.

**Tabla II.16:** Masa molar y contenido en C, H, N y O del compuesto purificado (HNAPO).

	Masa molar (g/mol)	% C	% H	% N	% O
<b>Experimental</b>	277.2	73.71	9.91	4.91	11.47
<b>Teórico considerando: 94.7 % 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 4.1 % 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima, 1.2 % de nonilfenol</b>	277.3	73.73	9.83	4.98	11.46



*Parte III: Desarrollo de métodos cromatográficos (GC-MS, GC-FID) para la cuantificación de los isómeros de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol en extractantes industriales*



#### **II.4. DESARROLLO DE MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS (GC-MS, GC-FID) PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LOS ISÓMEROS DE ALQUILACETOFENONAOXIMA Y DE NONILFENOL EN EXTRACTANTES INDUSTRIALES**

Los trabajos enfocados a la cuantificación de hidroxioximas y nonilfenol en extractantes comerciales son escasos. Nikupaavo et al. [95NK] propusieron un método de HPLC para cuantificar 5-dodecilsalicilaldoxima, pero no llegaron a aplicarlo sobre ninguna muestra real. Ocio et al. abordaron la cuantificación de 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima en los extractantes LIX 622, LIX 860, LIX 622N, Acorga PT5050 y Acorga P5100 mediante HPLC [04OE] y GC-MS [09OM] y Staniewski et al. [90SS] realizaron estimaciones cuantitativas del contenido en nonilfenol en los extractantes Acorga P5100 y Acorga P5300.

En este apartado se han desarrollado métodos cromatográficos, tanto GC-MS como GC-FID, para cuantificar los isómeros de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol presentes en SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC, empleando como estándares el compuesto purificado (HNAPO, 98.8 % alquilacetofenonaoxima) y el reactivo comercial tNP (Acros).

Además de utilizar los dos detectores, MS y FID, se han empleado dos columnas HP-5 (95%-dimetil-5%-difenílpolisiloxano) de distinta longitud, 12.5 m en el caso de GC-MS y 30 m en GC-FID. El pequeño porcentaje de fenilo introducido en la estructura del polímero de polisiloxano, confiere a las columnas una afinidad característica hacia los compuestos con anillos aromáticos, como es el caso de los compuestos fenólicos.

El cromatógrafo acoplado al detector de ionización de llama (FID) no dispone de inyector automático, por lo que se ha utilizado *n*-hexadecano como estándar interno con el fin de minimizar el error asociado al proceso de inyección manual de las muestras. Sin embargo, el cromatógrafo acoplado al detector selectivo de masas (MS), si dispone de inyector automático, por lo que en este caso se ha obviado el empleo de estándar interno.

En ambos casos, se han derivatizado las muestras con el fin de evitar la degradación de las oximas. Como agente derivatizante se ha empleado N,O-bis(trimetilsilil)acetamida (BSA) ya que los derivados de silicio son los más ampliamente usados en aplicaciones GC debido a su alta estabilidad térmica.

Ante la variedad de extractantes susceptibles de ser analizados, los requerimientos de los análisis a realizar pueden variar de una ocasión a otra pudiendo interesar tanto la determinación simultánea de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y de nonilfenol, como la determinación de uno solo de estos compuestos. Por lo tanto, se ha seleccionado la técnica GC-FID para ensayar métodos de calibración tanto individuales como simultáneos.

Finalmente, además de cuantificar los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y de nonilfenol existentes en los extractantes SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC, se llevará a cabo la determinación de los isómeros de nonilfenol presentes en los extractantes LIX 860N-I, LIX 860N-IC y Acorga P5100 que contienen 5-nonilsalicilaldoxima como componente activo [90SS, 04OE, 07MO, 09OM].

#### **II.4.1. Cuantificación de los isómeros de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol en los extractantes SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC mediante GC-MS y GC-FID**

##### **II.4.1.1. Instrumentación y condiciones cromatográficas**

En primer lugar, cabe señalar que para llevar a cabo la cuantificación de los isómeros de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol mediante GC-MS y GC-FID, el seguimiento de los picos cromatográficos correspondientes a estos compuestos se ha realizado considerando coeficientes de corrección iguales a la unidad, de acuerdo al estudio cromatográfico realizado por Staniewski y Szymanowski [90SS] con extractantes derivados de salicilaldoxima (Acorga P5100 y Acorga P5300).

### **GC-MS**

Los cromatogramas de gases se registraron en un cromatógrafo Hewlett-Packard (HP) Series 6890A acoplado a un detector selectivo de masas HP5973. Los datos obtenidos fueron procesados usando el programa HP-MS Chemstation.

La detección de los distintos compuestos se realizó en el modo Scan en el intervalo de relaciones masa / carga ( $m/z$ ) de 50 a 650. La temperatura de la fuente de iones y la del cuadrupolo fue de 200 °C y 100 °C respectivamente y la energía de ionización de 70 eV.

### **GC-FID**

Los cromatogramas de gases se registraron en un cromatógrafo Agilent Technologies 7890A acoplado a un detector de ionización de llama. Los datos obtenidos fueron procesados usando el programa Agilent Chemstation.

En la Tabla II.17 se resumen las condiciones cromatográficas empleadas en cada caso.

**Tabla II.17:** *Condiciones cromatográficas empleadas en GC-MS y GC-FID.*

	<b>GC-MS</b>	<b>GC-FID</b>
<b>Columna</b>	HP-5 (12.5 m x 0.25 mm x 0.25 $\mu$ m) rellena de 95%-dimetil-5%-difenilpolisiloxano	HP-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 $\mu$ m) rellena de 95%-dimetil-5%-difenilpolisiloxano
<b>Gas</b>	He (42.03 kPa)	He (1.5 mL / min)
<b>Rampa de calentamiento del horno</b>	50 °C-150 °C a 15 °C/min, 150 °C-170 °C a 4 °C/min, 170-300 °C a 20 °C/min, (5 min)	50 °C-140 °C a 20 °C/min, 140 °C-240 °C a 8 °C/min, 240-300°C 30 °C/min, (5 min)
<b>T detector</b>	300 °C	300 °C
<b>T inyector</b>	280 °C	280 °C
<b>V inyección</b>	1 $\mu$ L, Split (30:1)	1 $\mu$ L, Splitless
<b>Modo inyección</b>	Automática	Manual

#### **II.4.1.2. Reactivos y disoluciones**

Los patrones de calibrado de la mezcla de isómeros de alquilacetofenonaoxima (mayoritariamente 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima) se prepararon a partir del compuesto purificado HNAPO. Como referencia para cuantificar la mezcla de isómeros de nonilfenol (mayoritariamente 4-NP) se ha empleado la mezcla técnica de isómeros de nonilfenol denominada tNP (Acros). Como disolvente para la preparación de las diferentes disoluciones se empleó *n*-hexano (Panreac, HPLC).

Como agente derivatizante se empleó el reactivo N,O-bis(trimetilsilil)acetamida (Aldrich, GC) (BSA).

Los análisis GC-FID se llevaron a cabo empleando *n*-hexadecano (Merck, p.a.) como estándar interno.

#### **GC-MS**

Los patrones de calibrado de HNAPO y tNP se prepararon en el intervalo 0.17 – 1.49 mg/mL y 0.09 – 1.00 mg/mL respectivamente. En ambos casos, los patrones se prepararon de forma individual mediante pesada a partir de los compuestos de referencia, conteniendo cada patrón 500 µL del reactivo BSA en un volumen total de disolución de 2 mL. Adicionalmente se prepararon disoluciones stock conteniendo 5 mg/mL de SME 529 y 2 mg/mL de tNP para optimizar el proceso de derivatización.

Se analizaron disoluciones en *n*-hexano de SME 529 (1.79 mg/mL) y LIX 84 (1.72 mg/mL) para llevar a cabo la cuantificación de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y de nonilfenol en estos extractantes.

Adicionalmente, se cuantificaron los isómeros de nonilfenol en muestras de LIX 860N-I y LIX 860N-IC (lote 2) (3.68 mg/mL) y Acorga P5100 (1.14 mg/mL).

### **GC-FID**

Como estándar interno se empleó una disolución 184.6 µg/mL de *n*-hexadecano. Para los calibrados individuales se prepararon disoluciones stock 0.90 mg/mL de HNAPO y 0.25 mg/mL de tNP, a partir de las cuales se prepararon los patrones de calibrado en el intervalo de concentración 4.5 – 450.4 µg/mL y 4.5 – 124.7 µg/mL, respectivamente, conteniendo cada patrón 0.5 ml de agente derivatizante BSA y 46.2 µg/mL del estándar interno *n*-hexadecano en un volumen final de 2 ml.

En el calibrado simultáneo se prepararon stocks 9.01 mg/mL de HNAPO y 1.18 mg/mL de tNP, a partir de los cuales se prepararon los patrones de calibrado conjunto en el intervalo de concentración 31.2 – 445.1 µg/mL de alquilacetofenonaoxima y 4.5 – 64.4 µg/mL de nonilfenol, conteniendo cada patrón 2.5 ml de BSA y 46.2 µg/mL de *n*-hexadecano en un volumen final de 10 ml.

Para la cuantificación de los isómeros de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol presentes en SME 529 y LIX 84 se analizaron disoluciones en *n*-hexano de diferente concentración (411 – 588 µg/mL).

A lo largo del desarrollo del presente trabajo se recibieron nuevos lotes de extractantes suministrados por Cognis (LIX 84-I) y Basf (LIX 84-IC), que fueron analizados para determinar su contenido en alquilacetofenonaoxima y nonilfenol. Para ello, se prepararon disoluciones de LIX 84-I y LIX 84-IC en el intervalo 410 – 526 µg/mL.

Además, se llevó a cabo la cuantificación de los isómeros de nonilfenol presentes en muestras de LIX 860N-I y LIX 860N-IC (lote 2) (508 µg/mL) y Acorga P5100 (118 µg/mL).

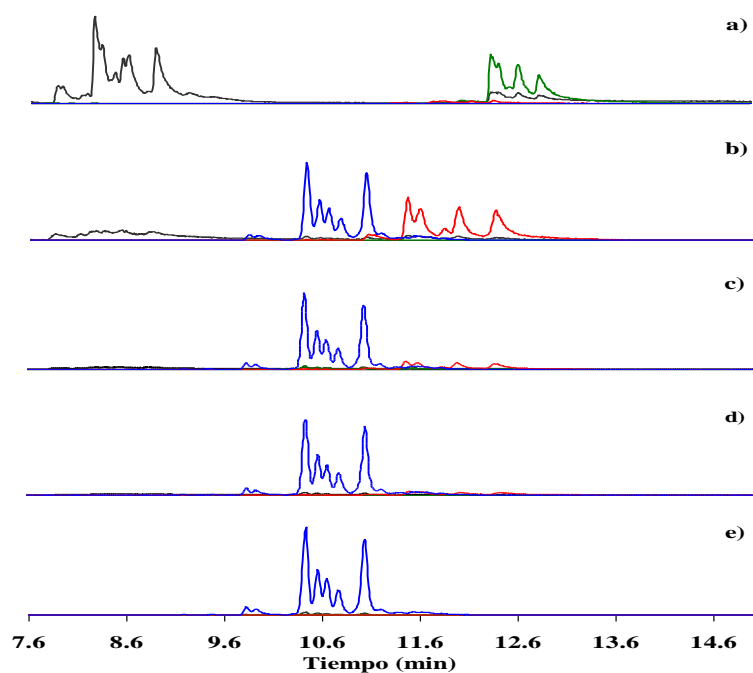
### **II.4.1.3. Determinación de la cantidad de agente derivatizante**

Para determinar la cantidad de BSA necesaria para derivatizar muestras de extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima se realizó un pequeño estudio en el que se analizaron mediante GC-MS muestras de 2.5 mg/mL de SME 529 a las que se había añadido entre 100 y 500  $\mu$ L de agente sililante. El proceso de derivatización se llevó a cabo manteniendo las muestras a 50 °C durante 30 minutos con un baño termostático (LAUDA), de acuerdo al método propuesto por Staniewski y Szymanowski [90SS] para extractantes derivados de 5-nonilsalicilaldoxima.

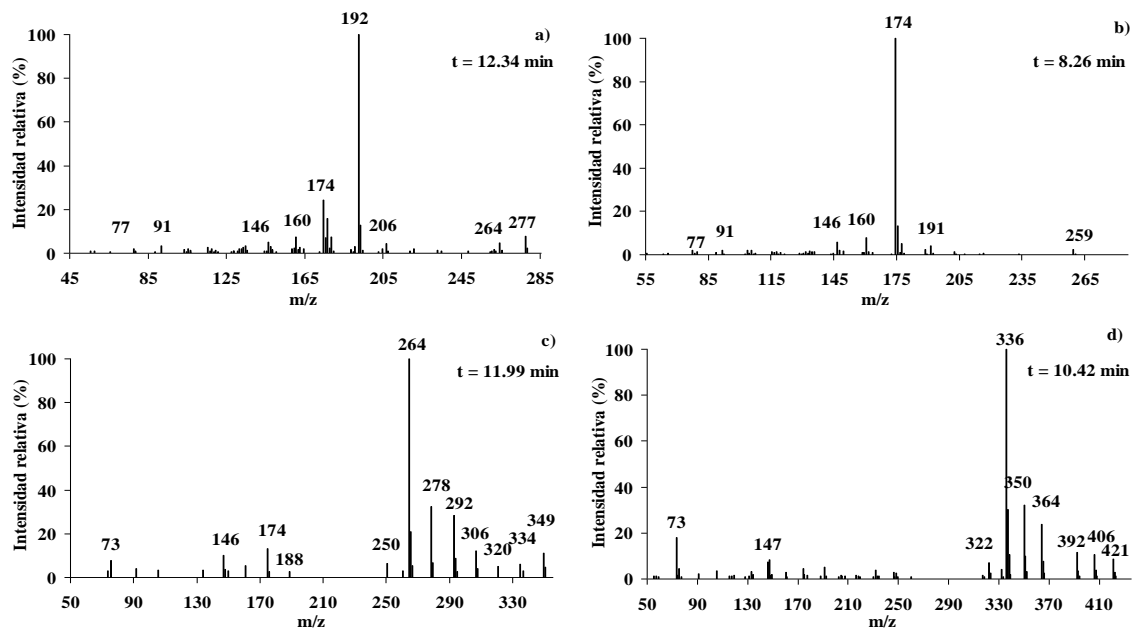
La eficacia de la derivatización fue verificada mediante un seguimiento de la variación de determinados iones con respecto a la concentración de agente sililante. Para ello se eligieron los iones  $m/z$  192, 174, 264 y 336, correspondientes al pico base del grupo de isómeros más numeroso de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima no derivatizada ( $m/z$  192), de sus productos de deshidratación ( $m/z$  174) y de sus derivados monosililados ( $m/z$  264) y disililados ( $m/z$  336), respectivamente. La Figura II.44 muestra como al adicionar 100  $\mu$ L BSA no se detecta la presencia de los iones  $m/z$  174 y 192, mientras que se observan los iones  $m/z$  264 y 336 debidos a los derivados mono y disililados, respectivamente. A medida que se adiciona más agente derivatizante disminuye la presencia del derivado monosililado ( $m/z$  264) y aumenta la proporción del disililado ( $m/z$  336), de modo que al adicionar 500  $\mu$ L la muestra está totalmente derivatizada.

La Figura II.45 recoge los espectros de masas representativos de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima no derivatizada, de sus productos de deshidratación y de los derivados mono y disililados, obtenidos al adicionar 100  $\mu$ L de BSA. Así mismo, en la Figura II.46 se muestra tanto un espectro de masas representativo de los isómeros de nonilfenol no derivatizado (muestra sin derivatizar) como derivatizado, obtenido este último al derivatizar la muestra con 100  $\mu$ L de BSA.

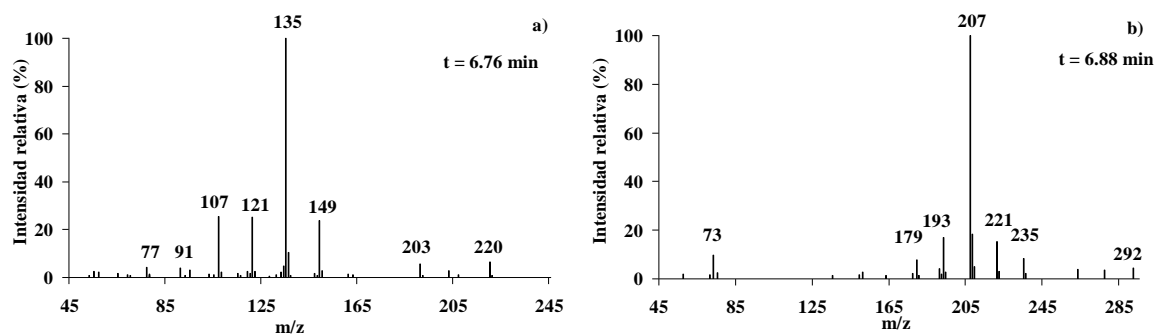




**Figura II.44:** Cromatogramas reconstruidos de iones de SME 529 (2.5 mg/mL) empleando los iones  $m/z$  174 ---, 192 ---, 264 --- y 336 ---, variando el contenido en BSA: a) 0 mg/mL; b) 100  $\mu$ L; c) 200  $\mu$ L; d) 300  $\mu$ L y e) 500  $\mu$ L.

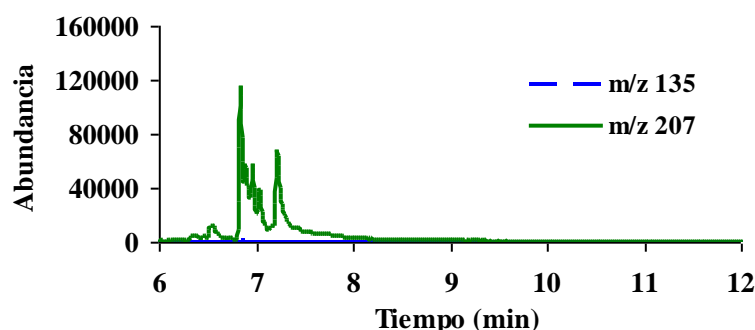


**Figura II.45:** Espectros de masas representativos de: a) 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima; b) deshidratación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima); c) derivado monosililado de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y d) derivado disililado (SME 529 parcialmente derivatizado;  $V_{BSA} = 100 \mu$ L).



**Figura II.46:** Espectros de masas representativos de: a) nonilfenol sin derivatizar y b) nonilfenol derivatizado ( $V_{BSA} = 100 \mu\text{L}$ ).

La Figura II.46 muestra cómo la cantidad de nonilfenol presente en SME 529 se derivatiza en su totalidad al adicionar 100  $\mu\text{L}$  de BSA ya que en los espectros de masas registrados para el extractante no se observa la presencia del ión a  $m/z$  135 y en cambio está presente el ión a  $m/z$  207. Los citados iones corresponden a los picos base del grupo de isómeros más numeroso de nonilfenol no derivatizado y derivatizado, respectivamente. No obstante, con el objeto de determinar si el proceso de derivatización propuesto permite derivatizar muestras de nonilfenol más concentradas se preparó una disolución de tNP de 1 mg/mL, que fue sometida a derivatización, empleando la mayor cantidad de agente derivatizante considerada (500  $\mu\text{L}$  BSA). La Figura II.47 evidencia la muestra está totalmente derivatizada, ya que no está presente el ión  $m/z$  135.



**Figura II.47:** Cromatogramas reconstruidos de iones de tNP derivatizado (1 mg/mL) empleando los iones a  $m/z$  135 y  $m/z$  207.  $V_{BSA} = 500 \mu\text{L}$ .

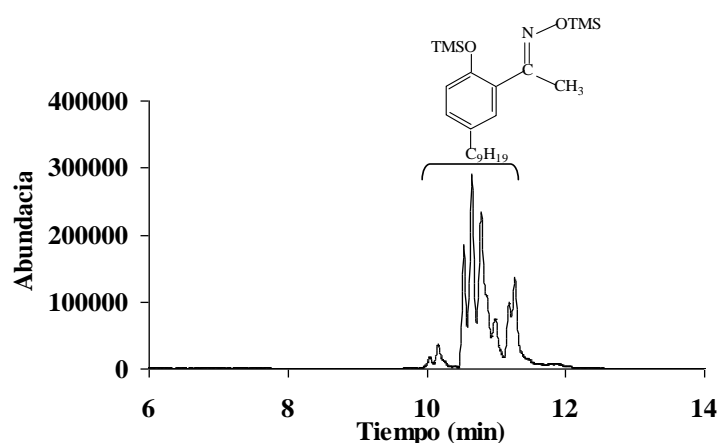
Por lo tanto, para llevar a cabo la determinación de los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y de nonilfenol en SME 529, LIX 84, LIX 84 y LIX 84-IC se utilizarán muestras derivatizadas con un contenido en extractante inferior a 2.5 mg/mL,

conteniendo todas ellas 500  $\mu\text{L}$  de BSA en un volumen total de disolución de 2 mL. La derivatización de las muestras se llevará a cabo durante un período de 30 minutos, manteniendo una temperatura constante de 50  $^{\circ}\text{C}$  con un baño termostático. En estas condiciones las muestras están totalmente derivatizadas y, además, se registran picos de mayor abundancia debido a que los derivados sililados son más estables, no se degradan en las condiciones de trabajo planteadas y presentan mayor volatilidad y estabilidad, por lo que son más adecuados para aplicaciones GC mejorando así la respuesta cromatográfica, con el consiguiente aumento de sensibilidad.

#### II.4.1.4. Resultados GC-MS

##### II.4.1.4.1. Calibrado de alquilacetofenonaoxima

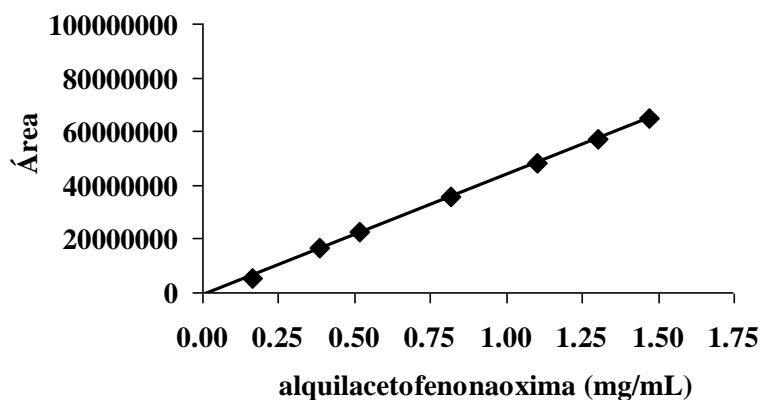
La Figura II.48 muestra el cromatograma de gases (MS) correspondiente a una disolución patrón derivatizada de HNAPO. El grupo de picos señalado, entre 10.06 y 11.28 minutos, presenta el ión molecular  $m/z$  421, correspondiente a los isómeros derivatizados de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima.



**Figura II.48:** Cromatograma de gases de una disolución patrón derivatizada de HNAPO (0.83 mg/mL).

En la Figura II.45d se ha mostrado el espectro de masas correspondiente al derivado disililado de uno de los isómeros mayoritarios de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima presente en HNAPO. En el espectro se observan los iones  $m/z$  336, 322, 350, 364 y 392, correspondientes al pico base y a fragmentos significativos, respectivamente.

En la Figura II.49 se recoge la curva de calibrado obtenida empleando muestras derivatizadas de HNAPO. Los valores de área se han determinado integrando de forma conjunta la totalidad de picos que eluyen entre 10.06 y 11.28 minutos, observándose un comportamiento lineal en el intervalo comprendido entre 0.16 – 1.47 mg/mL de alquilacetofenonaoxima.



**Figura II.49:** Calibrado de alquilacetofenonaoxima.

La reproducibilidad del método cromatográfico propuesto se evaluó a tres niveles de concentración (0.52, 1.10 y 1.47 mg/mL) inyectando cinco veces cada estándar. En los tres casos se obtuvieron porcentajes de desviación estándar relativa inferiores al 6.0 %.

El criterio empleado para determinar los valores de los límites de detección (MDL) y de cuantificación (LOQ) del método ha consistido en medir 7 muestras conteniendo la menor concentración de analito empleada en el calibrado (0.16 mg/mL). Las señales obtenidas se han introducido en la ecuación de calibrado y la desviación estándar ( $s$ ) de las concentraciones así calculadas se ha multiplicado por el parámetro  $t$  de Student al 99% para calcular el límite de detección del método. El límite de cuantificación se ha calculado teniendo en cuenta 10 veces la desviación estándar.

En la Tabla II.18 se recopilan los parámetros estadísticos indicados.

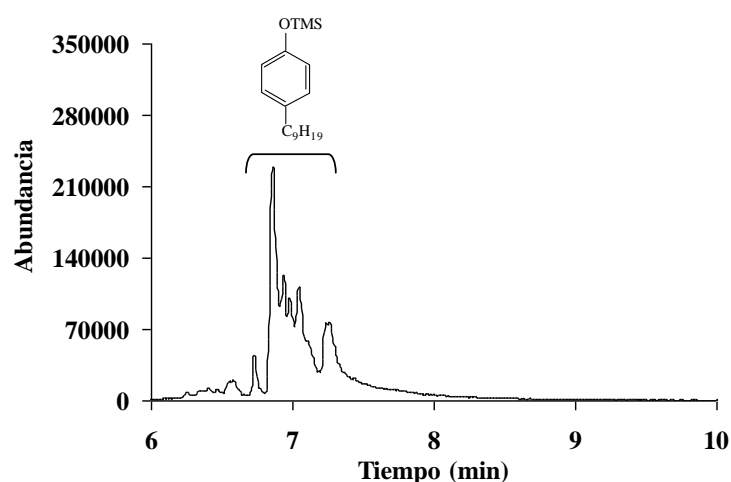
**Tabla II.18:** Parámetros estadísticos del método de calibración de los isómeros de alquilacetofenonaoxima realizado mediante GC-MS.

GC-MS	
Intervalo lineal (mg/mL)	0.16 – 1.47
Pendiente	$(44.80 \pm 0.37) 10^6$
Ordenada	$(-1.08 \pm 0.35) 10^6$
$r^2$	0.999
MDL (mg/mL)	0.023
LOQ (mg/mL)	0.073
Reproducibilidad en el día % RSD	5.4 / 6.0 / 3.8
<b>(0.52 / 1.10 / 1.47 (mg/mL) (n= 5)</b>	

MDL =  $s_{n=7} \times t_{99\%}$ ; LOQ =  $10 \times s_{n=7}$  ( $C_{\text{alquilacetofenonaoxima}} = 0.16 \text{ mg/mL}$ ).

#### II.4.1.4.2. Calibrado de tNP

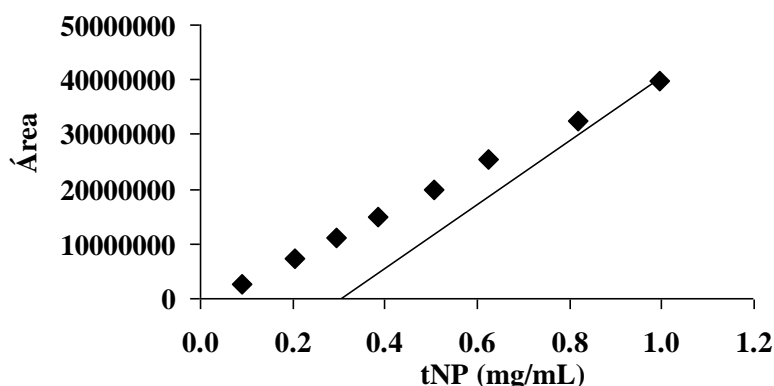
La Figura II.50 muestra el cromatograma de gases (MS) de una disolución patrón derivatizada del estándar tNP, donde se observa un grupo de picos que presentan el ión molecular  $m/z$  292 correspondiente a los isómeros derivatizados de nonilfenol. La resolución de los picos cromatográficos se ve limitada debido a la coelución de los isómeros.



**Figura II.50:** Cromatograma de gases de una disolución patrón de tNP (1.0 mg/mL).

Al comparar los espectros de masas de nonilfenol derivatizado y sin derivatizar, Figura II.46, se observan los mismos iones significativos, con la diferencia de 72 unidades de masa, por lo que ambos tipos de isómeros presentan el mismo mecanismo de fragmentación para la cadena alquílica. Los espectros de los isómeros sililados presentan, además, el ion  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$  ( $m/z$  73) característico en derivados sililados.

La curva de calibrado obtenida con muestras derivatizadas del estándar tNP (Acros) aparece representada en la Figura II.51. Los valores de área se han determinado integrando los picos que eluyen entre 6.73 y 7.27 minutos. La curva de calibrado obtenida es lineal en el intervalo comprendido entre 0.09 – 1.00 mg/mL de tNP.



**Figura II.51:** Calibrado de tNP.

La reproducibilidad del método cromatográfico propuesto se evaluó a tres niveles de concentración (0.09, 0.50 y 1.00 mg/mL), inyectando cinco veces cada estándar. En los tres casos se obtuvieron porcentajes de desviación estándar relativa inferiores al 5.0 %. Los valores de los límites de detección y cuantificación del método se han calculado a partir de la desviación estándar de 7 réplicas correspondientes a la disolución de menor concentración de tNP (0.09 mg/mL), como se ha explicado en el apartado anterior. La Tabla II.19 recoge los parámetros estadísticos indicados.

**Tabla II.19:** Parámetros estadísticos del método de calibración de tNP realizado mediante GC-MS.

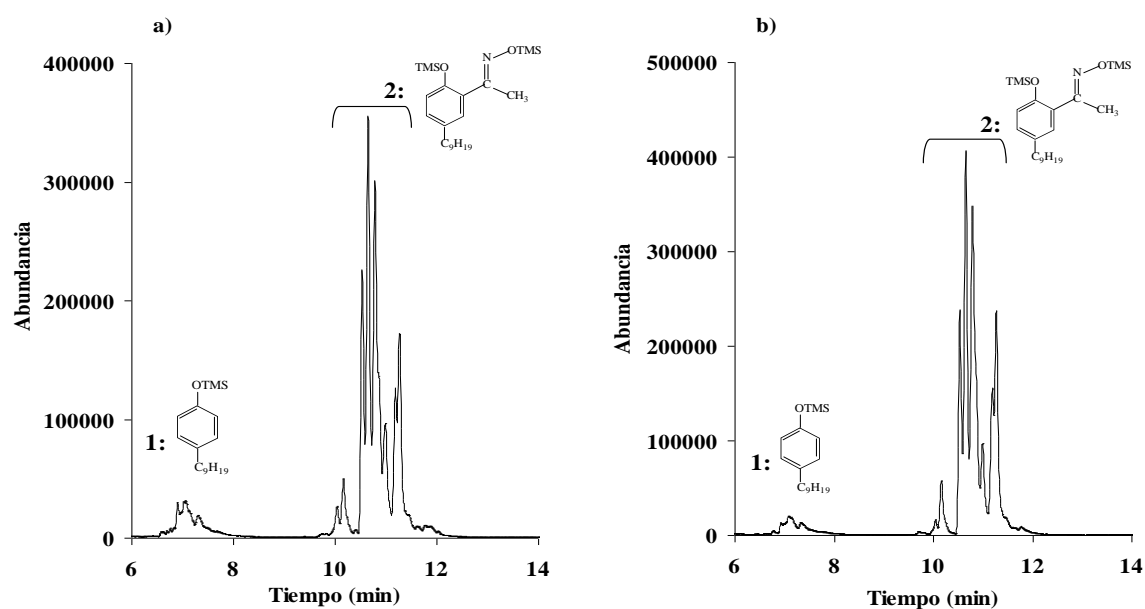
GC-MS	
Intervalo lineal (mg/mL)	0.09 – 1.00
Pendiente	$(41.35 \pm 0.46) 10^6$
Ordenada	$(-10.41 \pm 2.62) 10^5$
$r^2$	0.999
MDL (mg/mL)	0.023
LOQ (mg/mL)	0.072
Reproducibilidad en el día	3.9 / 3.9 / 5.0
% RSD (0.09 / 0.50 / 1.00 mg/mL) (n= 5)	

$$\text{MDL} = s_{n=7} \times t_{99\%}; \text{LOQ} = 10 \times s_{n=7} (C_{\text{tNP}} = 0.09 \text{ mg/mL}).$$

#### II.4.1.4.3. Aplicación: Análisis de extractantes industriales

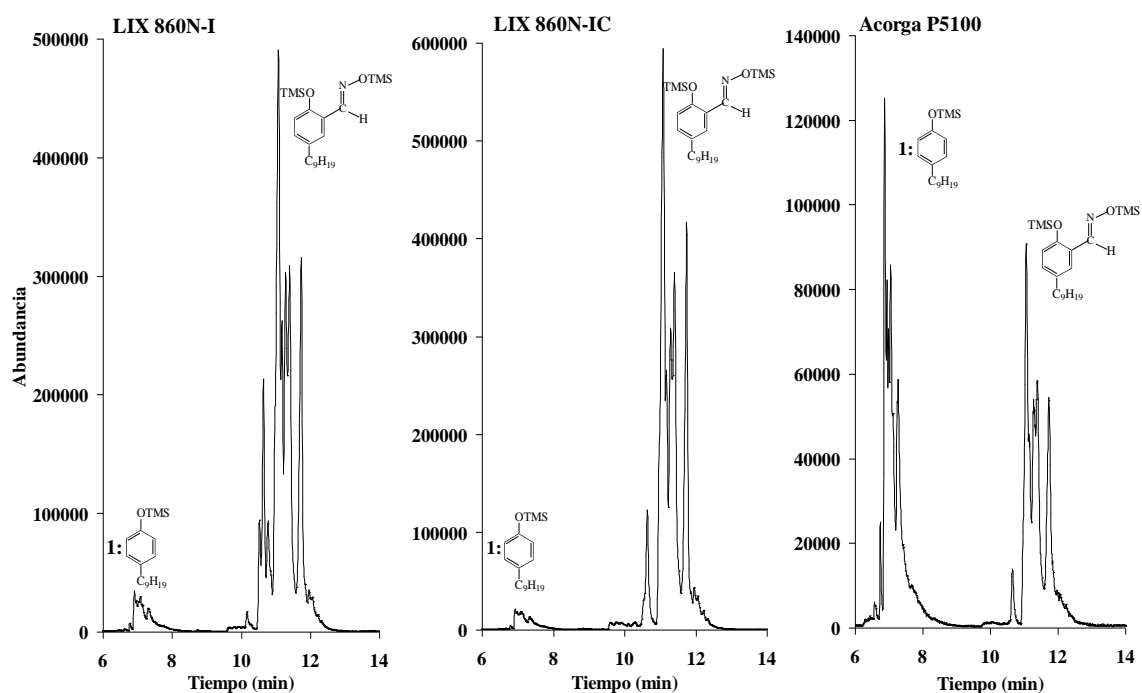
Los métodos propuestos fueron utilizados para determinar las concentraciones de los isómeros de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol presentes en los extractantes SME 529 y LIX 84. Adicionalmente se evaluó la aplicabilidad del método para determinar nonilfenol en extractantes de tipo aldoxima tales como LIX 860N-I, LIX 860N-IC y Acorga P5100.

En la Figura II.52 se recogen los cromatogramas de gases de muestras derivatizadas de SME 529 y LIX 84. Los grupos de picos identificados como 1 y 2 presentan los iones moleculares  $m/z$  292 y 421, respectivamente, correspondientes a los isómeros derivatizados de nonilfenol y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima.



**Figura II.52:** Cromatogramas de gases de muestras derivatizadas de: a) SME 529 (1.79 mg/mL); b) LIX 84 (1.72 mg/mL).

Por otro lado la Figura II.53 muestra los cromatogramas de gases de muestras derivatizadas de LIX 860N-I, LIX 860N-IC y Acorga P5100, que incorporan nonilfenol en su composición.



**Figura II.53:** Cromatogramas de gases de muestras derivatizadas de los extractantes LIX 860N-I (3.38 mg/mL), LIX 860N-IC (3.68 mg/mL) y Acorga P5100 (1.14 mg/mL), obtenidas mediante GC-MS.

En la Figura II.53 se observan dos grupos de picos entre 6.7 y 7.3 minutos y entre 10.6 y 11.7 minutos que corresponden a los isómeros sililados de nonilfenol ( $m/z$  292) y de 5-nonilsalicilaldoxima ( $m/z$  407), respectivamente. Los extractantes basados en 5-nonilsalicilaldoxima presentan, por tanto, un comportamiento cromatográfico similar al de SME 529 y LIX 84. Se observa que el área del grupo de picos debidos a los isómeros de nonilfenol en Acorga P5100 es similar a la encontrada para el componente activo, lo que indica una elevada concentración de nonilfenol en este compuesto.

Finalmente es de destacar que los isómeros sililados de los componentes activos de ambos tipos de extractantes eluyen a tiempos de retención similares y no coeluyen con los isómeros del éter sililado de nonilfenol.

La cuantificación de los isómeros de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol se ha realizado en base a las curvas de calibrado mostradas en las Figuras II.49 y II.51. Cada muestra de extractante se inyectó un total de 5 veces. El porcentaje en peso de



alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol determinados en SME 529 y LIX 84 se recoge en la Tabla II.20. Por otro lado, el porcentaje de nonilfenol determinado en LIX 860N-I, LIX 860N-IC y Acorga P5100 aparece recogido en la Tabla II.21. El valor de la desviación estándar se ha calculado de acuerdo a la Ecuación (II.1).

**Tabla II.20:** *Porcentaje en peso de los isómeros de alquilacetofenonaoxima y nonilfenol, obtenido mediante GC-MS, en los extractantes SME 529 y LIX 84.*

<b>Extractante</b>	<b>% alquilacetofenonaoxima (mayoritariamente 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima)</b>	<b>% nonilfenol (mayoritariamente 4-NP)</b>
SME 529	49.2 ± 0.8	8.4 ± 0.9
LIX 84	51.5 ± 0.9	5.7 ± 1.0

% (w/w) ± t×s; t = Parámetro de Student para un nivel de confianza del 95%.

**Tabla II.21:** *Porcentaje en peso de nonilfenol obtenido mediante GC-MS en los extractantes LIX 860N-I, LIX 860N-IC y Acorga P5100.*

<b>Extractanete</b>	<b>% nonilfenol (mayoritariamente 4-NP)</b>
LIX 860N-I	6.5 ± 0.4
LIX 860N-IC	4.9 ± 0.4
Acorga P5100	48.8 ± 1.1

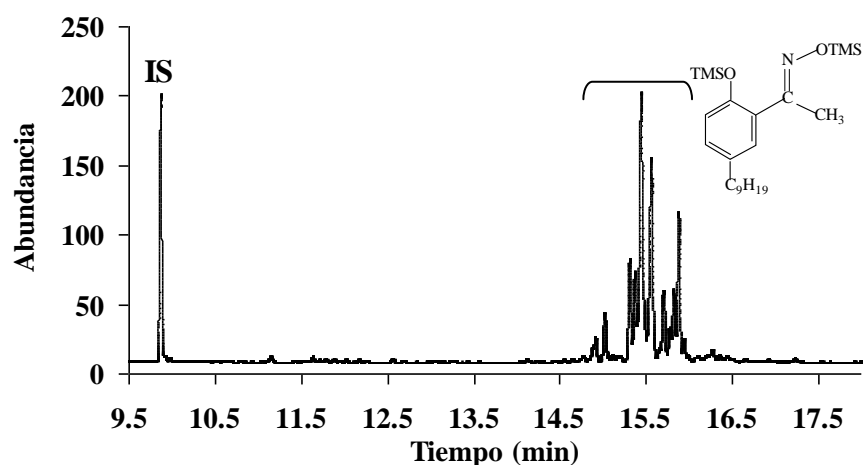
% (w/w) ± t×s; t = Parámetro de Student para un nivel de confianza del 95%.

#### II.4.1.5. Resultados GC-FID

Previamente a la determinación de los compuestos de interés se realizó una serie de pruebas preliminares con muestras de SME 529 empleando disoluciones de distintos compuestos (*n*-hexadecano, fenantreno, naftaleno, decano, bencilo) para valorar su empleo como estándar interno. La finalidad del estudio era detectar si tiene lugar la coelución de los posibles estándares con alguno de los componentes de los extractantes comerciales (alquilacetofenonaoxima, 4-nonilfenol y diluyente). El estudio reveló que de entre los compuestos probados únicamente *n*-hexadecano permitía obtener un cromatograma en el que el pico del estándar no coeluye con ninguno de los isómeros de alquilacetofenonaoxima, ni con nonilfenol, ni con el diluyente. Además, *n*-hexadecano proporciona un pico cromatográfico bien resuelto y fácilmente identificable, por lo que fue seleccionado para ser usado como estándar interno y desarrollar los métodos de análisis GC-FID detallados a continuación.

##### II.4.1.5.1. Calibrado de alquilacetofenonaoxima

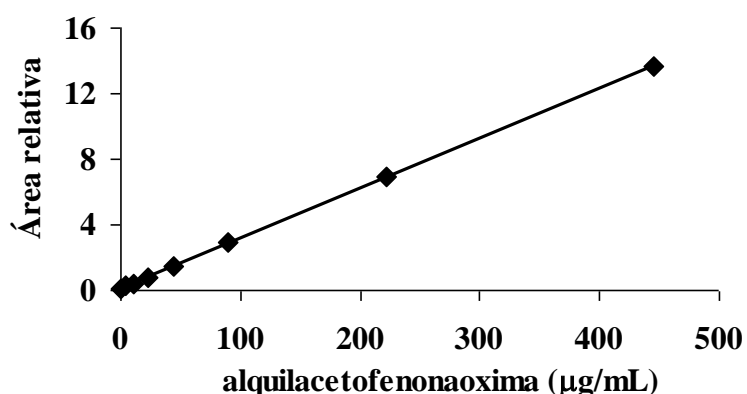
La Figura II.54 muestra el cromatograma de gases (FID) correspondiente a una disolución patrón derivatizada de HNAPO.



**Figura II.54:** Cromatograma de gases de una disolución patrón derivatizada de HNAPO (225.2  $\mu\text{g/mL}$ ). (IS: *n*-hexadecano).

En la figura anterior se observa un grupo de picos entre 14.92 y 15.94 minutos debidos a los isómeros derivatizados de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima. El pico cromatográfico con tiempo de retención 9.9 minutos corresponde al estándar interno *n*-hexadecano.

La Figura II.55 muestra la curva de calibrado correspondiente a alquilacetofenonaóxima. Los valores de área se han determinado considerando la suma de las áreas de los picos que eluyen entre 14.92 y 15.94 minutos, y de forma relativa al área del pico del patrón interno.



**Figura II.55:** Calibrado de alquilacetofenonaóxima.

La curva de calibrado es lineal en el intervalo estudiado, comprendido entre 4.5 y 445.1 µg/mL de alquilacetofenonaóxima. La reproducibilidad en el día del método cromatográfico se evaluó a tres niveles de concentración (4.5, 222.5 y 445.1 µg/mL), inyectando 5 veces cada estándar. En los tres casos se obtuvieron porcentajes de desviación estándar relativa inferiores a 4.2 %. La reproducibilidad entre días se evaluó a lo largo de tres días a los tres niveles de concentración indicados.

Los valores de los límites de detección y cuantificación se calcularon como la concentración correspondiente a la señal del blanco más 3 y 10 veces la desviación estándar de 5 medidas correspondiente a la señal del blanco, respectivamente. Por otro lado, los límites de detección y cuantificación del método se determinaron considerando la desviación estándar de 7 réplicas correspondientes a una disolución conteniendo la menor concentración de analito empleada en el calibrado (4.5 µg/mL), concentración

próxima al límite de cuantificación estimado, tal y como se ha detallado en el apartado I.4.1.4. En la Tabla II.22 se recopilan los parámetros estadísticos determinados.

**Tabla II.22:** Parámetros estadísticos del método de calibración de alquilacetofenonaoxima realizado mediante GC-FID.

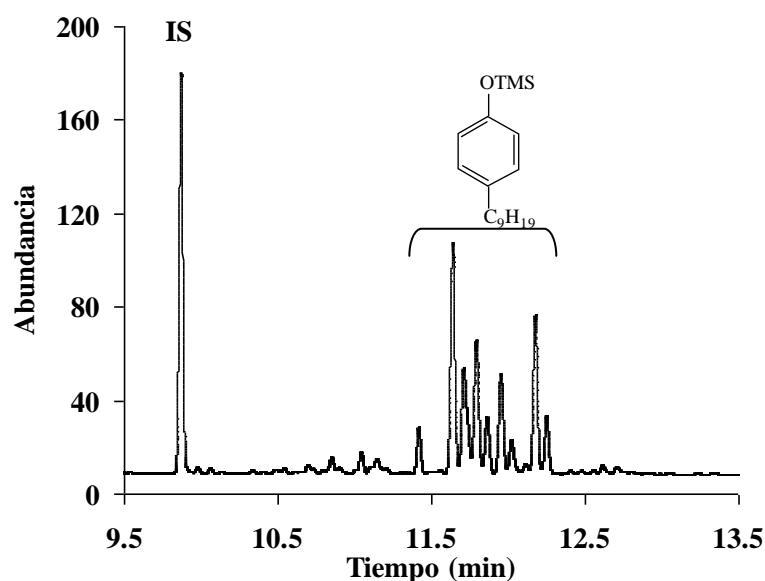
GC-FID	
Intervalo lineal ( $\mu\text{g/mL}$ )	4.5 – 445.1
Pendiente	$(30.53 \pm 0.11)10^{-3}$
Ordenada	$(10.1 \pm 2.0)10^{-2}$
$r^2$	0.999
Límite de detección ( $\mu\text{g/mL}$ )	$1.3^a / 0.6^b$
Límite de cuantificación ( $\mu\text{g/mL}$ )	$4.2^a / 3.7^b$
Reproducibilidad en el día	4.2 / 4.1 / 3.3
% RSD (4.5 / 222.5 / 445.1 ( $\mu\text{g/mL}$ )) (n= 5)	
Reproducibilidad entre días	5.4 / 2.2 / 4.4
% RSD (4.5 / 222.5 / 445.1 ( $\mu\text{g/mL}$ )) (n = 7)	

<sup>a</sup>MDL =  $s_{n=7} \times t_{99\%}$ ; LOQ =  $10 \times s_{n=7}$  ( $C_{\text{alquilacetofenonaoxima}} = 4.5 \mu\text{g/mL}$ ).

<sup>b</sup> $Y_{\text{LOD}} = Y_b + 3 \times s_b$ ;  $Y_{\text{LOQ}} = Y_b + 10 \times s_b$ .

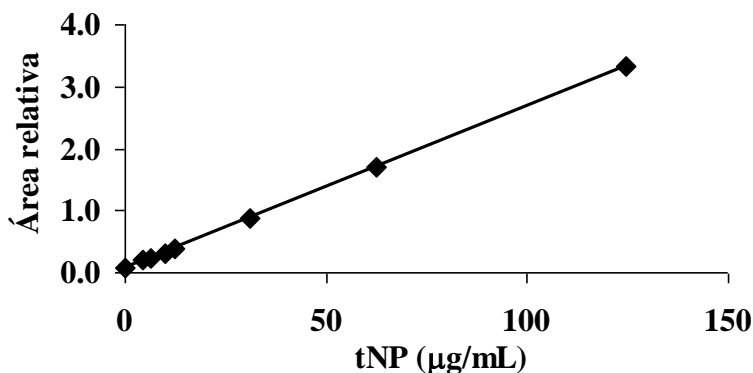
#### II.4.1.5.2. Calibrado de tNP

La Figura II.56 muestra el cromatograma de gases (FID) de una disolución patrón derivatizada de tNP.



**Figura II.56:** Cromatograma de gases de una disolución patrón derivatizada de tNP (124.7  $\mu\text{g/mL}$ ). (IS: n-hexadecano).

El calibrado se llevó a cabo considerando la suma de las áreas de los picos que eluyen entre 10.70 y 12.26 minutos, de forma relativa al área del pico de *n*-hexadecano. Los resultados obtenidos aparecen recogidos en la Figura II.57.



**Figura II.57:** Calibrado de tNP.

La curva de calibrado obtenida presenta un comportamiento lineal en el intervalo considerado, 4.5 – 124.7 µg/mL de tNP. La reproducibilidad del método cromatográfico en el día y entre días se evaluó a tres niveles de concentración (4.5, 62.4 y 124.7 µg/mL), obteniendo en todos los casos porcentajes inferiores a 4.5 %. Al igual que en el caso anterior, los límites de detección y cuantificación se han calculado teniendo en cuenta la desviación estándar de 5 medidas del blanco y la desviación estándar de 7 medidas de una disolución conteniendo la menor concentración de tNP empleada en el calibrado (4.5 µg/mL), concentración próxima al límite de cuantificación estimado. En la Tabla II.23 se recopilan los parámetros estadísticos determinados.

**Tabla II.23:** Parámetros estadísticos del método de calibración de tNP realizado mediante GC-FID.

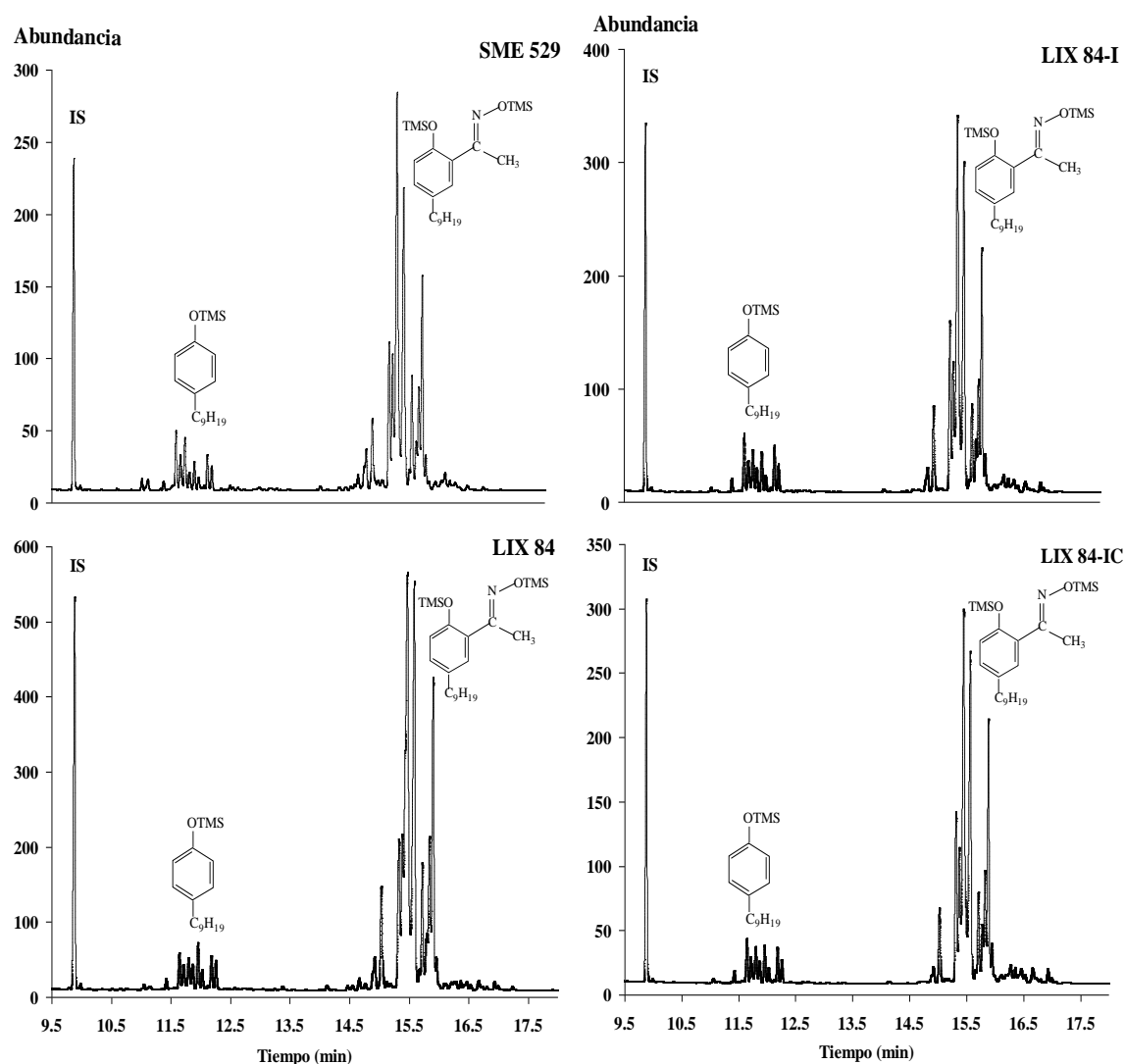
<b>GC-FID</b>	
<b>Intervalo lineal (µg/mL)</b>	4.5 – 124.7
<b>Pendiente</b>	$(26.202 \pm 0.089)10^{-3}$
<b>Ordenada</b>	$(6.48 \pm 0.45)10^{-2}$
<b><math>r^2</math></b>	0.999
<b>Límite de detección (µg/mL)</b>	0.9 <sup>a</sup> / 0.7 <sup>b</sup>
<b>Límite de cuantificación (µg/mL)</b>	2.8 <sup>a</sup> / 2.2 <sup>b</sup>
<b>Reproducibilidad en el día</b>	2.4 / 3.9 / 2.3
<b>% RSD (6.2 / 62.3 / 124.7 µg/mL) (n = 5)</b>	
<b>Reproducibilidad entre días</b>	4.5 / 2.6 / 2.6
<b>% RSD (6.2 / 62.3 / 124.7 µg/mL) (n = 7)</b>	

<sup>a</sup>MDL =  $s_{n=7} \times t_{99\%}$ ; LOQ =  $10 \times s_{n=7}$  ( $C_{tNP} = 4.5 \mu\text{g/mL}$ ).

<sup>b</sup> $Y_{LOD} = Y_b + 3 \times s_b$ ;  $Y_{LOQ} = Y_b + 10 \times s_b$ .

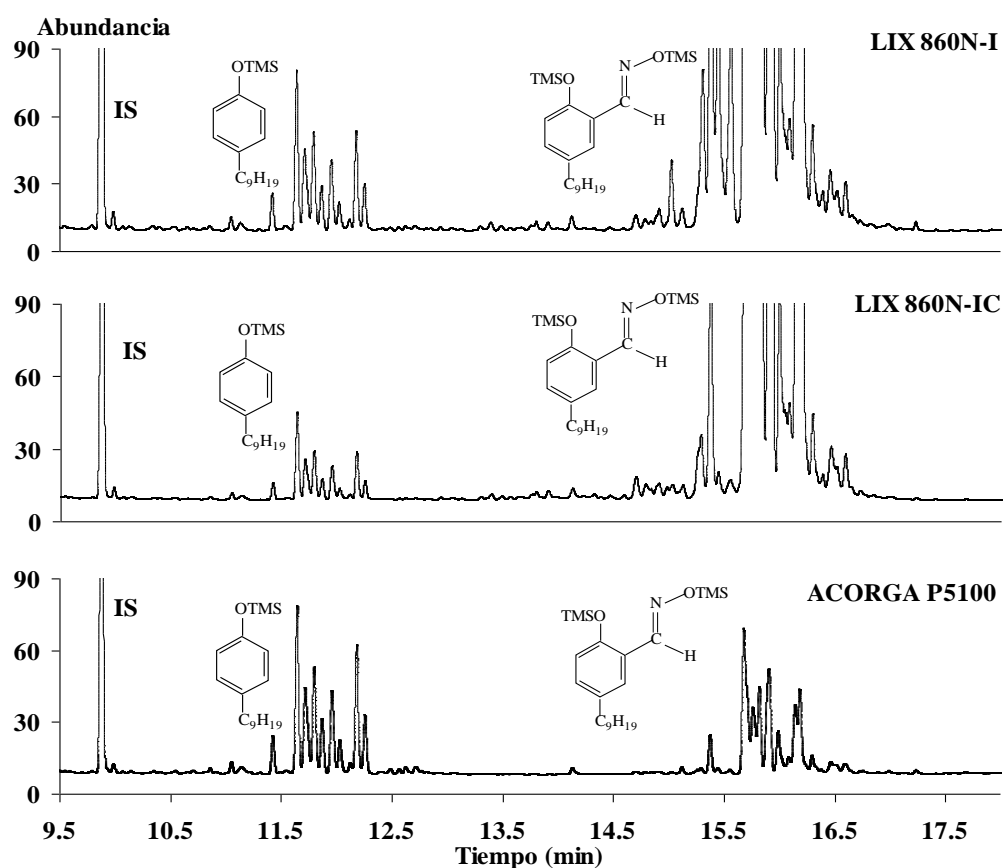
#### II.4.1.5.3 Aplicación: Análisis de extractantes industriales.

Los métodos propuestos se emplearon para cuantificar alquilacetofenonaoxima y nonilfenol en los extractantes SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC. Adicionalmente, nonilfenol fue cuantificado en los extractantes LIX 860N-IC, LIX 860N-IC y Acorga P5100. La Figura II.58 recoge los cromatogramas de gases de extractantes SME 529, LIX 84, LIX 85-I y LIX 84IC. Los picos correspondientes a los isómeros de nonilfenol y de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima derivatizados fueron identificados mediante la comparación de sus tiempos de retención con los observados en tNP (Figura II.54) y HNAPO (Figura II. 56). Así, el grupo de picos comprendido entre 14.92 y 15.94 minutos es debido a los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima derivatizada, mientras que el grupo de picos comprendidos entre 10.70 y 12.26 minutos corresponde a los isómeros de nonilfenol derivatizado. El pico cromatográfico del patrón interno, *n*-hexadecano, presenta un tiempo de retención 9.9 minutos.



**Figura II.58:** Cromatogramas de gases de muestras derivatizadas de SME 529 (550  $\mu\text{g/mL}$ ); LIX 84 (588  $\mu\text{g/mL}$ ); LIX 84-I (526  $\mu\text{g/mL}$ ) y LIX 84-IC (441  $\mu\text{g/mL}$ ). (IS: n-hexadecano).

Por otro lado la Figura II.59 muestra los cromatogramas de gases de los extractantes LIX 860N-I, LIX 860N-IC y corga P5100. El grupo de picos registrado entre 10.7 y 12.3 minutos corresponde a los isómeros sililados de nonilfenol.



**Figura II.59:** Cromatogramas de gases de muestras derivatizadas de los extractantes LIX 860N-I (507  $\mu\text{g/mL}$ ), LIX 860N-IC (508  $\mu\text{g/mL}$ ) y Acorga P5100 (118  $\mu\text{g/mL}$ ), obtenidas mediante GC-FID. (IS: Estándar interno).

Cada disolución de extractante se inyectó un total de 5 veces, calculando el valor de la desviación estándar de acuerdo a la Ecuación (II.1) descrita previamente. En la Tabla II.24 se recoge el porcentaje en peso de alquilacetofenonaóxima y de nonilfenol presente en SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC, mientras que la Tabla II.25 recoge el porcentaje en peso de nonilfenol en los extractantes LIX 860N-I, LIX 860N-IC y Acorga P5100



**Tabla II.24:** Porcentaje en peso de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol obtenido mediante GC-FID en SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC.

<b>Extractante</b>	<b>% alquilacetofenonaoxima (mayoritariamente 2-hidroxi-5- nonilacetofenonaoxima)</b>	<b>% nonilfenol (mayoritariamente 4-NP)</b>
SME 529	47.9 ± 0.5	8.8 ± 0.1
LIX 84	52.4 ± 0.5	5.9 ± 0.1
LIX 84-I	49.2 ± 0.5	7.7 ± 0.1
LIX 84-IC	54.6 ± 0.6	8.0 ± 0.1

% (w/w) ± t×s; t = Parámetro de Student para un nivel de confianza del 95%.

**Tabla II.25:** Porcentaje en peso de nonilfenol, obtenido mediante GC-FID en LIX 860N-I, LIX 860N-IC y Acorga P5100.

<b>Extractante</b>	<b>% nonilfenol (mayoritariamente 4-NP)</b>
LIX 860N-I	6.5 ± 0.1
LIX 860N-IC	4.2 ± 0.1
Acorga P5100	50.6 ± 0.5

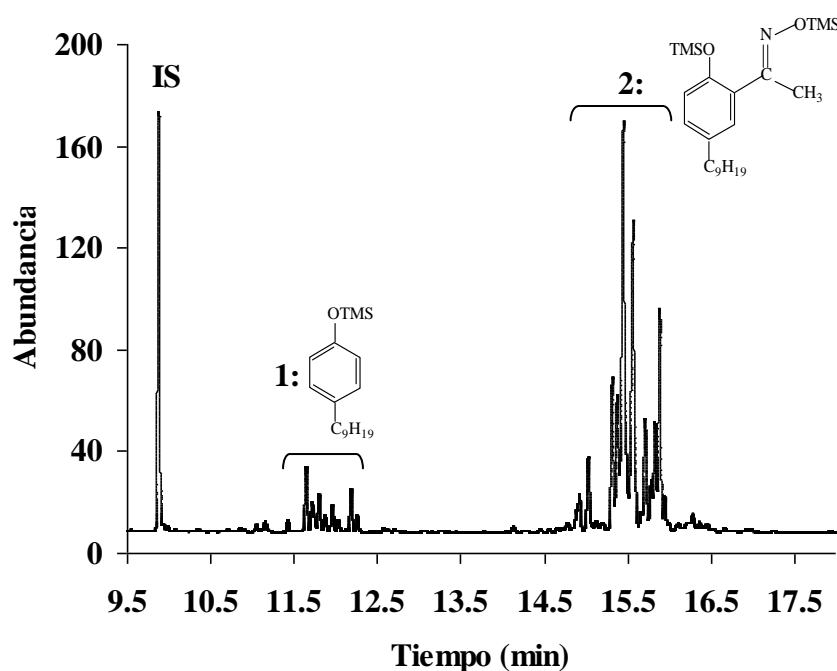
% (w/w) ± t×s; t = Parámetro de Student para un nivel de confianza del 95%.

***II.4.1.5.4. Determinación simultánea de alquilacetofenonaoxima y nonilfenol. Aplicación: Análisis de extractantes industriales.***

El método cromatográfico propuesto mediante GC-FID ha permitido establecer que el contenido medio en alquilacetofenonaoxima en los extractantes analizados es aproximadamente siete veces superior al de nonilfenol. Considerando esta relación, y con el objeto de minimizar el coste operacional asociado a la elaboración de métodos de calibración individuales, en este apartado se ha planteado el desarrollo de un nuevo método GC-FID que permita la determinación simultánea de ambos analitos en extractantes comerciales.

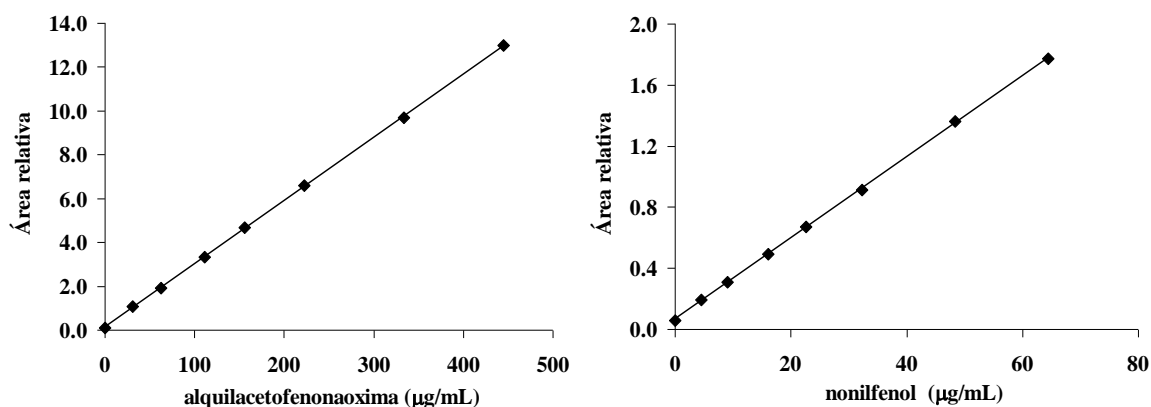
Teniendo en cuenta la relación existente entre los analitos y considerando que el compuesto purificado (HNAPO) contiene 98.8 % de alquilacetofenonaoxima y 1.2 % de nonilfenol, se prepararon disoluciones stock 9.01 mg/mL de HNAPO y 1.18 mg/mL de tNP.

Los patrones de calibración se prepararon a partir de las disoluciones stock mezclando volúmenes iguales de cada disolución, lo que permitió mantener constante la relación entre los dos analitos en todo el intervalo de concentración estudiado. 31.2 - 445.1 µg/mL de alquilacetofenonaoxima y 4.5 - 64.4 µg/mL de nonilfenol, conteniendo todas ellas 2.5 mL del reactivo BSA como agente derivatizante y 46.2 µg/mL de *n*-hexadecano. El contenido de nonilfenol de los patrones incluye tanto el existente en la mezcla técnica como el presente en el compuesto purificado (1.2 %). En la Figura II.60 se muestra el cromatograma obtenido de una de las disoluciones.



**Figura II.60:** Cromatograma de gases correspondiente a a una disolución patrón derivatizada conteniendo alquilacetofenonaoxima (222.5  $\mu\text{g/mL}$ ) y nonilfenol (32.2  $\mu\text{g/mL}$ ). (IS: *n*-hexadecano).

Los resultados correspondientes al calibrado aparecen recogidos en la Figura II.61. Al igual que en los dos casos anteriores, la suma de las áreas de los picos correspondientes a los isómeros de alquilacetofenonaoxima y nonilfenol derivatizados se ha tomado de forma relativa con respecto al pico cromatográfico de *n*-hexadecano.



**Figura II.61:** Calibrado de alquilacetofenonaoxima y nonilfenol.

Las curvas de calibrado son lineales en los intervalos estudiados. La reproducibilidad del método cromatográfico se evaluó del mismo modo que en los métodos de calibración individual planteados para cada analito. Los valores de los límites de detección y cuantificación se han calculado a partir de la desviación estándar de 5 medidas del blanco y a partir de la desviación estándar de 7 medidas de una disolución conteniendo 31.2 µg/mL de alquilacetofenonaoxima y 4.5 µg/mL de nonilfenol, como se ha detallado en los apartados anteriores. En la Tabla II.26 se recopilan los parámetros estadísticos determinados.

**Tabla II.26:** *Parámetros estadísticos del método de calibración simultáneo de alquilacetofenonaoxima y nonilfenol realizado mediante GC-FID.*

<b>GC-FID</b>	<b>alquilacetofenonaoxima</b>	<b>nonilfenol</b>
<b>Intervalo lineal (µg/mL)</b>	31.2 – 445.1	4.5 – 64.4
<b>Pendiente</b>	$(28.82 \pm 0.10)10^{-3}$	$(26.54 \pm 0.15)10^{-3}$
<b>Ordenada</b>	$(1.38 \pm 0.23)10^{-1}$	$(6.75 \pm 0.47)10^{-2}$
<b><math>r^2</math></b>	0.999	0.999
<b>Límite de detección (µg/mL)</b>	2.6 <sup>a</sup> / 0.8 <sup>b</sup>	1.3 <sup>a</sup> / 0.9 <sup>b</sup>
<b>Límite de cuantificación (µg/mL)</b>	8.4 <sup>a</sup> / 5.6 <sup>b</sup>	4.0 <sup>a</sup> / 3.8 <sup>b</sup>
<b>Reproducibilidad en el día</b>	2.6 / 3.0 / 1.4	4.7 / 3.1 / 1.0
<b>% RSD (n=5)<sup>*</sup></b>		
<b>Reproducibilidad entre días</b>	4.7 / 3.9 / 3.6	6.2 / 3.4 / 3.8
<b>% RSD (n = 7)<sup>*</sup></b>		

<sup>a</sup>MDL =  $s_{n=7} \times t_{99\%}$ ; LOQ =  $10 \times s_{n=7}$  ( $C_{\text{alquilacetofenonaoxima}} = 31.2 \mu\text{g/mL}$  y  $C_{\text{nonilfenol}} = 4.5 \mu\text{g/mL}$ ).

<sup>b</sup> $Y_{\text{LOD}} = Y_b + 3 \times s_b$ ;  $Y_{\text{LOQ}} = Y_b + 10 \times s_b$ .

<sup>\*</sup>31.1 / 222.5 / 445.1 (µg/mL) de alquilacetofenonaoxima y 4.5, 32.2 y 64.4 (µg/mL) de nonilfenol.

El método propuesto se empleó para determinar simultáneamente alquilacetofenonaoxima y nonilfenol en los extractantes SEME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC.

Cada disolución de extractante se inyectó un total de 5 veces, calculando el valor de la desviación estándar de acuerdo a la Ecuación (II.1) descrita previamente. En la Tabla II.27 se recoge el porcentaje en peso de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol presente en SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC.

**Tabla II.27:** Porcentaje en peso de alquilacetofenonaoxima y nonilfenol, obtenido mediante GC-FID en SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC.

Extractante	% alquilacetofenonaoxima (mayoritariamente 2-hidroxi- 5-nonilacetofenonaoxima)	% nonilfenol (mayoritariamente 4-NP)
SME 529	48.4 ± 0.5	9.0 ± 0.5
LIX 84	51.7 ± 0.6	5.6 ± 0.6
LIX 84-I	51.5 ± 0.6	8.3 ± 0.6
LIX 84-IC	55.9 ± 0.5	7.8 ± 0.5

% (w/w) ± t×s; t = Parámetro de Student para un nivel de confianza del 95%.

## II.4.2. Conclusiones

En el presente capítulo se han desarrollado y validado varios métodos analíticos mediante técnicas cromatográficas (GC-MS, GC-FID) para la determinación de alquilacetofenonaoxima y nonilfenol en muestras derivatizadas de extractantes industriales. El compuesto purificado (HNAPO) y tNP (mezcla comercial de isómeros de nonilfenol) se han empleado como patrones para llevar a cabo los calibrados. El empleo de la técnica de derivatización ha permitido evitar la deshidratación de alquilacetofenonaoxima como consecuencia de las altas temperaturas del sistema cromatográfico.

El método GC-MS presenta la ventaja de ser apropiado para la determinación cualitativa y cuantitativa de alquilacetofenonaoxima y nonilfenol. A pesar de la coelución existente debido a la presencia de los diferentes isómeros, esta técnica permite elaborar cromatogramas reconstruidos de iones que, junto con los espectros de masas, posibilitan la identificación de los compuestos presentes en las muestras a estudio. Con este método se han alcanzado valores de límites de detección de 23.1 µg/mL para alquilacetofenonaoxima y de 22.6 µg/mL para tNP, obteniendo valores de reproducibilidad inferiores al 6.0 %. Los límites de detección (MDL) y cuantificación (LOQ) se han calculado a partir de la desviación estándar del patrón de menor concentración de cada analito.

El método GC-MS desarrollado se ha aplicado al análisis de muestras de los extractantes industriales SME 529 y LIX 84, así como a los extractantes basados en 5-nonilsalicilaldoxima (LIX 860-I, LIX 860N-IC y Acorga P5100) que incluyen

nonilfenol en su composición. Los contenidos medios en alquilacetofenonaoxima y nonilfenol hallados mediante este método son de 49.2 % y 8.4 % en SME 529 y 51.5 % y 5.7 % en LIX 84. Por otro lado, los extractantes LIX 860N-I y LIX 860N-IC contienen 6,5 % y 4,9 % de nonilfenol respectivamente, mientras que Acorga P5100 presenta un contenido en nonilfenol próximo al 50 %. Este último resultado concuerda con el obtenido por Staniewski et al. [90SS], quienes confirmaron la relación en peso 1:1 entre el componente activo 5-nonilsalicilaldoxima y nonilfenol establecida por el fabricante.

En cuanto a los métodos GC-FID, se han desarrollado dos, en función de si interesa determina alquilacetofenonaoxima y nonilfenol de forma individual o simultáneamente. La determinación individual podría ser llevada a cabo en muestras de extractantes que contengan en su composición tanto uno como ambos compuestos, mientras que el análisis simultáneo permitiría analizar muestras de extractantes que contengan ambos analitos, como es el caso de los extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, reduciendo así el coste y el tiempo de análisis. La determinación simultánea se llevó a cabo teniendo en cuenta que la concentración de alquilacetofenonaoxima existente en este tipo de extractantes es siete veces superior a la de nonilfenol, como ha sido determinada mediante los calibrados individuales GC-FID. En este último caso, los límites de detección y cuantificación determinados son ligeramente superiores que en la determinación individual de ambos analitos.

Los métodos GC-FID presentan buena reproducibilidad, obteniendo valores de porcentaje de desviación estándar relativa inferiores al 4.7 %. Además, estos métodos destacan por lograr mejorar la resolución de los picos cromatográficos y disminuir los valores de los límites de detección y cuantificación, habiéndose conseguido valores de límites de detección entre 18 y 25 veces inferiores a los obtenidos con GC-MS. Para determinar los límites de detección y de cuantificación se han utilizado dos criterios de cálculo diferentes, a partir de la desviación estándar del blanco o de la desviación estándar del patrón de menor concentración.

A modo de resumen, en la Tabla II.28 se indican los valores LOD y LOQ obtenidos tanto para los calibrados GC-FID como para los calibrados GC-MS

desarrollados. Como puede verse, se han obtenido valores de LOD y LOQ menores al considerar la señal del blanco.

**Tabla II.28:** Límites de detección y cuantificación de alquilacetofenonaoxima y nonilfenol determinados para los métodos cromatográficos GC-MS y GC-FID desarrollados.

Analito	Método cromatográfico	MDL <sup>a</sup> µg/mL	LOQ <sup>a</sup> µg/mL	LOD <sup>b</sup> µg/mL	LOQ <sup>b</sup> µg/mL
alquilacetofenonaoxima	GC-MS	23.1	73.5		
	GC-FID individual	1.3	4.2	0.6	3.7
	GC-FID simultáneo	2.6	8.4	0.8	5.6
nonilfenol	GC-MS	22.6	72.1		
	GC-FID individual	0.9	2.8	0.7	2.2
	GC-FID simultáneo	1.3	4.0	0.9	3.8

<sup>a</sup>MDL =  $s_{n=7} \times t_{99\%}$ ; LOQ =  $10 \times s_{n=7}$  (a la menor concentración de analito considerada).

<sup>b</sup> $Y_{LOD} = Y_b + 3 \times s_b$ ;  $Y_{LOQ} = Y_b + 10 \times s_b$ .

Los métodos propuestos fueron aplicados al análisis de muestras de los extractantes SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC. El porcentaje de alquilacetofenonaoxima en los extractantes estudiados está comprendido entre 47.9 y 55.9 %, siendo LIX 84-IC el extractante más concentrado en el componente activo y SME 529 el menos concentrado. Por otra parte, nonilfenol está presente en concentraciones que varían de 5.6 a 9.0 %, siendo SME 529 el que contiene mayor cantidad de nonilfenol y LIX 84 el que menos. Así mismo, se determinó el contenido de nonilfenol en los extractantes basados en 5-nonilsalicilaldoxima, LIX 860-I, LIX 860N-IC y Acorga P5100.

Finalmente, cabe señalar que los resultados obtenidos al analizar muestras de extractantes industriales mediante GC-FID y GC-MS son similares. Las Tablas II.29 y II.30 muestran, a modo de resumen, los resultados obtenidos con los distintos métodos cromatográficos desarrollados. Como puede apreciarse, no se observan desviaciones significativas entre los valores de porcentaje en peso de alquilacetofenonaoxima y de nonilfenol determinados para cada extractante con cada uno de los métodos propuestos. Los métodos GC-FID pueden ser apropiados en aquellos casos en los que se requiera

determinar cantidades de alquilacetofenonaoxima y nonilfenol pequeñas, ya que los límites de detección alcanzados con estos métodos ( $LOD_{oxima} = 0.6 \mu\text{g/mL}$ ;  $LOD_{nonilfenol} = 0.7 \mu\text{g/mL}$ ;  $MDL_{oxima} = 1.3 \mu\text{g/mL}$ ;  $MDL_{nonilfenol} = 0.9 \mu\text{g/mL}$ ) son inferiores a los de GC-MS. Por su parte, los métodos GC-MS en aquellos casos en los que las cantidades a determinar son mayores ( $MDL_{oxima} = 23.1 \mu\text{g/mL}$ ;  $MDL_{nonilfenol} = 22.6 \mu\text{g/mL}$ ) y en los que además se precisa identificar alquilacetofenonaoxima y nonilfenol en los extractantes en estudio.

**Tabla II.29:** Porcentaje en peso de alquilacetofenonaoxima, obtenido mediante GC-MS y GC-FID, en SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC.

Extractante	% alquilacetofenonaoxima (mayoritariamente 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima)		
	GC-MS	GC-FID <sup>a</sup>	GC-FID <sup>b</sup>
SME 529	49.2 ± 0.8	47.9 ± 0.5	48.4 ± 0.5
LIX 84	51.5 ± 0.9	52.4 ± 0.5	51.7 ± 0.6
LIX 84-I		49.2 ± 0.5	51.5 ± 0.6
LIX 84-IC		54.6 ± 0.6	55.9 ± 0.5

% (w/w) ± t×s; t = Parámetro de Student para un nivel de confianza del 95%.

<sup>a</sup>: calibrado individual; <sup>b</sup>: calibrado simultáneo.

**Tabla II.30:** Porcentaje en peso de nonilfenol, obtenido mediante GC-MS y GC-FID, en SME 529, LIX 84, LIX 84-I, LIX 84-IC, LIX 860N-I, LIX 84N-IC y Acorga P5100.

Extractante	% nonilfenol (mayoritariamente 4-NP)		
	GC-MS	GC-FID <sup>a</sup>	GC-FID <sup>b</sup>
SME 529	8.4 ± 0.9	8.8 ± 0.1	9.0 ± 0.6
LIX 84	5.7 ± 1.0	5.9 ± 0.1	5.6 ± 0.6
LIX 84-I	-	7.7 ± 0.1	8.3 ± 0.6
LIX 84-IC	-	8.0 ± 0.1	7.8 ± 0.5
LIX 860N-I	6.5 ± 0.4	6.5 ± 0.1	-
LIX 860N-IC	4.9 ± 0.4	4.2 ± 0.1	-
Acorga P5100	48.8 ± 1.1	50.6 ± 0.5	-

% (w/w) ± t×s; t = Parámetro de Student para un nivel de confianza del 95%.

<sup>a</sup>: calibrado individual; <sup>b</sup>: calibrado simultáneo.



## II.5. REFERENCIAS

- 75A A.W. Ashbrook, *Hydrometallurgy*, 1(1), 5 (1975).
- 75B L.J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, Vol. 1, 3<sup>th</sup> Ed. Halsted Press, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1975).
- 76HH C. Hanson, M.A. Hughes, J.P. Preston and R.J. Whewell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38(12), 2306 (1976).
- 76SL W. Sowa, B.H. Light and I.J. Itzkovitch, *J. Chromatogr.*, 116(1), 197 (1976).
- 77PW J.S. Preston and R.J. Whewell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39(9), 1675 (1977).
- 77T T.T. Tammi, *Hydrometallurgy*, 2(4), 371 (1977).
- 78HR J.W. Hosking and N.M. Rice, *Hydrometallurgy*, 3(3), 217 (1978).
- 78RN N.M. Rice, M. Nedved and G.M. Ritcey, *Hydrometallurgy*, 3(1), 35 (1978).
- 79C J.H. Clark, *Can. J. Chem.*, 57(12), 1481 (1979).
- 80CC J. Castells, F. Camps, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Alhambra Longman, S.A., Madrid, 1995.
- 80WF R.J. Whewell, H.J. Foakes and M.A. Hughes, *Hydrometallurgy*, 7(1-2), 7 (1980).
- 82LK P. Lumme and P. Knuuttilla, *J. Therm. Anal.*, 25, 139 (1982).
- 82SA L.C. Stone, T.N. Andersen, J.C. Parr and D.D. Metcalf, *Anal. Chem.*, 54(12), 1965 (1982).
- 83KO M.E. Keeney and K. Osseo-Asare, *Polyhedron*, 3 (6), 641 (1984).
- 83MT Y. Miyake, Y. Takenoshita and M. Teramoto, *J. Chem. Eng. Jpn*, 16 (3), 203 (1983).
- 83P E.Y.O. Paatero, *Hydrometallurgy*, 11(2), 135 (1983).
- 84IT K. Inoue and H. Tsunomachi, *Hydrometallurgy*, 13, 73 (1984).
- 84P E.Y.O. Paatero, *Hydrometallurgy*, 13(2), 193 (1984).
- 89MS M. Majdan, R.P. Sperline, W.G. Gu, W.H. Yu and H. Freiser, *Solvent Extr. Ion Exch.* 7(6), 987 (1989).
- 90RL D. Rusinska-Roszak and M. Lozynski, *J. Prakt. Chem.* 332(3), 300 (1990).

- 90SS J. Staniewski and J. Szymanowski, *J. Chromatogr. A*, 503, 442 (1990).
- 90YA K. Yoshizuka, H. Arita, Y. Baba and K. Inoue, *Hydrometallurgy*, 23(2-3), 247 (1990).
- 93S J. Szymanowski, *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1993.
- 94OK A. Olszanowski and E. Krzyzanowska, *Hydrometallurgy*, 35(1), 79 (1994).
- 95KO E. Krzyzanowska and A. Olszanowski, *Hydrometallurgy*, 37(3), 375 (1995).
- 95NK M. Nikupaavo, M. Koskinen, J.P. Himberg and H. Elo, *J. Liquid Chromatogr.*, 18(17), 3435 (1995).
- 97B M.B. Bogacki, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 15(5), 731 (1997).
- 97OK A. Olszanowski, E. Krzyzanowska and K. Alejski, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 68(2), 236 (1997).
- 97RS E.J. Routledge and J.P. Sumpter, *J. Biol. Chem.* 272(6), 3280 (1997).
- 97WH T.F. Wheeler, J.R. Heim, M.R. La Torre and A.B. Janes, *J. Chrom. Sci.* 35, 19 (1997).
- 98SS R.P. Sperline, Y. Song, E. Ma and H. Freiser, *Hydrometallurgy*, 50(1), 23 (1998).
- 99A F.J. Alguacil, *Rev. Metal.*, 35(1), 53 (1999).
- 99KO(a) E. Krzyzanowska and A. Olszanowski, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC '99*, Spain, Barcelona, 287 (1999).
- 99KO(b) E. Krzyzanowska and A. Olszanowski, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC '99*, Spain, Barcelona, 293 (1999).
- 99TN Y. Tabira, M. Nakai, D. Asai, Y. Yakebe, Y. Tahara, T. Shinmyozu, M. Noguchi, M. Takatsuki and Y. Shimohigashi, *Eur. J. Biochem.*, 262(1), 240 (1999).
- 00CH C.Y. Cheng, C.A. Hughes, K.R. Barnard and K. Larcombe, *Hydrometallurgy*, 58(2), 135 (2000).
- 01BS M. Bustamante, G. Samalea, A. Álvarez and N. Torres, *Revista Cubana de Química*, XIII (3), 71 (2001).
- 01GD K. Günther, H.W. Dürbeck, E. Kleist, B. Thiele, H. Prast and M. Schwuher, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 371(6), 782 (2001).

- 01LL(a) J.O.Lalah, D. Lenoir, B. Henkelmann, N. Hertkorn, K. Günther, K.W. Schramm and A. Kettrup, *J. Labelled Compd. Radiopharm*, 44(6), 459 (2001).
- 01LL(b) J.O. Lalah, K.W. Schramm, D. Lenoir, B.Henkelmann, N. Hertkorn, G. Matuscher, A. Kettrup and K. Günther, *Chem. Eur. J.* 7(22), 4790 (2001).
- 02VS R. Vinken, B. Schmidt and A. Schäffer, *J. Labelled Compd. Radiopharm*, 45(14), 1253 (2002).
- 04HK Y. Horii, T. Katase, Y.S. Kim and N. Yamashita, *Bunseki Kagaku*, 53(10), 1139 (2004).
- 04KK Y. Kim, T. Katase, S. Sekine, T. Inoue,, M. Makino, T. Uchiyama, Y. Fujimoto and N. Yamashita, *Chemosphere*, 54(8), 1127 (2004).
- 04MV C.M. Diego, R. Vilaplana and F.G. Vílchez, *Óptica pura y aplicada*, 37(2), 111 (2004).
- 04OE A. Ocio, M. Elizalde, and J.A. Prieto, *J. Chromatogr. A*, 1032(1-2), 129 (2004).
- 04TH B. Thiele, V. Heinke, E. Kleist and K. Guenther, *Environ. Sci. Technol.*, 38(12), 3405 (2004).
- 05IH T. Ieda, Y. Horii, G. Petrick, N. Yamashita, N. Ochiai and K. Kannan, *Environ. Sci. Technol.*, 39(18), 7202 (2005).
- 05KK Y. Kim, T. Katase, M. Makino, T. Uchiyama, Y. Fujimoto, T. Inoue and N. Yamashita, *Aust. J. Ecotoxicol.*, 11, 137 (2005).
- 05PK I. Poljansek and M. Krajnc, *Acta Chim. Slov.*, 52(3), 238 (2005).
- 05RV A.S. Ruß, R. Vinken, I. Schuphan and B. Schmidt, *Chemosphere*, 60(11), 1624 (2005).
- 06CE H. Celik, G. Ekmekci, J. Ludvik, J. Picha and P. Zuman, *J. Phys. Chem. B*, 110(13), 6785 (2006).
- 06GK K. Guenther, E. Kleist and B. Thiele, *Anal Bioanal Chem*, 384(2), 542 (2006).
- 06MM M. Moeder, C. Martin, J. Harynuk, T. Górecki, R. Vinken and P.F.X. Corvini, *J. Chromatogr. A*, 1102(1-2), 245 (2006).
- 06PG T.G. Preuss, J. Gehrhardt, K. Schirmer, A. Coors, M. Rubach, A. Russ, P.D. Jones, J.P. Giesy and H.T. Ratte, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (16), 5147 (2006).

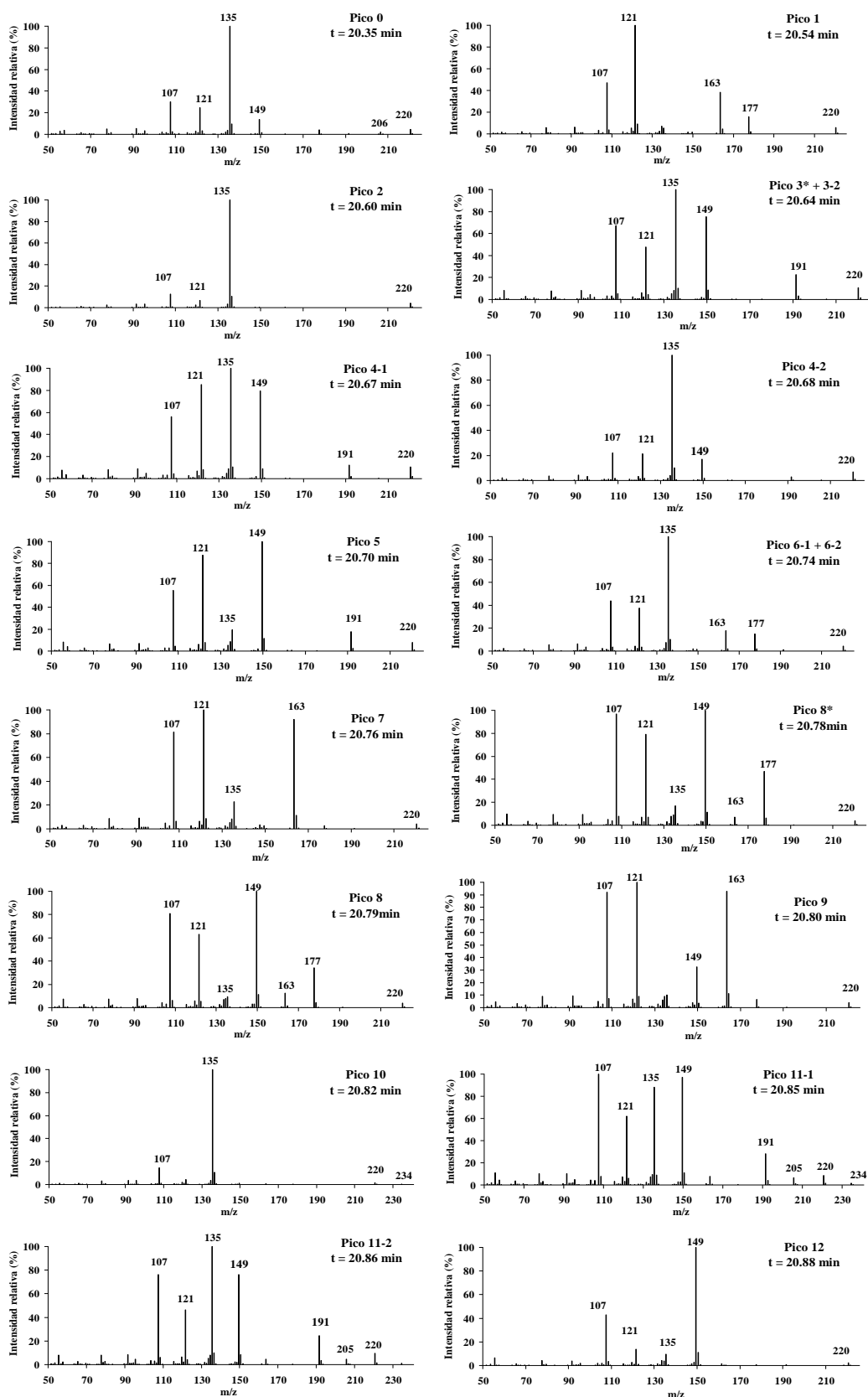
- 06ST H. Shioji, S. Tsunoi, Y. Kobayashi, T. Shigemori, M. Ike, M. Fujita, Y. Miyaji and M. Tanaka, *J. Health Sci.*, 52 (2), 132 (2006).
- 07MM C. Meinert, M. Moeder and W. Brack, *Chemosphere*, 70(2), 215 (2007).
- 07MO B. Menoyo, A. Ocio and M.P. Elizalde, *Chromatographia*, 65(1-2), 35 (2007).
- 07SU H. Saito, T. Uchiyama, M. Makino, T. Katase, Y. Fujimoto and D. Hashizume, *J. Health Sci.*, 53 (2), 177 (2007).
- 08F R. S. Forgan, Doctoral Thesis, Modification of Phenolic Oximes for Copper Extraction, University of Edinburg (2008).  
(<http://core.ac.uk/download/pdf/278583.pdf>)
- 08GR F.L.P. Gabriel, E.J. Routledge, A. Heidleberger, D. Rentsch, K. Guenther, W. Giger, J.P. Sumpter and H.P.E. Kohler, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (17), 6399 (2008).
- 08KO T. Katase, K. Okuda, Y. Kim, H. Eun, H. Takada, T. Uchiyama, H. Saito, M. Makino and Y. Fujimoto, *Chemosphere*, 70(11), 1961 (2008).
- 08MU M. Makino, T. Uchiyama, H. Saito, S. Ogawa, T. Iida, T. Katase and Y. Fujimoto, *Chemosphere*, 73(8), 1188 (2008).
- 08SP K. Staszak and K. Prochaska, *Hydrometallurgy*, 90(2-4), 75 (2008).
- 08UM T. Uchiyama, M. Makino, H. Saito, T. Katase and Y. Fujimoto, *Chemosphere*, 73(1), S60 (2008).
- 08WG F.S. Woollam and R.A. Grant, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC '08*, Tucson (Arizona), USA, 1, 281 (2008).
- 09B A. E. Butekova, *Russ.J. of Appl. Chem.*, 82(1), 23 (2009).
- 09BK M.S.S. Babu, P.G. Krishna, K.H. Reddy and G.H. Philip, *J. Chil. Chem. Soc.*, 54 (4), 339 (2009).
- 09EP R.P. Eganhouse, J. Pontolillo, R.B. Gaines, G.S. Frysinger, F.L.P. Gabriel, H.E. Kohler, W. Giger and L.B. Barber, *Environ. Sci. Technol.*, 43(24), 9306 (2009).
- 09NV P. Navarro, C. Vargas and S. Valladares, *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG*, 12(23), 88 (2009).
- 09OM A. Ocio, B. Menoyo and M. Elizalde, *Can. J. Anal. Sci. Spectros.*, 54(2), 63 (2009).
- 10BA R.M. Boehme, T. Andries, K.H. Dötz, B. Thiele and K. Guenther, *Chemosphere*, 80(7), 813 (2010).

- 10MM J.N. Miller, J.C. Miller, "Statistic and Chemometrics for Analytical Chemistry", 6<sup>th</sup> Ed. Prentice Hall, England, 2010.
- 10PK K. Park, H. Kim and P. K. Parhi, *Sep. Purif. Technol.*, 74(3), 294 (2010).
- 10VL C. Vamos and T.H. Lambert, Supplementary Material (ESI) for Chemical Science, The Royal Society of Chemistry, 2010.
- 11PV E. Paatero, S: Virolainen, J. Kortelainen and K. Jyrkkä, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC'11*, Santiago de Chile, Chile, 1 (2011).
- 11SH A.R. da Silva, M.H. Herbst, A.B.B. Ferreira, A.M. da Silva and L.C. Visentin, *Molecules*, 16(2), 1192 (2011).
- 11VO A. Vallejo, M. Olivares, L.A. Fernández, N. Etxebarria, S. Arrasate, E. Anakabe, A. Usobiaga and O. Zuloaga, *J. Chromatogr. A*, 1218(20), 3064 (2011).
- 11WH A.M. Wilson, D.K. Henderson, J. B. Love and P. A. Tasker, *Proc. ISEC'11, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC'11*, Santiago de Chile, Chile, 7 (2011).
- 12PM(a) Z. Pouramini and A. Moradi, *Res Chem Intermed*, 38(9), 2401 (2012).
- 12PM(b) Z. Pouramini and A. Moradi, *J. Korean Chem. Soc.*, 56 (3), 357 (2012).
- 14IL M. E. Ibrahim, T. A. Lasheen, H. B. Hassib and A. S. Helal, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 35(4), 599 (2014).

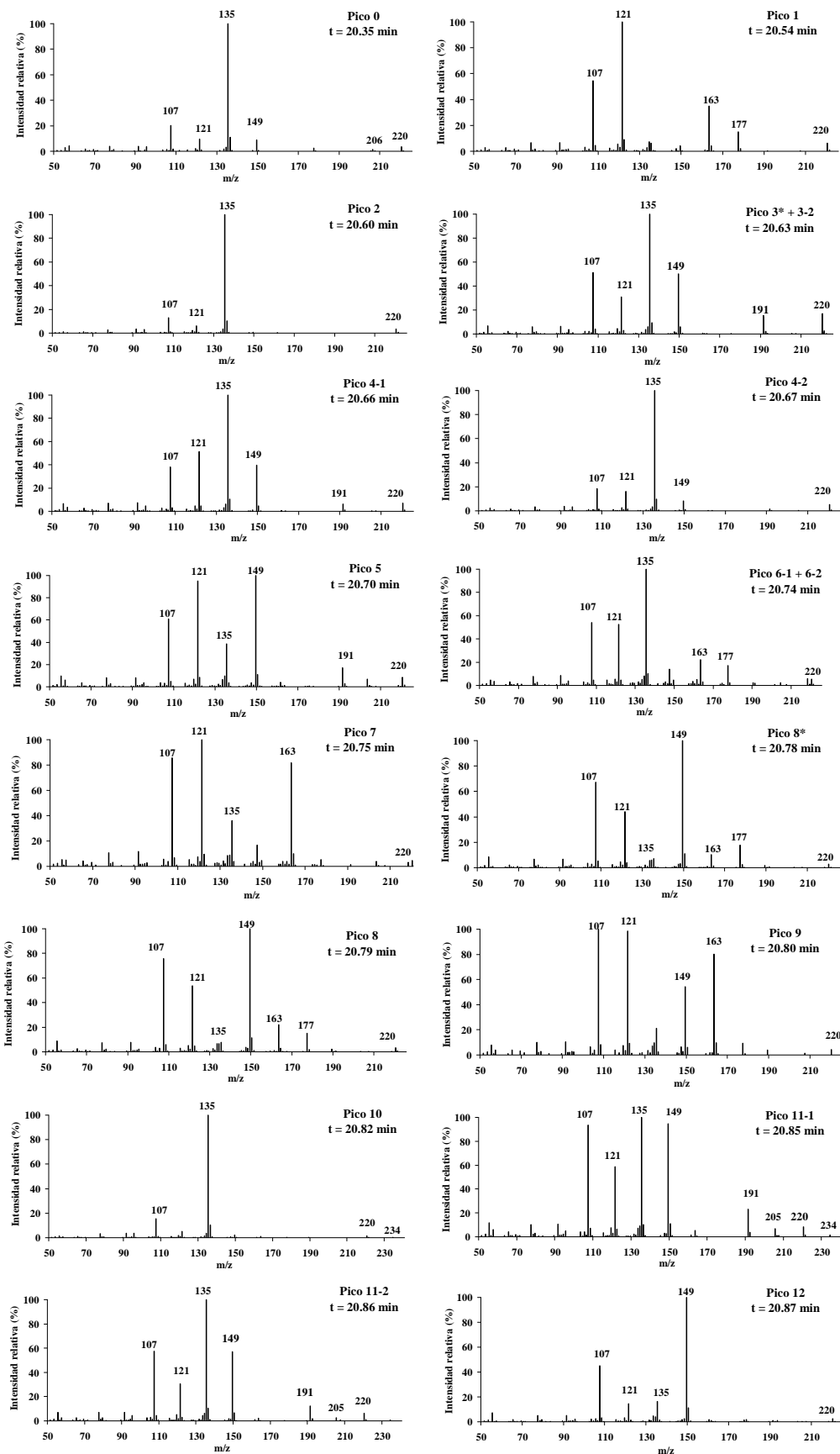
Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Modificada por la Directiva 2009/31/CE del Parlamento Europeo y del Consejo el 23 de abril de 2009 (<https://www.boe.es/doue/2000/327/L00001-00073.pdf>).

Directiva 2003/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de junio de 2003 por el que se modifica por vigesimosexta vez la Directiva 76/769/CEE del Consejo respecto a la limitación de la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos (nonilfenol, etoxilatos de nonilfenol y cemento (<https://www.boe.es/doue/2003/178/L00024-00027.pdf>)).

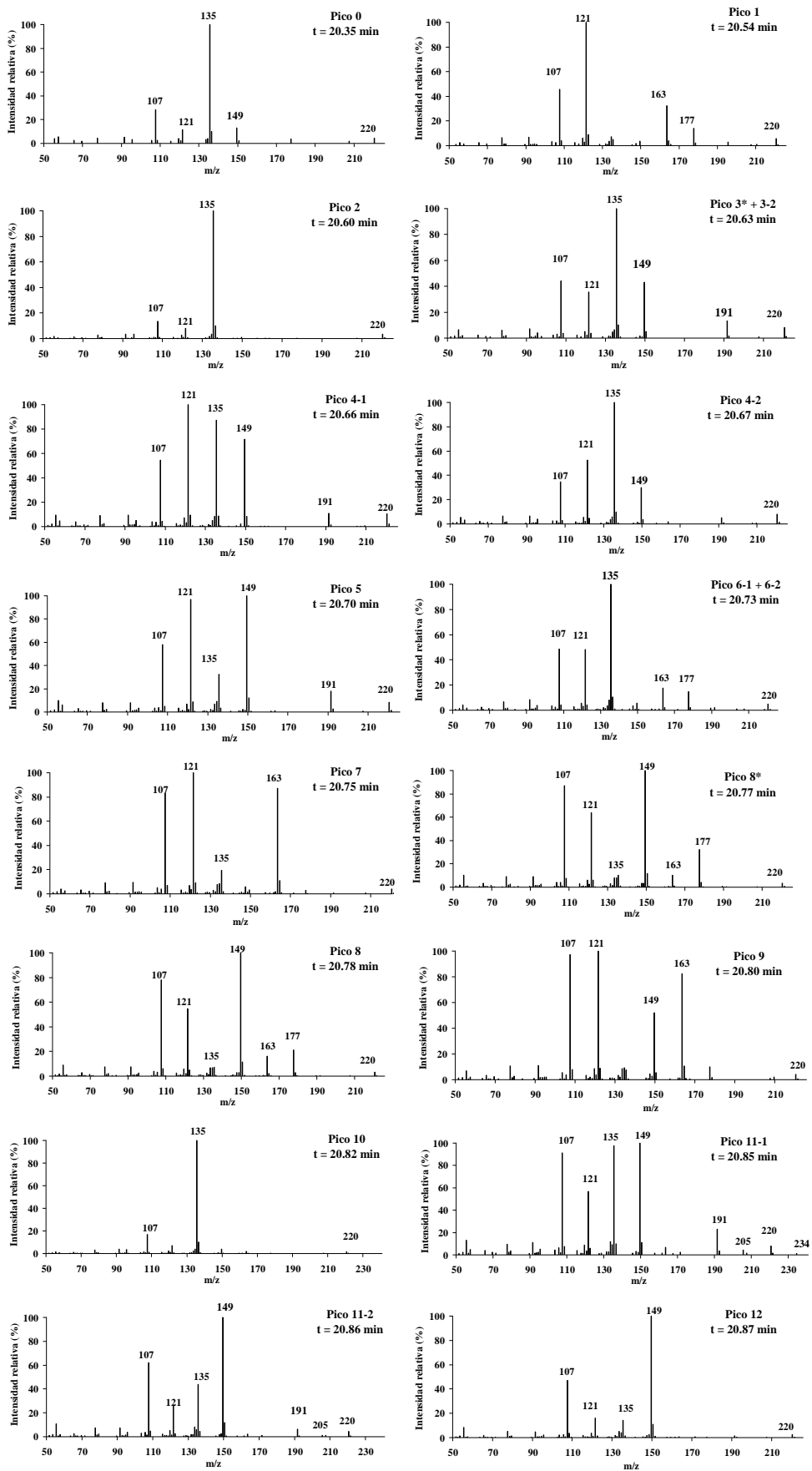
## II.6. APÉNDICES



**Apéndice II.1:** Espectros de masas de los isómeros para mayoritarios de NP presentes en tNP (Acros).



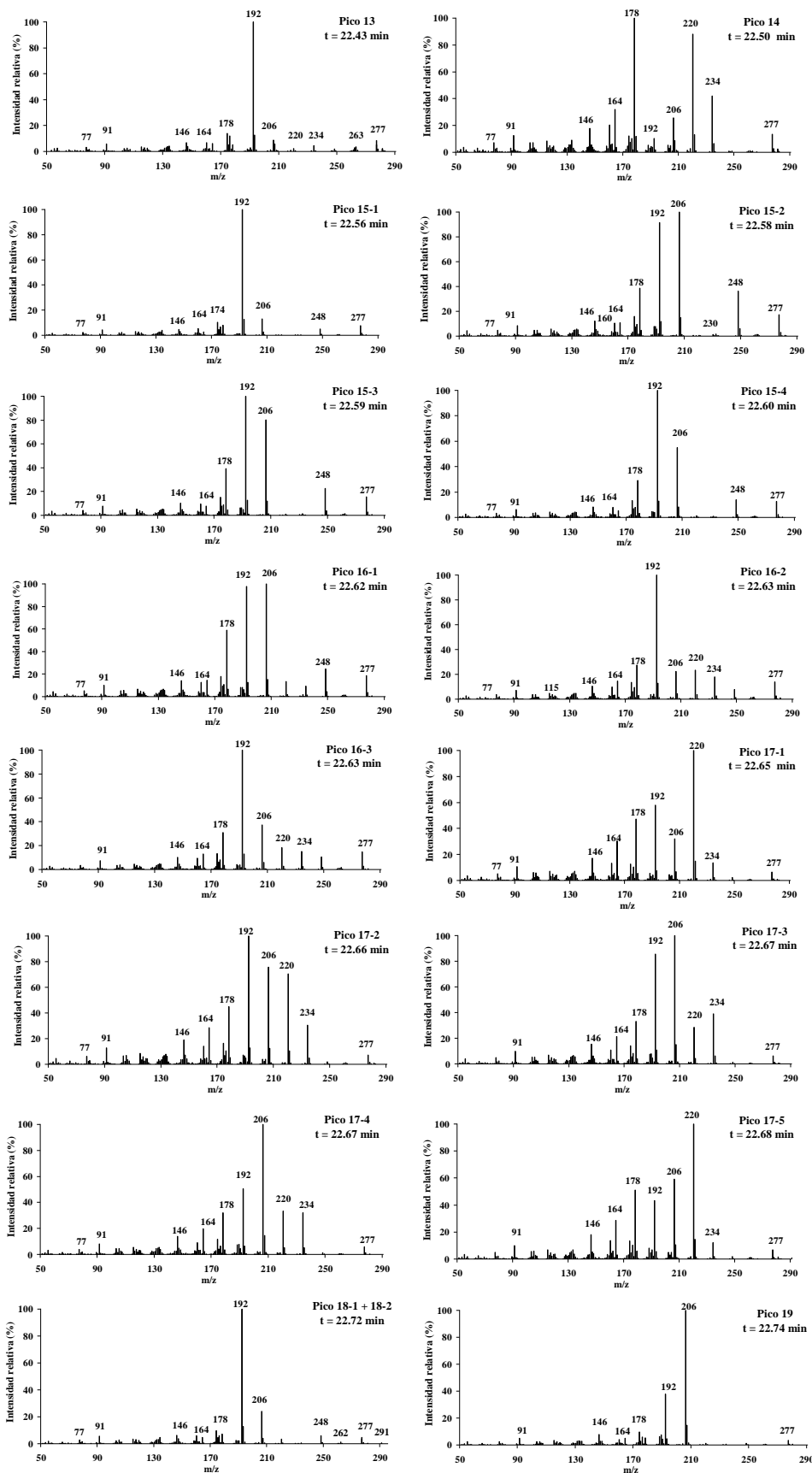
**Apéndice II.2:** Espectros de masas de los isómeros para mayoritarios de NP presentes en SME 529.



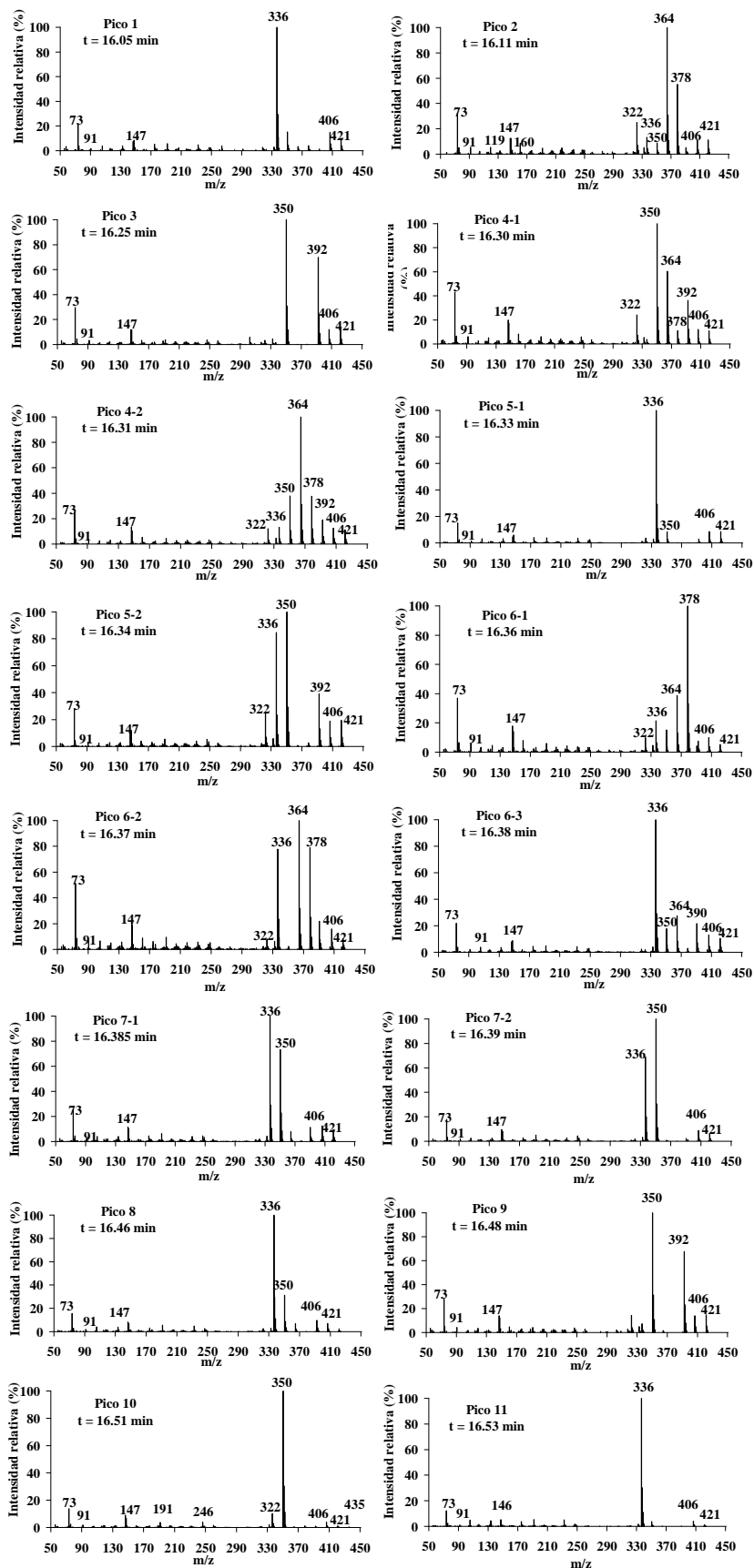
**Apéndice II.3:** Espectros de masas de los isómeros para mayoritarios de NP presentes en LIX84.







Apéndice II.5: Espectros de masas de los isómeros mayoritarios de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima presentes en LIX 84.



**Apéndice II.6:** Espectros de masas de los isómeros mayoritarios de 2-hidroxi-5-nonilacetofenoaoxima presentes en SME 529 purificado derivatizado.



### ***CAPÍTULO III***

***Estudio de los equilibrios de los componentes de los extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima en tolueno y n-heptano***



### **III.1. INTRODUCCIÓN**

Para poder interpretar correctamente los procesos de extracción líquido-líquido es necesario conocer el comportamiento de los extractantes en los disolventes orgánicos, es decir, los equilibrios de agregación e interacción que pueden presentar los componentes de los extractantes en fase orgánica.

La osmometría de presión de vapor (VPO) es una técnica muy útil, entre otros propósitos, para el estudio de los equilibrios de agregación y de reacciones de interacción en fase orgánica. Presenta las ventajas de su sencillez, facilidad de tratamiento de datos y adecuación para estudiar la agregación de sustancias, frente a otras técnicas alternativas como la espectrofotometría IR. Además, es una técnica versátil, también empleada para determinar pesos moleculares, coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos.

Respecto al comportamiento de las hidroxioximas en fase orgánica, se sabe que algunos de estos compuestos se agregan formando generalmente dímeros, como se indica en la Tabla III.1, habiéndose propuesto la formación de asociados de mayor grado a partir del modelado de los equilibrios de extracción [79WH] y de medidas de tensión interfacial [90S], aunque en ciertos casos se propone la existencia de únicamente especies monoméricas [82AF, 90YA]. El grado de asociación de las hidroxioximas depende de varios factores, entre ellos: la concentración de oxima en fase orgánica, el tipo de disolvente y de oxima y la temperatura. En general, la dimerización de las hidroxioximas no es muy relevante en disoluciones de hidrocarburos alifáticos o aromáticos si las concentraciones de éstas son menores de 0.01 y 0.1 M, respectivamente [99A, 05LL]. Además, en disolventes aromáticos la agregación es menor que en disolventes alifáticos [04SS, 05LL]. Se conoce también que las hidroxioximas alifáticas se agregan más que las aromáticas [99A, 08SP]. Con respecto a la temperatura, es bien sabido que la agregación disminuye al aumentar la temperatura dado que la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares se debilita al calentar.

Por otra parte, teniendo en cuenta el empleo de alcoholes y alquifenoles como modificadores en los extractantes industriales derivados de hidroxioximas y la

capacidad de estos compuestos para formar enlaces de hidrógeno a través del grupo hidroxilo, es preciso considerar los equilibrios de agregación que pueden presentar estos compuestos en fase orgánica así como su interacción con las moléculas de hidroxioxima. La formación de aductos disminuye la concentración efectiva de oxima, hecho que afecta tanto al equilibrio como a la cinética de la extracción [97B]. En distintos trabajos de extracción de Cu(II) se ha evidenciado un descenso en la cantidad de cobre extraído al añadir tridecanol, isotridecanol o 4-nonilfenol a disoluciones orgánicas de extractantes basados en 5-dodecilsalicilaldoxima, 5-nonilsalicilaldoxima o 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima [84IT, 89MS, 90YA, 93S, 10AF, 12PM].

Tanto los alcoholes como los alquilfenoles pueden actuar como donadores o receptores de electrones, por lo que pueden asociarse en disolventes no polares como los disolventes hidrocarbonados empleados en extracción con disolventes [73TB, 75AR, 85CP, 91TC, 91CT, 96FL, 05DB, 08SP]. La agregación de este tipo de compuestos depende de su estructura. La facilidad que presentan los distintos alcoholes para formar agregados disminuye de alcoholes primarios a secundarios y a terciarios así como al aumentar la ramificación de la cadena alquímica [67FH, 88CC, 89MS, 96BS, 99A]. En este sentido, mientras los alcoholes con grupos lineales se encuentran en forma de monómeros y agregados [67FH, 88CC], los que tienen grupos alquílicos muy ramificados están predominantemente en forma de monómeros. Por su parte, los fenoles *para* sustituidos se agregan en mayor medida que los *orto* [88BB, 90BB].

Los estudios sobre la naturaleza de las interacciones entre hidroxioximas y varios modificadores (alcoholes, alquilfenoles, cetonas, ésteres...) se han recopilado en los trabajos publicados por Bogacki [97B] y Alguacil [99A]. Las hidroxioximas forman asociados 1:1 y 1:2 con alcoholes y alquilfenoles [89MS, 94BL, 96BS, 97B, 99A, 04SC, 04SS], no estando bien definida cuál es su estructura. Además, los alcoholes alifáticos forman asociados con las moléculas de oxima más fácilmente que los alquilfenoles [04SS, 08SP].

En la Tabla III.1 se recopilan, a modo de resumen, los valores de las constantes de agregación e interacción referenciadas en la bibliografía para derivados de hidroxioxima y para modificadores alcohólicos. Se indica, además, el tipo de disolvente,



temperatura y técnica empleada en cada caso. Los datos mostrados evidencian la influencia del disolvente, registrándose constantes de agregación e interacción de mayor valor en disolventes alifáticos, independientemente del tipo de hidroxioxima.

En relación a los componentes activos 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima [84IT, 90RR, 97RA], 5-dodecilsalicilaldoxima [87S, 89MS, 97RA] y 5-nonilsalicilaldoxima [89MS, 12AR] el estudio de sus equilibrios de agregación ha sido abordado principalmente en disolventes alifáticos como *n*-heptano [87S, 89MS, 97RA], MSB 210 [84IT], Kermac 470B [90RR] y ShellSol D70 [12AR], proponiéndose la formación de dímeros a excepción del comportamiento monomérico propuesto por Yoshizuka et al. [90YA]. En este último trabajo [90YA] se hace también referencia al comportamiento monomérico de 5-dodecilsalicilaldoxima en tolueno, mientras que en los trabajos de Tanaka [90T] y Miyake et al. [83MT] se propone la formación de dímeros de 5-nonilsalicilaldoxima y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en xileno y Dispersol, respectivamente. En cuanto a la interacción de estos tres componentes activos con modificadores alcohólicos, Ionoue et al. [84IT] sugieren la formación de aductos 1:1 entre 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 4-nonilfenol en MSB 210 (disolvente alifático). Majdan et al. [89MS] proponen la formación de aductos 1:1 y 1:2 de 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima con 1-tridecanol a 20 °C en *n*-heptano, mientras que a 30 °C, Yoshizuka et al. [90YA] sugieren la formación de aductos 1:1 con pequeñas constantes de interacción en hexano, ciclohexano y tolueno.

Cabe señalar que en la bibliografía se hace referencia al empleo de 1-tridecanol como modificador alcohólico en extractantes basados en 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima. Menoyo et al. [07MO] determinaron, mediante GC-MS, la presencia de isómeros ramificados en los extractantes LIX 622, LIX 622N y Acorga PT5050 que atribuyeron a isotridecanol-N en los lotes de extractantes analizados. En un trabajo posterior [11OM], estos autores cuantificaron el contenido de isotridecanol-N en LIX 622, LIX 622N y Acorga PT5050.

En cuanto a los extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, este tipo de extractantes forman parte de la serie considerada no modificada. Sin embargo,

en la presente memoria se ha identificado, y posteriormente cuantificado, nonilfenol en los extractantes SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC mediante GC-MS y GC-FID.

Ante la variedad de técnicas empleadas para obtener los datos recogidos en la Tabla III.1 y el hecho de no disponer de datos de agregación e interacción de los compuestos de interés en tolueno, se ha considerado necesario estudiar los equilibrios de agregación e interacción mediante osmometría de presión de vapor de los componentes activos 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima y de los modificadores alcohólicos 4-nonilfenol, 1-tridecanol e isotridecanol-N en tolueno. Adicionalmente, el estudio se ha realizado también en *n*-heptano para evaluar la influencia del disolvente en los equilibrios de agregación de 1-tridecanol e isotridecanol-N.

**Tabla III.1:** Constantes de agregación y de interacción de hidroxioximas y modificadores alcohólicos.

Técnica	T (°C)	Extractante: Componente activo (HL)	Modificador (M) <sup>a</sup>	Disolvente	Agregación $\log \beta$	Agregación $\log \beta$	Interacción $\log \beta$	Ref.
(b)	(b)	(b)	2-hidroxi-5-nonilbenzo-fenonaoxima	hexano tolueno	$\log \beta_2 = 2.1$ $\log \beta_2 = 1.1$			76DH
(b)	(b)	(b)	2-hidroxi-5-nonilbenzo-fenonaoxima	isooctano tolueno	$\log \beta_2 = 1.5$ $\log \beta_2 = 0.6$			77ZK
VPO				<i>n</i> -heptano tolueno	$\log \beta_2 = 1.9-2.1$ $\log \beta_2 = 0.7$			
Estudios de equilibrios	30	LIX 65N	2-hidroxi-5-nonilbenzo-fenonaoxima	<i>n</i> -heptano tolueno benceno	$\log \beta_2 = 2.1$ $\log \beta_2 = 0.5$ $\log \beta_2 = 0.3$			80KO
Datos de distribución	25	LIX 65N	2-hidroxi-5-nonilbenzo-fenonaoxima	<i>n</i> -heptano <i>n</i> -hexano tetraclorometano tolueno clorobenceno diclorometano cloroformo	$\log \beta_2 = 2.1$ $\log \beta_2 = 2.1$ $\log \beta_2 = 1.5$ Monómero Monómero Monómero Monómero			82AF
Datos de distribución	25	SME 529	2-hidroxi-5-nonilaceto-fenonaoxima	Dispersol <sup>d</sup>	$\log \beta_2 = 0.6$			83MT
Datos de distribución	30	SME 529	2-hidroxi-5-nonilaceto-fenonaoxima	4-nonilfenol	MSB 210 <sup>c</sup>	$\log \beta_2 = 1.5$	$\log \beta_{11} = 0.8$	84IT
VPO	28				$\log \beta_2 = 0.3-0.45 /$ $\log \beta_3 = 1.38-1.31$			
VPO	37		5,8-dietil-7-hidroxidodecan-6-oxima	tolueno	$\log \beta_2 = 0.55-0.58 /$ $\log \beta_3 = 1.41-1.50$			85EC
VPO	50				$\log \beta_2 = 0.89-0.91 /$			
IR	(b)	(b)	5-dodecilsalicilaldoxima	<i>n</i> -heptano	$\log \beta_2 = 1.6$			87S
IR	20	LIX 860	5-dodecilsalicilaldoxima	1-tridecanol	$\log \beta_2 = 1.5$	$\log \beta_3 = 3.3$	$\log \beta_{11} = 1.5$ $\log \beta_{12} = 3.4$	
IR	20	LIX 890	5-nonilsalicilaldoxima	<i>n</i> -heptano	$\log \beta_2 = 1.7$		$\log \beta_{11} = 1.5$ $\log \beta_{12} = 3.7$	89MS
			2-(1,3-trimetilbutil)-5,3,7-trimetiloctanol				Monómero	

**Tabla III.1 (Continuación):** Constantes de agregación y de interacción de hidroxioximas y modificadores alcohólicos.

Técnica	T (°C)	Extractante: Componente activo (HL)	Modificador (M) <sup>a</sup>	Disolvente	Agregación log $\beta$	Agregación log $\beta$	Interacción log $\beta$	Ref.
Datos de distribución	18- 20	2-hidroxi-5-nonilbenzo- fenonaoxima		(b)	Monómero			89PB
		5-nonilsalicilaldoxima			Monómero			
Datos de distribución	25	Acorga 9100	5-nonilsalicilaldoxima	4-nonilfenol	xileno	log $\beta_2 = -0.1$	log $\beta_{11} = 0.08$	90T
Datos de distribución	25	LIX 84	2-hidroxi-5- nonilacetofenonaoxima		hexano	log $\beta_2 = 1.8$		
		PT5050	5-nonilsalicilaldoxima		Kermac 470B <sup>c</sup>	Monómero		90RR
		P5100	5-nonilsalicilaldoxima	Sin identificar		log $\beta_2 = 0.6$	log $\beta_{11} = 0.8$	
VPO	30	LIX 860	5-dodecilsalicilaldoxima	1-tridecanol	hexano tolueno ciclohexano	Monómero Monómero Monómero	log $\beta_{11} = -1.7$ log $\beta_{11} = -2.3$	90YA
IR	25	LIX 984	5-dodecilsalicilaldoxima / 2-hidroxi-5- nonilacetofenonaoxima (mezcla al 50 %)		<i>n</i> -heptano	log $\beta_2 = 1.8$		97RA
VPO	25			1-decanol	<i>n</i> -heptano		log $\beta_5 = 3.3$	05DB
Datos de distribución	25	Acorga M5640	5-nonilsalicilaldoxima		ShellSol D70 <sup>c</sup>	log $\beta_2 = 1.7$		12AR

<sup>a</sup>No se hace referencia al modificador que puede contener el extractante sino al modificador estudiado en cada trabajo.

<sup>b</sup>Dato no disponible. <sup>c</sup>Disolvente de uso industrial de carácter alifático. <sup>d</sup>Disolvente de uso industrial de carácter aromático.

## III.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

### III.2.1. Reactivos y disoluciones

Para el calibrado del osmómetro se emplearon disoluciones de difeniletanodiona (bencilo) (Merck, p.a.) en tolueno y de naftaleno (Fluka p.a.) en *n*-heptano, ya que es conocido su comportamiento monomérico en los disolventes indicados [75P, 86PP].

Como patrón de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima se empleó el compuesto purificado HNAPO, que contiene 98.8 % en peso de alquilacetofenonaoxima (94.7 % de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 4.1 % de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima) con una masa molar promedio de 278.0 g/mol y 1.2 % de nonilfenol (mayoritariamente 4-NP, con una masa molar de 220.4 g/mol), como se ha determinado en el Capítulo II. A efectos de agregación e interacción se ha considerado la totalidad de alquilacetofenonaoxima y nonilfenol y, a efectos prácticos de nomenclatura se hará referencia a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 4-NP, oxima y alquilfenol mayoritarios. Como compuestos patrón de 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima se emplearon los productos LIX 860-IC y LIX 860N-IC (Cognis Ireland Ltd., actualmente BASF) que contienen 90 % en peso de la alquilsalicilaldoxima correspondiente y 10 % de un disolvente industrial conocido como ShellSol D70.

Las disoluciones de alquilacetofenonaoxima (mayoritariamente 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima), 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima se prepararon, mediante pesada, en tolueno (Fluka, p.a.) en el intervalo de concentraciones de 0.02 hasta 0.30 mol/kg. En el mismo intervalo de concentraciones, se prepararon disoluciones de los modificadores 1-tridecanol (Fluka p.a.) e isotridecanol-N (BASF) en tolueno y *n*-heptano (Merck p.a.) y de la mezcla técnica de isómeros tNP (Acros). Como ya se ha detallado en el Capítulo II, esta mezcla comercial está constituida por 87.2 % en peso de 4-nonilfenol, 6.8 % de 2-nonilfenol, 4.4 % de decilfenol (probablemente 4-DP) y 1.6 % de octilfenol (probablemente 4-OP), de acuerdo a las estimaciones realizadas. A efectos de agregación e interacción la mezcla tNP puede considerarse constituida por 93.2 % en peso de 4-alquilfenoles (mayoritariamente 4-NP) de masa

molar promedio 220.8 g/mol, además del 6.8 % de 2-NP que por impedimento estérico es de suponer que no participe apenas en este tipo de reacciones [88BB, 90BB].

Las disoluciones del diluyente ShellSol D70 (Shell) se prepararon en tolueno, compuesto con una masa molar medio de 174 g/mol de acuerdo a los datos proporcionados por Shell.

Además, se prepararon disoluciones conteniendo mezclas de los extractantes y de los modificadores alcohólicos. Las mezclas fueron de: HNAPO con tNP, LIX 860-IC con 1-tridecanol y LIX 860N-IC con 1-tridecanol e isotridecanol-N. En todos los casos se fijó la concentración de extractante en ciertos niveles y se varió la concentración de modificador.

Finalmente, se emplearon también extractantes industriales que fueron analizados: SME 529 (Shell Chemical Co), LIX 622 y LIX 622N (Cognis Ireland Ltd.). SME 529 contiene 48.2 % de alquilacetofenonaoxima (46.2 % de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 2.0 % de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima) y 8.9 % de nonilfenol (8.0 % de 4-NP, 0.5 % de DP, 0.2 de OP y 0.2 % de 2-NP), como se detalla en el Capítulo II. A efectos de agregación se ha considerado que SME 529 contiene 48.2 % de alquilacetofenonaoxima con una masa molar promedio de 278.0 g/mol y 8.7 % de 4-alquilfenol (4-NP, DP y OP) de masa molar promedio 220.9 g/mol. Por su parte, LIX 622 contiene 67.7 % de 5-dodecilsalicilaldoxima y 15.9 % de isotridecanol-N [04OE, 11OM] y LIX 622N contiene 55.3 % de 5-nonilsalicilaldoxima y 18.2 % de isotridecanol-N [04OE, 11OM].

### **III.2.2. Procedimiento experimental**

El equipo utilizado para realizar la experimentación fue un osmómetro Knauer modelo 1974 equipado con una sonda universal.

La técnica de osmometría de presión de vapor se basa en la medida de la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre dos termistores, conteniendo uno de ellos una gota del disolvente puro y el otro una gota de la disolución problema. Estos termistores están situados en el interior de una celda saturada de vapor de disolvente y cuya temperatura ( $T$ ) se programa y se mantiene constante electrónicamente a través de una sonda de temperatura. A una temperatura menor de  $T$  condensa vapor de disolvente sobre ambas gotas siendo mayor esta condensación en la gota de disolución por tener menor presión de vapor. El hecho de que la condensación sobre cada gota no sea la misma conlleva desprendimientos de calor diferentes.

Cuando la presión de vapor de la disolución se iguala a la del disolvente puro se alcanza una situación estable y finaliza la condensación de vapor. El equipo mide la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre los dos termistores y registra estas medidas como diferencia de resistencia ( $\Delta R$ ), siendo ambas magnitudes equivalentes entre sí y proporcionales a la molalidad del soluto o solutos presentes en la disolución de medida.

El tamaño y la forma de las gotas suspendidas en los termistores deben ser similares para que las medidas sean representativas. Por ello, las medidas de ( $\Delta R$ ) se toman una vez conseguidas gotas iguales en ambos termistores, cuando se alcanza un valor estable de ( $\Delta R$ ). El tiempo que tarda en alcanzarse dicho valor es función de la concentración de soluto, siendo a bajas concentraciones cuando se tarda más tiempo en alcanzar un valor estable.

Se realizaron varias medidas de cada una de las disoluciones y se trabajó con el valor medio de ellas. Las temperaturas de trabajo seleccionadas fueron 301 K, tratándose de la menor temperatura a la que se puede trabajar de forma fiable en osmometría si no se utilizan laboratorios refrigerados, y 308 K.

### III.2.3. Cálculo de las constantes de calibrado

Es sabido que la diferencia de resistencias medida en osmometría de presión de vapor es función de la concentración molal según:

$$\Delta R = k_1 S + k_2 S^2 \quad (\text{III.1})$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de calibrado, y  $S$  es la suma de todas las concentraciones del soluto en la disolución expresada en molalidad y que en el caso del estándar coincide con la concentración total ( $C$ ) dado que no se agrega en las condiciones de estudio. Como estándares de calibrado se han empleado disoluciones de bencilo en tolueno y de naftaleno en *n*-heptano. Los valores de  $k_1$  y  $k_2$  se han calculado a partir de los datos  $\Delta R = f(C)$  obtenidos para las disoluciones estándar mediante el programa LETAGROP MODEL FUNCTION [71W]. Los valores de  $k_1$  y  $k_2$  determinados en la experimentación se indicarán junto con las medidas de las muestras de modificadores alcohólicos y de los extractantes.



### **III.2.4. Agregación de los modificadores: 4-nonilfenol, 1-tridecanol e isotridecanol-N en tolueno y n-heptano.**

El estudio de agregación de 4-nonilfenol, 1-tridecanol e isotridecanol-N en tolueno, así como de 1-tridecanol e isotridecanol-N en *n*-heptano, se ha llevado a cabo a 301 K. En el caso de 1-tridecanol en tolueno el estudio se ha realizado, además, a 308 K.

En el caso de tNP los cuatro tipos de alquilfenoles que lo componen contribuyen a los valores de  $\Delta R_{exp}$ . Para determinar si se establecen equilibrios de agregación en las condiciones de trabajo es necesario comparar los datos experimentales con una función teórica representativa de la situación en la que ninguno de los componentes de tNP experimenta agregación alguna. Los datos teóricos se han determinado de acuerdo a las ecuaciones siguientes:

$$\Delta R_{teórico} = k_1 S_{total} + k_2 S_{total}^2 \quad (III.2)$$

donde:

$$S_{total} = S_{4-NP} + S_{DP} + S_{OP} + S_{2-NP} = C_{4-NP} + C_{DP} + C_{OP} + C_{2-NP} \quad (III.3)$$

$$\Delta R_{teórico} = k_1 (C_{4-NP} + C_{DP} + C_{OP} + C_{2-NP}) + k_2 (C_{4-NP} + C_{DP} + C_{OP} + C_{2-NP})^2 \quad (III.4)$$

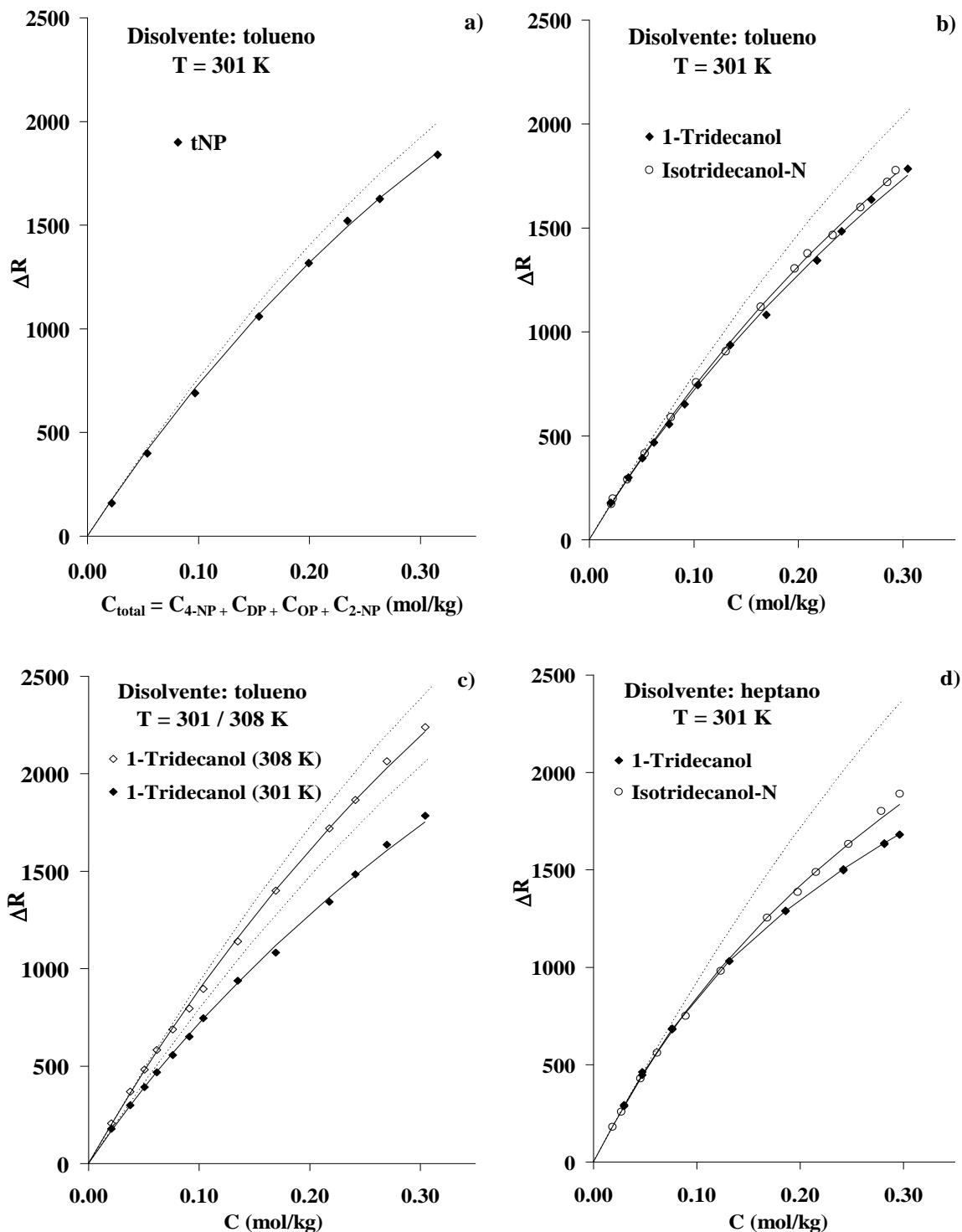
siendo  $k_1$  y  $k_2$  las constantes de calibrado,  $C_{4-NP}$ ,  $C_{DP}$ ,  $C_{OP}$  y  $C_{2-NP}$  las concentraciones de 4-nonilfenol, decilfenol, octilfenol y 2-nonilfenol, respectivamente. Teniendo en cuenta que los fenoles *para* sustituidos se agregan en mayor medida que los *orto*, las desviaciones de los datos experimentales con respecto a los teóricos pueden atribuirse a reacciones de agregación de las formas *para* (4-NP, DP y OP), especialmente del componente mayoritario 4-NP. A efectos prácticos de nomenclatura se hará referencia al componente mayoritario 4-NP.

En el caso de 1-tridecanol e isotridecanol-N, al tratarse de compuestos puros, los datos experimentales se comparan directamente con respecto al comportamiento monomérico representado por los estándares bencilo y naftaleno.

Los datos experimentales de la variación de la resistencia,  $\Delta R$ , en función de la concentración molal,  $C$ , se muestran en la Figura III.1 para los tres solutos, los dos disolventes y las dos temperaturas a las que se ha realizado la experimentación. Las funciones muestran una sensible desviación con respecto al comportamiento monomérico representado bien por la función teórica definida por la Ecuación (III. 4) o bien por los estándares bencilo y naftaleno, que puede ser explicada mediante la formación de agregados, con la consecuente disminución en el valor de la suma de concentraciones,  $S$ , con respecto a la concentración total,  $C$ , de la Ecuación (III.1), y por tanto de la magnitud  $\Delta R$  para una determinada concentración total.

Al comparar las Figuras III.1a y III.1b se evidencia que los modificadores ramificados, 4-nonilfenol e isotridecanol-N, se agregan en menor medida que el modificador lineal 1-tridecanol debido, probablemente, a impedimentos estéricos ya que la facilidad para formar agregados disminuye con la ramificación de la cadena alquílica [89MS, 96BS].

La temperatura también influye en los procesos de agregación de los compuestos en estudio, como se observa en la Figura III.1c. Los datos experimentales correspondientes a 1-tridecanol en tolueno a 308 K se desvían en menor medida del comportamiento monomérico que los datos a menor temperatura, 301 K. Por otro lado, se aprecia la influencia del disolvente al comparar las Figuras III.1b y III.1d a 301 K. La agregación de 1-tridecanol e isotridecanol-N es mayor en disolventes alifáticos que en aromáticos, hecho que ha sido ampliamente demostrado para diferentes tipos de analitos.



**Figura III.1:** Resultados osmométricos para disoluciones de: a) tNP en tolueno a 301 K ( $k_1 = 8191 \pm 148$ ;  $k_2 = -5988 \pm 744$ ); b) 1-tridecanol e isotridecanol-N en tolueno a 301 K ( $k_1 = 8511 \pm 92$ ;  $k_2 = -5731 \pm 435$ ); c) 1-tridecanol en tolueno a 301 K ( $k_1 = 8511 \pm 92$ ;  $k_2 = -5731 \pm 435$ ) y 308 K ( $k_1 = 9970 \pm 71$ ;  $k_2 = -6727 \pm 339$ ); d) 1-tridecanol e isotridecanol-N en n-heptano a 301 K ( $k_1 = 9910 \pm 103$ ;  $k_2 = -6639 \pm 492$  a 301 K). Las líneas discontinuas representan los comportamientos monoméricos de la función teórica  $\Delta R$  definida por la Ecuación (III. 4) y de bencilo en tolueno y de naftaleno en n-heptano. Las líneas continuas se han trazado según los modelos de agregación propuestos.

### Tratamiento numérico de los datos experimentales ( $\Delta R$ , $C$ )

En el caso de 1-tridecanol e isotridecanol-N, el tratamiento numérico de los datos experimentales ( $\Delta R$ ,  $C$ ) se llevó a cabo empleando el programa LETAGROP-SUMPA [71W] basado en un ajuste de mínimos cuadrados generalizados. Para cada combinación de especies y de constantes se minimizó la suma cuadrática de errores relativa ( $U$ ) y la desviación estándar de  $\Delta R$  ( $\sigma(\Delta R)$ ), definidas como:

$$U = \sum_{N_p} \left( \frac{\Delta R_{cal} - \Delta R_{exp}}{\Delta R_{cal}} \right)^2 \quad (\text{III.5})$$

$$\sigma(\Delta R) = \left( \frac{U}{N_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.6})$$

donde  $N_p$  es el número de datos experimentales,  $\Delta R_{exp}$  es el valor experimental medido y  $\Delta R_{cal}$  es el valor calculado por el programa suponiendo un determinado modelo de especies y constantes. El mejor ajuste corresponde al modelo que presente valores mínimos de  $U$  ( $U_{min}$ ) y de  $\sigma(\Delta R)$ .

En el caso de tNP los valores de  $\Delta R_{exp}$  se deben a la mezcla de alquilfenoles, por lo que no puede utilizarse la versión SUMPA del Letagrop para tratar los datos experimentales ya que no admite más que dos componentes. En su lugar, se empleó el programa CPMIN (Colligative Properties Minimal) [92HM] que, al igual que LETAGROP-SUMPA, minimiza la suma cuadrática de errores relativa ( $U$ ) y la desviación estándar de  $\Delta R$  ( $\sigma(\Delta R)$ ).

La formación de dímeros en tolueno explica el conjunto de datos experimentales para los tres modificadores. Se ensayaron distintos modelos de agregación y se comprobó que la inclusión de agregados mayores que el dímero empeoraba los ajustes de los datos, obteniéndose valores de  $U$  y de  $\sigma$  mayores, como se recoge en la Tabla

III.2. Se descartaron modelos de varios agregados ya que los ajustes no mejoraban con respecto a los modelos de dimerización, llegando incluso a rechazar otros agregados.

Sin embargo, en *n*-heptano los agregados presentan diferente estequiometría. Así, los menores valores de  $U$  y  $\sigma$  para 1-tridecanol se obtuvieron al considerar la formación de un tetrámero, pudiendo descartar la combinación dímero/tetrámero ya que se obtenían resultados de ajuste prácticamente iguales y el programa rechazaba, además, la formación del dímero. En el caso de isotridecanol-N, aunque el menor valor de  $U$  y  $\sigma$  se obtiene con el modelo de formación de los agregados dímero y trímero, la diferencia de ambas magnitudes con respecto al modelo de trimerización era muy pequeña, no justificando la inclusión del dímero en el modelo químico. Por esta razón, se propone en *n*-heptano la formación de un tetrámero de 1-tridecanol y de un trímero de isotridecanol-N.

Los valores de las constantes de agregación para los modelos propuestos se recogen en la Tabla III.3, en escala molal y molar. Los datos obtenidos por el programa LETAGROP-SUMPA están en escala molal y el cambio de las constantes de escala molal a molar se ha llevado a cabo utilizando la densidad de la disolución ( $\rho$ ), ya que las concentraciones molar ( $c$ ) y molal ( $m$ ) se relacionan a través de la ecuación:

$$c_i = \frac{m_i \rho}{1 + \sum 10^{-3} m_s M_s} = A m_i \quad (\text{III.7})$$

donde el sumatorio se extiende a todos los solutos presentes ( $s$ ), siendo  $M$  el peso molecular del soluto. Por otro lado, las constantes de equilibrio en escala molal ( $k(m)$ ) y molar ( $k(c)$ ) para una reacción del tipo  $aA + bB = cC$ , se relacionan mediante la expresión:

$$k(m) = k(c) A^i \quad (\text{III.8})$$

siendo

$$i = a + b - c \quad (\text{III.9})$$

Los resultados recogidos en la Tabla III.3 evidencian que la agregación de 4-nonilfenol y de isotridecanol-N es inferior a la del alcohol de cadena lineal 1-tridecanol, como era de esperar de acuerdo a la bibliografía. Además, la agregación es mayor al emplear el disolvente alifático *n*-heptano y disminuye al subir la temperatura.

**Tabla III.2:** Resultados del tratamiento numérico de los datos experimentales de 4-nonilfenol, 1-tridecanol e isotridecanol-N en tolueno y *n*-heptano a 301 K y 308 K.

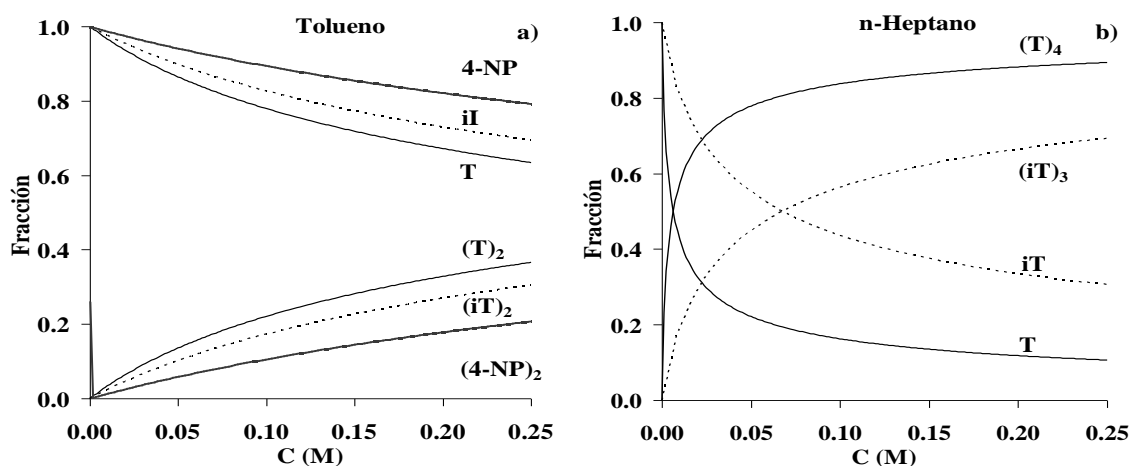
<b>1-TRIDECANOL</b>						
<b>Especies</b>	<b>Tolueno (301 K)</b>		<b>(308 K)</b>		<b><i>n</i>-Heptano (301 K)</b>	
	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$
<b>(1,2)</b>	<b>0.0068*</b>	<b>0.0234*</b>	<b>0.0048*</b>	<b>0.0197*</b>	0.0605	0.0926
(1,3)	0.0226	0.0434	0.0099	0.0287	0.0108	0.0393
<b>(1,4)</b>	0.0449	0.0612	0.0161	0.0366	<b>0.0015*</b>	<b>0.0146*</b>
(1,5)	-	-	-	-	0.0024	0.0186
(1,2,3)	0.0068 <sup>b</sup>	0.0248 <sup>b</sup>	0.0048 <sup>b</sup>	0.0206 <sup>b</sup>	0.0108 <sup>a</sup>	0.0425 <sup>a</sup>
(1,2,4)	0.0068 <sup>b</sup>	0.0248 <sup>b</sup>	0.0048 <sup>b</sup>	0.0195 <sup>b</sup>	0.0015 <sup>a</sup>	0.0184 <sup>a</sup>
(1,3,4)	-	-	-	-	0.0150 <sup>b</sup>	0.0161 <sup>b</sup>
(1,4,5)	-	-	-	-	0.0130	0.0147
<b>ISOTRIDECANOL-N</b>				<b>4-NONILFENOL</b>		
<b>Especies</b>	<b>Tolueno (301 K)</b>		<b><i>n</i>-Heptano (301 K)</b>		<b>Tolueno (301 K)</b>	
	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$
<b>(1,2)</b>	<b>0.0050*</b>	<b>0.0196*</b>	0.0114	0.0322	<b>0.0019</b>	<b>0.0167</b>
<b>(1,3)</b>	0.0119	0.0303	<b>0.0026*</b>	<b>0.0154*</b>	0.0036	0.0226
(1,4)	0.0221	0.0413	0.0133	0.0349	0.0057	0.0285
(1,5)	-	-	0.0253	0.0480	0.0077	0.0332
(1,2,3)	0.0050	0.0204	0.0016	0.0125	0.0020	0.0180
(1,2,4)	0.0050	0.0204	0.0028	0.0167	0.0020	0.0179
(1,3,4)	-	-	0.0026 <sup>b</sup>	0.0162 <sup>b</sup>	0.0043	0.0250
(1,4,5)	-	-	0.0132 <sup>b</sup>	0.0363 <sup>b</sup>	0.00570	0.0306

\*Modelo propuesto; <sup>a</sup> Segunda especie rechazada; <sup>b</sup> Tercera especie rechazada.

**Tabla III.3:** Constantes de agregación de los modificadores 4-nonilfenol, 1-tridecanol e isotridecanol-N en tolueno y n-heptano.

Modificador	Disolvente	T (K)	Escala molar	Escala Molar
4-nonilfenol	Tolueno	301	$\log \beta_2 = -0.25 \pm 0.04$	$\log \beta_2 = -0.18 \pm 0.04$
	Tolueno	301	$\log \beta_2 = 0.20 \pm 0.03$	$\log \beta_2 = 0.26 \pm 0.03$
1-tridecanol	Tolueno	308	$\log \beta_2 = -0.25 \pm 0.17$	$\log \beta_2 = -0.19 \pm 0.17$
	n-Heptano	301	$\log \beta_4 = 1.69 \pm 0.09$	$\log \beta_4 = 2.20 \pm 0.09$
isotridecanol-N	Tolueno	301	$\log \beta_2 = 0.037 \pm 0.002$	$\log \beta_2 = 0.102 \pm 0.002$
	n-Heptano	301	$\log \beta_3 = 0.86 \pm 0.04$	$\log \beta_3 = 1.17 \pm 0.04$

Finalmente, con los valores de las constantes de agregación obtenidas, ya transformadas en la escala molar, se han representado los diagramas de distribución de 4-nonilfenol, 1-tridecanol e isotridecanol-N, mostrados en la Figura III.2, mediante el programa SED [83P].



**Figura III.2:** Diagramas de distribución de: a) 4-nonilfenol (4-NP), 1-tridecanol (T) e isotridecanol-N (iT) en tolueno a 301 K en función de la concentración total de modificador; b) 1-tridecanol (T) e isotridecanol-N (iT) en n-heptano a 301 K en función de la concentración total de modificador.

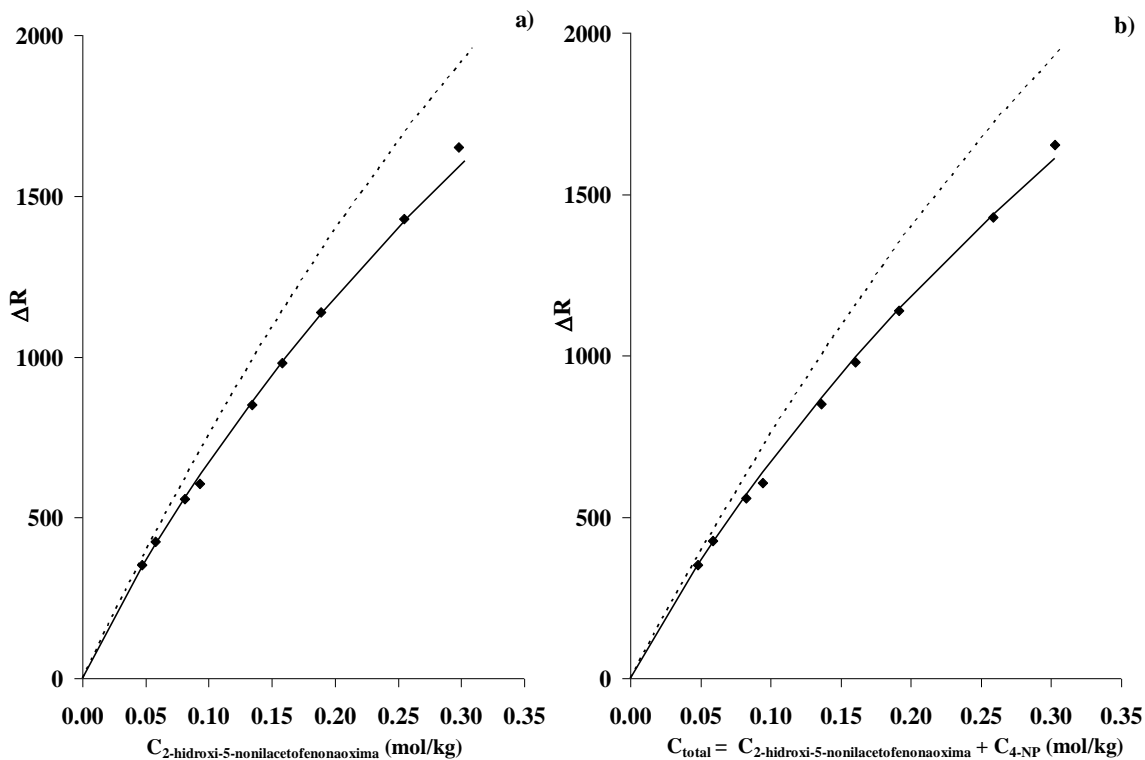
Se puede apreciar que en tolueno los monómeros de 4-nonilfenol, 1-tridecanol e isotridecanol-N son las especies más importantes en todo el intervalo de concentración estudiado, aunque a medida que aumenta la concentración de modificador la contribución de cada especie dímera se hace más significativa. Sin embargo, en n-heptano, incluso a muy bajas concentraciones de 1-tridecanol y de isotridecanol-N, las especies más importantes son el tetrámero y trímero, respectivamente.

### **III.2.5. Agregación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima**

#### ***Agregación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima***

Para estudiar la agregación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en tolueno se ha utilizado el compuesto purificado HNAPO, que contiene 98.8 % de alquilacetofenonaoxima (mayoritariamente 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima) y 1.2 % de nonilfenol. En la Figura III.3 se ha representado la variación de  $\Delta R_{exp}$  en función tanto de la concentración de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (Figura III.3a) como de la concentración total, correspondiendo ésta a la suma de concentraciones de componente activo y nonilfenol (Figura III.3b). Al comparar ambas figuras no se observan diferencias significativas entre ellas, lo que era de esperar dada la pequeña concentración de nonilfenol en el compuesto purificado. Este hecho indica que los valores de  $\Delta R_{exp}$  registrados se deben básicamente a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, por lo que los datos experimentales ( $\Delta R_{exp}$ ) pueden compararse directamente con los datos del estándar (bencilo) (línea discontinua) para determinar si el componente activo experimenta reacciones de agregación. En este sentido, la Figura III.3 evidencia que el compuesto purificado forma agregados a 301 K en tolueno, ya que los datos experimentales se desvían con respecto al comportamiento monomérico indicado por el estándar.





**Figura III.3:** Resultados osmométricos para disoluciones de HNAPO en tolueno a 301 K ( $k_1 = 8191 \pm 148$  y  $k_2 = -5988 \pm 744$ ) representados en función de la concentración de: a) 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima; b) 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 4-nonilfenol. En ambos casos la línea discontinua representa el comportamiento monomérico de bencilo en tolueno, y la línea continua representa el modelo de agregación propuesto.

### Agregación de 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima

En este caso se han utilizado los productos LIX 860-IC y LIX 860N-IC disueltos en tolueno y medidos a 301 y 308 K. Los datos experimentales ( $\Delta R_{exp}$ ) no pueden compararse directamente con los valores de  $\Delta R$  del estándar ya que en este caso los extractantes, además de componente activo (90 %), contienen una cantidad significativa del disolvente ShellSol D70 (10 %). Por lo tanto, para determinar si 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima experimentan reacciones de agregación en las condiciones en estudio, los datos experimentales se han comparado con una función teórica representativa del caso teórico en el que ninguno de los componentes de los extractantes participe en reacciones de agregación. Experimentos adicionales con ShellSol D70 revelaron que la respuesta osmométrica de este compuesto coincidía con

la del estándar, lo que confirma que ShellSol D70 no se agrega en tolueno en las condiciones en estudio.

Los datos teóricos ( $\Delta R_{teórico}$ ) para LIX 860-IC y LIX 860N-IC se han determinado de acuerdo a las ecuaciones siguientes.

$$\Delta R_{teórico} = k_1 S_{total} + k_2 S_{total}^2 \quad (III.10)$$

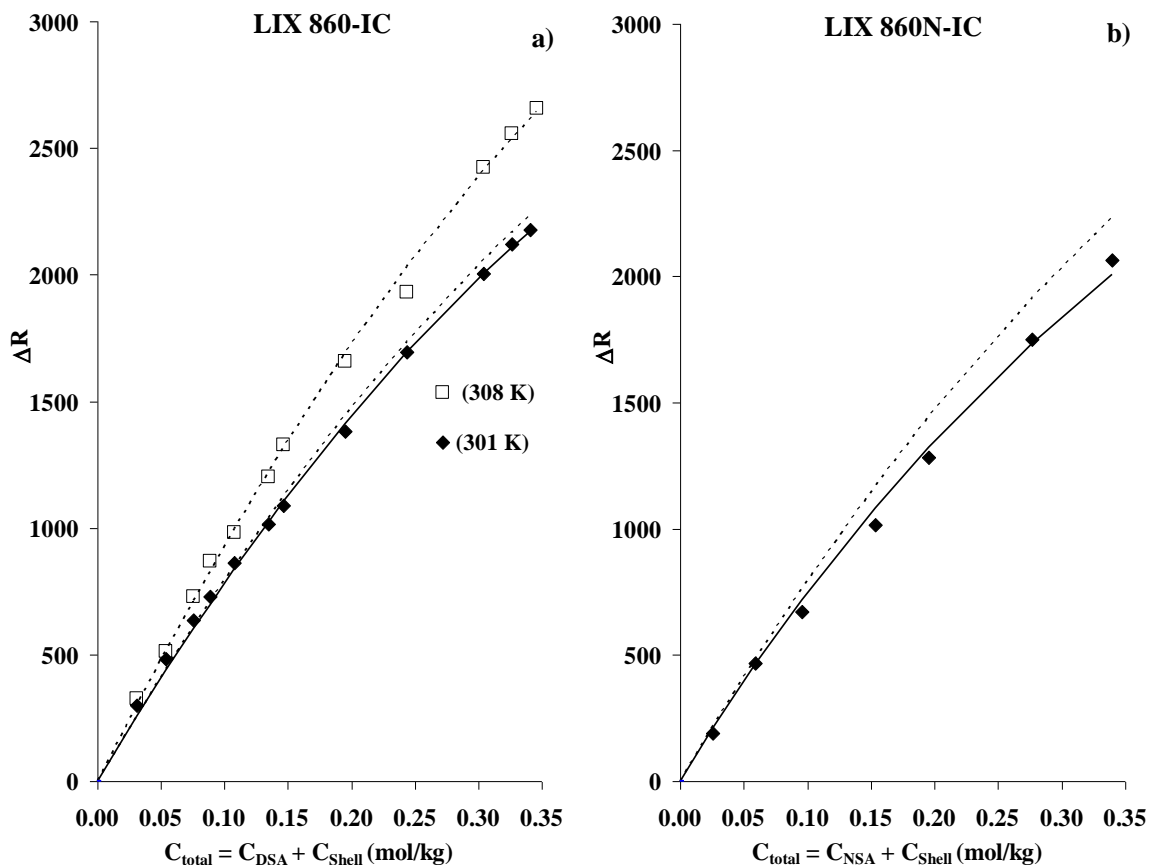
donde:

$$S_{total} = S_{DSA/NSA} + S_{Shell} = C_{DSA/NSA} + C_{Shell} \quad (III.11)$$

$$\Delta R_{teórico} = k_1 (C_{DSA/NSA} + C_{Shell}) + k_2 (C_{DSA/NSA} + C_{Shell})^2 \quad (III.12)$$

siendo  $k_1$  y  $k_2$  las constantes de calibrado,  $C_{DSA/NSA}$  y  $C_{Shell}$  las concentraciones de 5-dodecilsalicilaldoxima o 5-nonilsalicilaldoxima y de ShellSol D70, respectivamente.

Las Figuras III.4a y III.4b muestran los datos experimentales obtenidos para LIX 860-IC a 301 y 308 K y para LIX 860N-IC a 301 K, respectivamente, y se comparan con los datos teóricos calculados con la Ecuación (III.12). A 301 K se observan desviaciones que pueden atribuirse a la agregación de los componentes activos 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima. Al contrario que en el caso de 5-nonilsalicilaldoxima, la agregación de 5-dodecilsalicilaldoxima no parece significativa ya que la desviación no es muy acusada. Por otra parte, a 308 K los datos experimentales para LIX 860-IC coinciden con los datos teóricos, lo que indica que 5-dodecilsalicilaldoxima presenta un comportamiento monomérico en el disolvente tolueno a esta temperatura.



**Figura III.4:** Resultados osmométricos para: a) disoluciones de LIX 860-IC en tolueno a 301 K ( $k_1 = 8511 \pm 92$ ;  $k_2 = -5731 \pm 435$ ) y 308 K ( $k_1 = 9970 \pm 71$ ;  $k_2 = -6727 \pm 339$ ); b) disoluciones de LIX 860N-IC en tolueno a 301 K ( $k_1 = 8511 \pm 92$ ;  $k_2 = -5731 \pm 435$ ). Las líneas discontinuas representan el comportamiento teórico (Ecuación III.12). Las líneas continuas se han trazado según los modelos de agregación propuestos.

#### Tratamiento numérico de los datos experimentales ( $\Delta R$ , $C$ )

Los datos osmométricos obtenidos a 301 K para los tres extractantes fueron tratados numéricamente mediante el programa programa CPMIN (Colligative Properties Minimal) [92HM]. Se utilizó este programa en lugar de la versión SUMPA del Letagrop por la necesidad de incluir un componente más, 4-nonilfenol en el caso de HNAPO y ShellSol D70 en el caso de LIX 860-IC y LIX 860N-IC. En el caso de HNAPO se ha introducido en el input la constante de agregación de 4-nonilfenol, determinada en el apartado anterior.

En todos los casos, como se aprecia en la Tabla III.4, el modelo de dimerización es el que proporciona los mejores ajustes de los datos experimentales.

En el caso del compuesto purificado (HNAPO), los modelos de agregados superiores al dímero conducen a valores de  $U_{min}$  y  $\sigma$  mayores. Los modelos de varios agregados también conllevan un incremento en el valor de estos parámetros, siendo incluso rechazados los agregados superiores.

Por su parte, en el caso de LIX 860-IC y LIX 860N-IC, los valores de  $U_0$  y de  $\sigma$  son bajos para todos los modelos, observándose siempre un aumento al considerar modelos de agregación superiores al de dimerización.

**Tabla III.4:** Resultados del tratamiento numérico de los datos experimentales de LIX 860-IC, LIX 860N-IC y HNAPO en tolueno a 301 K.

Especies	HNAPO		LIX 860-IC		LIX 860N-IC	
	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$
(1,2)	<b>0.0035*</b>	<b>0.0208*</b>	<b>0.0086*</b>	<b>0.0272*</b>	<b>0.0125*</b>	<b>0.0457*</b>
(1,3)	0.0190	0.0486	0.0086	0.0279	0.0264	0.0662
(1,4)	0.0366	0.0676	0.0096	0.0295	0.0375	0.0790
(1,2,3)	0.0048	0.0232	0.0082	0.0286	0.0150	0.0540
(1,2,4)	0.0039 <sup>a</sup>	0.0222 <sup>a</sup>	0.0082	0.0286	0.0128	0.0522
(1,3,4)	0.0197 <sup>a</sup>	0.0518 <sup>a</sup>	-	-	-	-

\* Modelo propuesto; <sup>a</sup> Especie rechazada

La Tabla III.5 resume los valores de las constantes de dimerización de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima en tolueno a 301 K obtenidas en los tratamientos numéricos.

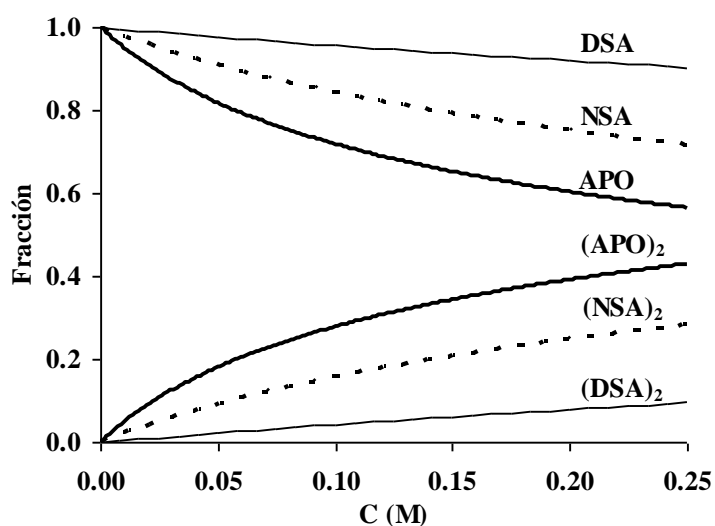
La constante de dimerización de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima es mayor que la de 5-nonilsalicilaldoxima, y ésta mayor que la de 5-dodecilsalicilaldoxima. En los dos primeros compuestos, el sustituyente alquílico en posición *para* al grupo fenólico presenta el mismo número de átomos de carbono. La diferencia entre constantes puede deberse, por tanto, al sustituyente que presenta el grupo oximino, metilo en el caso de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, con respecto a 5-nonilsalicilaldoxima. Russell y Rickel [90RR] proponen también una mayor agregación

de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima frente a 5-nonilsalicilaldoxima en el disolvente alifático Kermac 470B a 298 K. Komasa et al. [80KO] obtienen una constante de dimerización para 2-hidroxi-5-nonilbenzobenonaoxima (con un sustituyente fenilo en el grupo oximino) en n-heptano a 303 K mayor que las propuestas por Majdan et al. [89MS] para 5-nonilsalicilaldoxima y 5-decilsalicilaldoxima en n-heptano a 293 K. Por otra parte, Majdan et al. [89MS] al comparar las constantes de dimerización de estos dos componentes activos observaron, al igual que en el presente trabajo, que la agregación de 5-dodecilsalicilaldoxima era menor.

**Tabla III.5:** Valores de las constantes de dimerización de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima en tolueno a 301 K.

Compuesto	Escala molal	Escala Molar
2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima	$\log \beta_2 = 0.34 \pm 0.04$	$\log \beta_2 = 0.42 \pm 0.04$
5-dodecilsalicilaldoxima	$\log \beta_2 = -0.70 \pm 0.11$	$\log \beta_2 = -0.63 \pm 0.11$
5-nonilsalicilaldoxima	$\log \beta_2 = 0.05 \pm 0.10$	$\log \beta_2 = 0.12 \pm 0.10$

Finalmente, y a partir de las constantes indicadas en la Tabla III.5, se han construido los diagramas de distribución mostrados en la Figura III.5, en la que se recogen para cada extractante la distribución de especies en función de la concentración molar de cada extractante.



**Figura III.5:** Diagramas de distribución de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (APO), 5-dodecilsalicilaldoxima (DSA) y 5-nonilsalicilaldoxima (NSA) en tolueno a 301 K.

Se puede apreciar que las fracciones molares de los extractantes en forma de dímero,  $(\text{DSA})_2$ ,  $(\text{NSA})_2$  y  $(\text{APO})_2$  aumentan con la concentración de cada extractante, pero su contribución es significativamente diferente. Así, a concentración total de extractante de 0.20 M más del 90 % de 5-dodecilsalicilaldoxima está como monómero, en tanto que el monómero de 5-nonilsalicilaldoxima supone el 75 % del total. Finalmente, la distribución de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonoaxima está muy favorecida a la formación del dímero (el 40 % del total para la misma concentración).

### **III.2.6. Reacciones de interacción de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima con 4-nonilfenol y de 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima con 1-tridecanol e isotridecanol-N en tolueno a 301 K**

Con el objeto de determinar si los componentes activos 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima experimentan reacciones de interacción con los modificadores alcohólicos 4-nonilfenol, 1-tridecanol e isotridecanol-N, se llevaron a cabo nuevos experimentos osmométricos a 301 K empleando mezclas de disoluciones en tolueno de los extractantes y de los modificadores (HNAPO con tNP, LIX 806-IC con 1-tridecanol y LIX860N-IC con 1-tridecanol e isotridecanol-N). La concentración de cada modificador se varió entre 0 y 0.30 mol/kg, mientras que la concentración de componente activo se mantuvo constante en cada serie.

Previamente a la obtención de datos experimentales, se obtuvieron los valores teóricos ( $\Delta R_{teóricos}$ ) suponiendo la ausencia de interacción entre solutos (componente activo y modificador), donde  $S$  corresponde a la suma total de concentraciones de cada soluto:

$$S_{total} = S_{HL} + S_M + S_{ShellSol} \quad (III.13)$$

y  $HL$  representa a cada componente activo, 5-dodecilsalicilaldoxima o 5-nonilsalicilaldoxima y  $M$  representa el modificador, 1-tridecanol o isotridecanol-N. En el caso de las disoluciones mezcla HNAPO/tNP, la Ecuación (III.13) se expresa como:

$$S_{total} = S_{HL} + S_M + S_{2-NP} \quad (III.14)$$

donde  $HL$  representa a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima,  $M$  representa la mezcla de isómeros *para* (4-NP, DP y OP) y 2-NP los isómeros *orto* de nonilfenol. Teniendo en cuenta el mayor impedimento estérico que presentan los isómeros *orto* de nonilfenol para establecer reacciones de interacción, se considerará la interacción de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima con isómeros *para* 4-NP, DP y OP haciendo referencia a nivel de nomenclatura al alquilfenol mayoritario, 4-NP.

Tanto los componentes activos como los modificadores se agregan en las condiciones experimentales planteadas, mientras que en el caso de 2-NP y de ShellSol D70 se cumple la igualdad  $S_{2-NP} = C_{2-NP}$  y  $S_{Shell} = C_{Shell}$ , respectivamente. La concentración total de soluto,  $S$ , de los componentes activos ( $HL$ ) y de los modificadores ( $M$ ) se podrá definir por las siguientes ecuaciones:

$$S_{HL} = [HL] + [(HL)_2] = [HL] + \beta_2 [HL]^2 \quad (III.15)$$

$$S_M = [M] + [(M)_2] = [M] + \beta_2 [M]^2 \quad (III.16)$$

donde los valores de las concentraciones libres de componente activo y de modificador se han determinado a partir de sus balances de masas, haciendo uso de las constantes de agregación ( $\beta_2$ ) previamente determinadas (Tablas III.3 y III.5):

$$C_{HL} = [HL] + 2\beta_2 [HL]^2 \quad (III.17)$$

$$C_M = [M] + 2\beta_2 [M]^2 \quad (III.18)$$

De este modo, en el caso de las disoluciones mezcla HNAPO/tNP se obtiene:

$$\Delta R_{teórico} = k_1 \left\{ [HL] + \beta_2 [HL]^2 + [M] + \beta_2 [M]^2 + C_{2-NP} \right\} + k_2 \left\{ [HL] + \beta_2 [HL]^2 + [M] + \beta_2 [M]^2 + C_{2-NP} \right\}^2 \quad (III.19)$$

Y en el caso de las disoluciones mezcla LIX 860-IC/1-tridecanol, LIX 860N-IC/1-tridecanol y LIX 860N-IC/isotridecanol-N se obtiene:

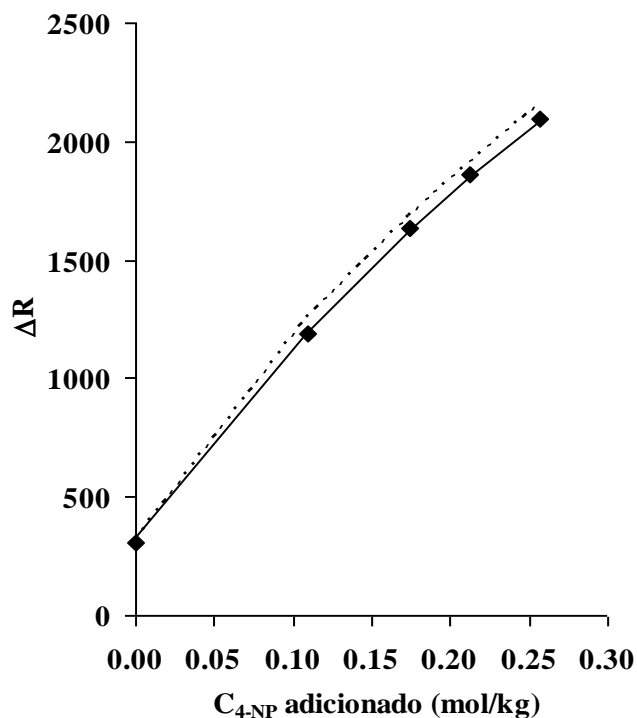
$$\Delta R_{teórico} = k_1 \left\{ [HL] + \beta_2 [HL]^2 + [M] + \beta_2 [M]^2 + C_{Shell} \right\} + k_2 \left\{ [HL] + \beta_2 [HL]^2 + [M] + \beta_2 [M]^2 + C_{Shell} \right\}^2 \quad (III.20)$$



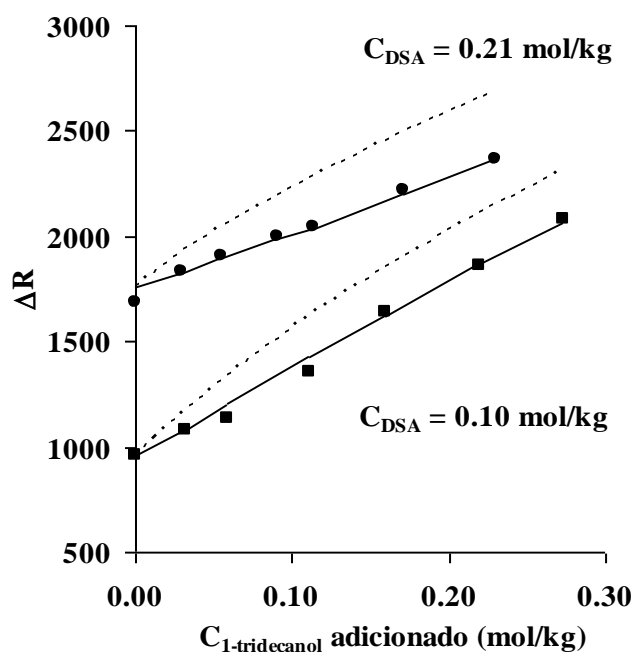
La Figura III.6 muestra la variación de  $\Delta R$  con la concentración de 4-nonilfenol añadido a disoluciones de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. Los valores teóricos calculados con la ecuación (III.19), representados por línea discontinua, son mayores que los experimentales, de lo que se deduce que 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 4-nonilfenol experimentan reacciones de interacción.

Por otra parte, la Figura III.7 muestra la variación de  $\Delta R$  con la concentración de 1-tridecanol añadido a disoluciones de 5-dodecilsalicilaldoxima. Se observa que los valores teóricos calculados con la ecuación (III.20) (línea discontinua) son significativamente mayores que los experimentales, lo que también indica que existe una interacción considerable entre 5-dodecilsalicilaldoxima y 1-tridecanol-N.

Finalmente, la Figura III.8 muestra la variación de  $\Delta R$  con la concentración añadida de 1-tridecanol e isotridecanol-N a disoluciones de 5-nonilsalicilaldoxima. En ambos casos los valores teóricos (líneas discontinuas) son mayores que los experimentales, lo que parece indicar que 5-nonilsalicilaldoxima interacciona con 1-tridecanol e isotridecanol-N, siendo más significativa esta interacción con el primero de los modificadores, ya que la diferencia entre los datos teóricos y experimentales es mayor en este caso.



**Figura III.6:** Variación de  $\Delta R$  con la concentración de 4-nonilfenol adicionada a una disolución de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima ( $k_1 = 9559 \pm 71$ ;  $k_2 = -7284 \pm 33$ ). La línea discontinua representa los valores teóricos determinados en ausencia de interacción. La línea continua se ha trazado según el modelo de interacción propuesto.



**Figura III.7:** Variación de  $\Delta R$  con la concentración de 1-tridecanol adicionada a una disolución de LIX 860-IC ( $k_1 = 8511 \pm 92$ ;  $k_2 = -5731 \pm 435$ ). La línea discontinua representa los valores teóricos determinados en ausencia de interacción. La línea continua se ha trazado según el modelo de interacción propuesto.

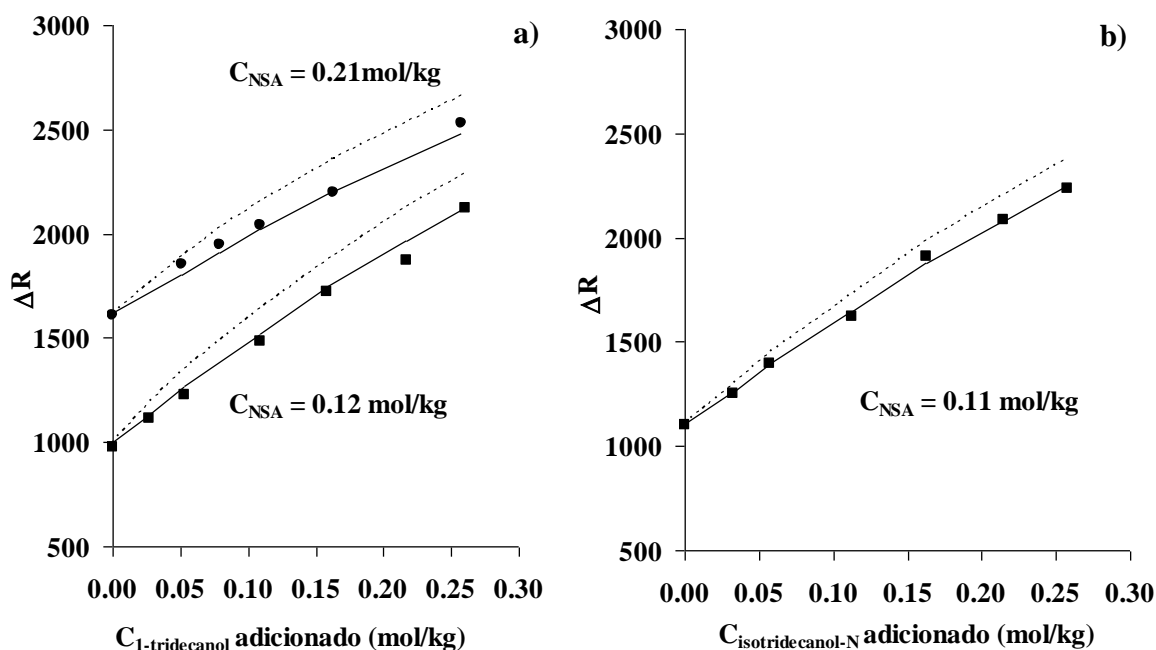


Figura III.8: Variación de  $\Delta R$  con la concentración de 1-tridecanol (a) e isotridecanol-N (b) adicionada a una disolución de LIX 860N-IC ( $k_1 = 8511 \pm 92$ ;  $k_2 = -5731 \pm 435$ ). La línea discontinua representa los valores teóricos determinados en ausencia de interacción. La línea continua se ha trazado según el modelo de interacción propuesto.

#### Tratamiento numérico de los datos experimentales ( $\Delta R$ , $C$ )

Para elucidar la estequiometría de las especies mixtas formadas en las reacciones de interacción de componentes activos y modificadores en tolueno, se llevó a cabo el tratamiento numérico de los datos experimentales ( $\Delta R$ ,  $C$ ), obtenidos en las distintas mezclas mediante el programa CPMIN. Se incluyeron en el input los valores de las constantes de agregación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonoaxima, 5-dodecilsalicilaldoxima, 5-nonilsalicilaldoxima, 4-nonilfenol, 1-tridecanol e isotridecanol-N determinadas previamente (Tablas III.3 y III.5) y se ensayaron diferentes modelos de interacción extractante-modificador. En la Tabla III.6 se resumen los resultados obtenidos.

En todos los casos el mejor ajuste de los datos experimentales corresponde a la formación de aductos 1:1 ((APO.4-NP), (DSA.T), (NSA.T) y (NSA.iT)). Los valores de las constantes de interacción se recopilan en la Tabla III.7. Los resultados obtenidos

indican que la interacción oxima / alcohol se favorece si el alcohol es lineal (1-tridecanol). Al aumentar la ramificación de la cadena alquílica (isotridecanol-N) o considerar derivados fenólicos (4-nonilfenol), se obtienen constantes de interacción menores. La estequiometría de los aductos, 1:1, coincide con la propuesta por Yoshizuka et al. [90YA] para 5-dodecilsalicilaldoxima y 1-tridecanol tanto en tolueno como en n-heptano a 303 K, aunque estos autores proponen constantes de interacción menores que las obtenidas en el presente trabajo.

El buen ajuste de los datos a los modelos propuestos se puede ilustrar en las Figuras III.6-III.8, donde se han comparado los datos experimentales con los modelos de interacción propuestos (líneas continuas).

**Tabla III.6:** Resultados de los tratamientos numéricos de los datos experimentales obtenidos a partir de disoluciones mezcla de HNAPO/tNP, LIX 860-IC/1-tridecanol, LIX 860N-IC/1-tridecanol y LIX 860-IC/isotridecanol-N en tolueno a 301 K.

Modelo interacción Oxima:Alcohol	HNAPO/tNP		LIX 860-IC/1-tridecanol	
	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$
<b>1:1</b>	<b>0.0007*</b>	<b>0.0131*</b>	<b>0.0154*</b>	<b>0.0374*</b>
1:2	0.0019	0.0022	0.0671	0.0781
1:3	0.0033	0.0029	0.1304	0.1089
2:2	0.0017	0.0203	0.0698	0.0797
3:3	0.0026	0.0256	0.1246	0.1064
1:1 / 1:2	0.0008 <sup>a</sup>	0.0151	0.0258	0.0379
1:1 / 1:3	0.0007 <sup>a</sup>	0.0150	0.0154 <sup>b</sup>	0.0374 <sup>b</sup>
Modelo interacción Oxima:Alcohol	LIX 860N-IC/1-tridecanol		LIX 860N-IC/isotridecanol-N	
	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$	$U_{min}$	$\sigma(\Delta R)$
<b>1:1</b>	<b>0.0284*</b>	<b>0.0532*</b>	<b>0.0014*</b>	<b>0.0164*</b>
1:2	0.0454	0.0673	0.0073	0.0382
1:3	0.0672	0.0819	0.0135	0.0520
2:2	0.0652	0.0808	0.0067	0.0365
3:3	0.0999	0.0999	0.0122	0.0494
1:1 / 1:2	0.0284 <sup>b</sup>	0.0532	0.0014 <sup>a</sup>	0.0169
1:1 / 1:3	0.0283 <sup>b</sup>	0.0532	0.0014 <sup>a</sup>	0.0177

\* Modelo propuesto; <sup>a</sup> Segunda especie rechazada.

**Tabla III.7:** Constantes de interacción de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima con 4-nonilfenol, 1-tridecanol e isotridecanol-N en tolueno a 301 K en escalas molal y molar.

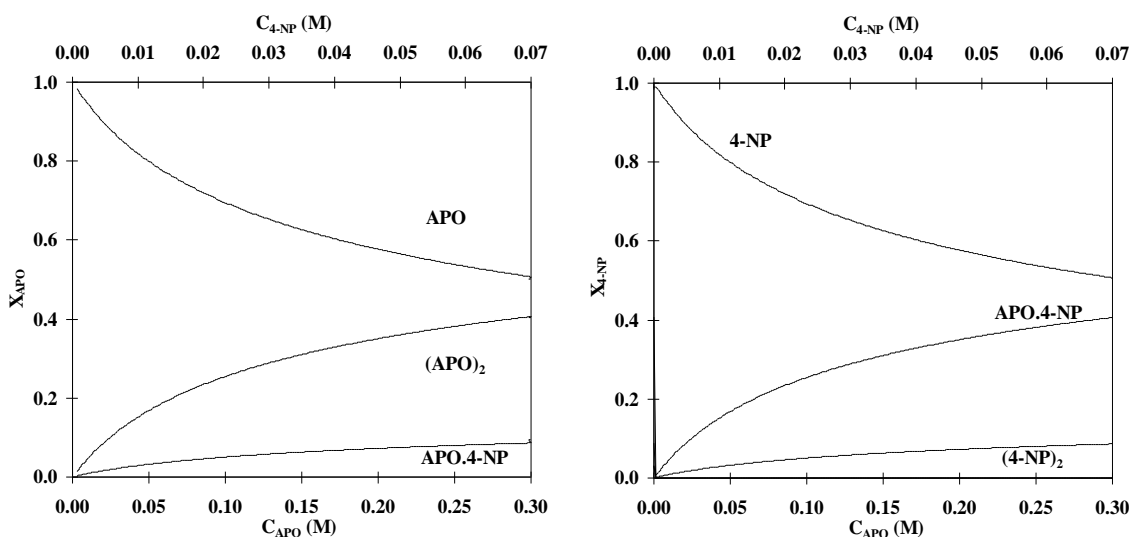
	Escala molal	Escala molar
2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima / 4-nonilfenol	$\log \beta_{11} = 0.53 \pm 0.07$	$\log \beta_{11} = 0.61 \pm 0.07$
5-dodecilsalicilaldoxima / 1-tridecanol	$\log \beta_{11} = 1.06 \pm 0.05$	$\log \beta_{11} = 1.15 \pm 0.05$
5-dodecilsalicilaldoxima / isotridecanol-N	$\log \beta_{11} = 0.85 \pm 0.04^a$	$\log \beta_{11} = 0.93 \pm 0.04^a$
5-nonilsalicilaldoxima / 1-tridecanol	$\log \beta_{11} = 0.78 \pm 0.08$	$\log \beta_{11} = 0.86 \pm 0.08$
5-nonilsalicilaldoxima / isotridecanol-N	$\log \beta_{11} = 0.65 \pm 0.04$	$\log \beta_{11} = 0.73 \pm 0.04$

<sup>a</sup> Valor estimado a partir de los datos osmométricos de LIX 622 mostrados en el apartado III.2.7.

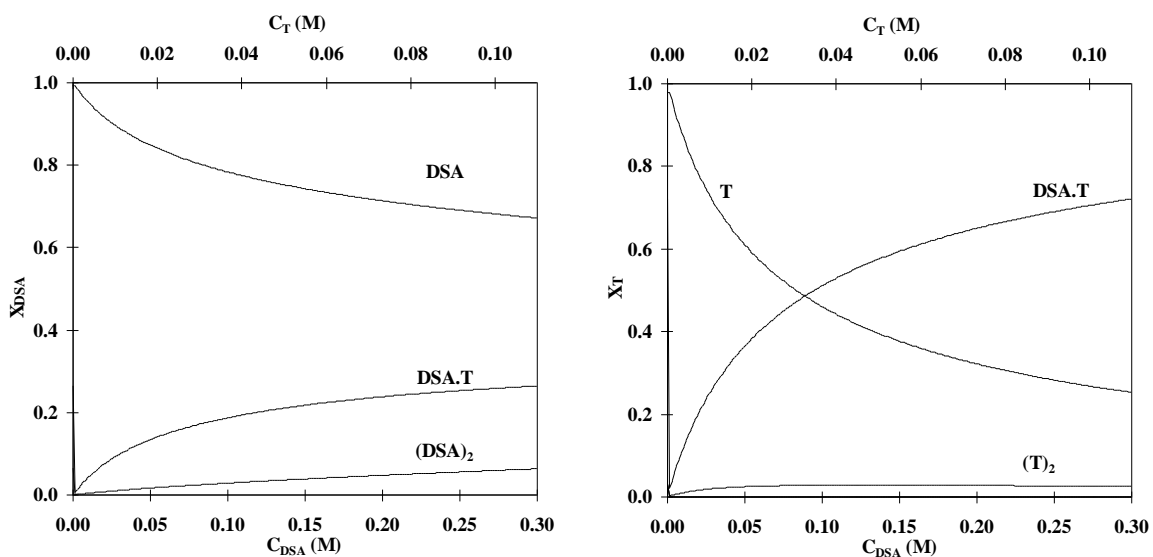
Las Figuras III.9-III.12 muestran los diagramas de distribución de los componentes activos y de los modificadores alcohólicos indicados, construidos considerando las constantes de agregación y de interacción recogidas en las Tablas III.3, III.5 y III.7. En los diagramas de distribución se ha variado tanto la concentración de los componentes activos como la de los modificadores. La relación de concentraciones entre componentes activos y modificadores se ha establecido teniendo en cuenta la composición de los extractantes SME 529, LIX 622 y LIX 622N. Así, SME 529 contiene 48.2 % de alquilacetofenonaoxima (mayoritariamente 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima) y 8.9 % de nonilfenol (mayoritariamente 4-NP), como se ha determinado mediante GC-FID en el Capítulo II de la presente memoria. Por su parte, LIX 622 contiene 67.7 % de 5-dodecilsalicilaldoxima y 15.9 % de isotridecanol-N [04OE, 11OM]. En LIX 622N la proporción es 55.3 % de 5-nonilsalicilaldoxima y 18.2 % de isotridecanol-N [04OE, 11OM]. Dado que los lotes analizados de LIX 622 y LIX 622N contienen isotridecanol-N en lugar de 1-tridecanol, los diagramas de distribución de 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima en función de la concentración de 1-tridecanol se han construido considerando la misma relación de concentraciones oxima/modificador.

En los cuatro casos, la contribución de los aductos (APO.4-NP, DSA.T, NSA.T y NSA.iT) se hace más significativa para las disoluciones más concentradas en los componentes activos (APO, DSA y NSA) y también de los modificadores (4-NP, T y iT). En el caso de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima la especie APO.4-NP es poco relevante en la especiación de la oxima (Figura III.9a) aunque es importante en la distribución del modificador (Figura III.9b). Finalmente, en el caso de 5-dodecilsalicilaldoxima (Figura III.10) el aducto es más importante que los dímeros

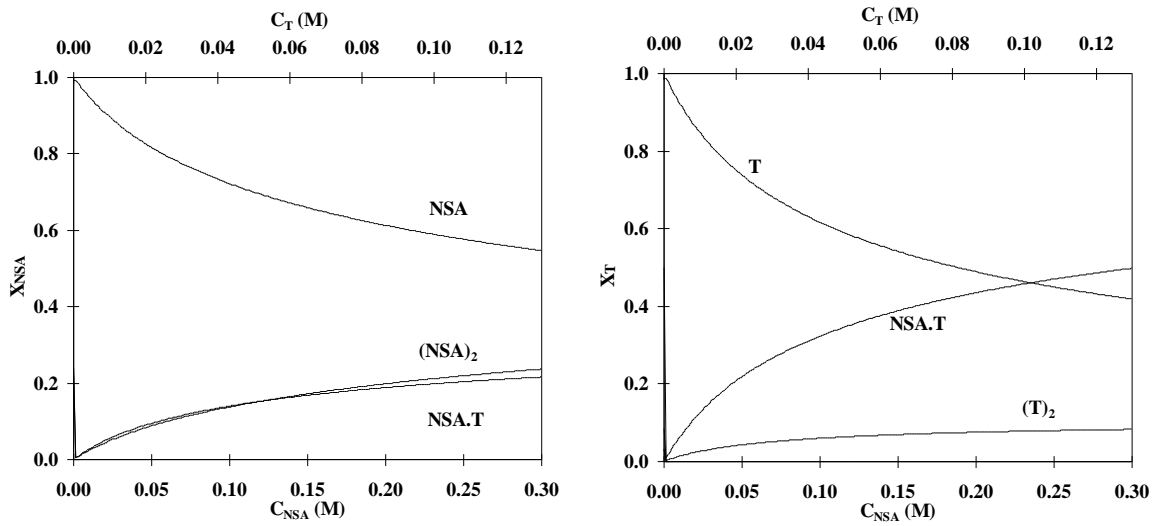
(DSA)<sub>2</sub> y (T)<sub>2</sub>, en tanto que en 5-nonilsalicilaldoxima el aducto NSA.T compite con el dímero (NSA)<sub>2</sub> (Figura III.11a) y llega a ser la especie más importante en 1-tridecanol (Figura III.11b). Finalmente, el modificador isotridecanol-N da lugar a resultados muy próximos a los de 1-tridecanol, aunque con una menor contribución del aducto (Figura III.12).



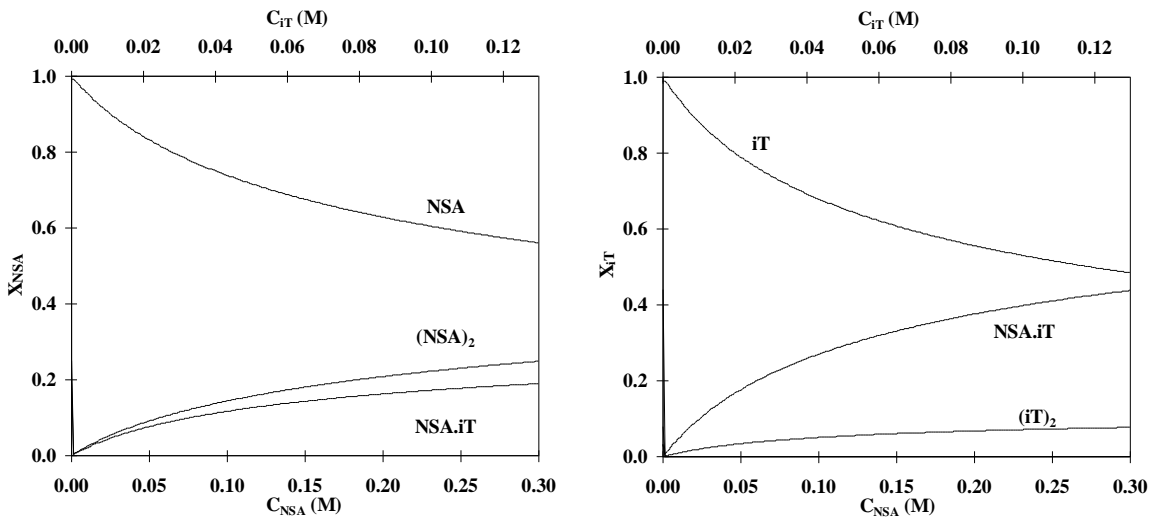
**Figura III.9:** Diagramas de distribución de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (APO) y 4-nonilfenol (4-NP) en función de las concentraciones totales de APO y de 4-NP.



**Figura III.10:** Diagramas de distribución de 5-dodecilsalicilaldoxima (DSA) y 1-tridecanol (T) en función de las concentraciones totales de DSA y de T.



**Figura III.11:** Diagramas de distribución de 5-nonilsalicilaldoxima (NSA) y 1-tridecanol (T) en función de las concentraciones totales de NSA y de T.



**Figura III.12:** Diagramas de distribución de 5-nonilsalicilaldoxima (NSA) e isotridecanol-N (iT) en función de las concentraciones de NSA y de iT.

### **III.2.7. Validación de los modelos de agregación e interacción propuestos: simulación del comportamiento osmométrico de los extractantes SME 529, LIX 622N y LIX 622**

En este último apartado se han utilizado muestras de extractantes industriales SME 529, LIX 622 N, y LIX 622 con objeto de validar los modelos de agregación e interacción propuestos para los compuestos que componen estos extractantes.

Las disoluciones de cada extractante se prepararon teniendo en cuenta la concentración de componente activo, modificador y diluyente, de acuerdo a las composiciones indicadas en la parte experimental de tal forma que la concentración obtenida como suma de las concentraciones de todos los componentes estuviera comprendida entre 0.04 y 0.30 mol/kg. La Figura III.13 recoge los datos experimentales ( $\Delta R$ ,  $C$ ) obtenidos a partir de las disoluciones de cada extractante.

A diferencia de SME 529 y LIX 622N, en el caso de LIX 622 no se ha determinado experimentalmente el valor de la constante de interacción entre 5-dodecilsalicilaldoxima e isotridecanol-N, por lo que no se dispone de todos los datos necesarios para simular su comportamiento osmométrico. Se comenzará el estudio, por tanto, con los extractantes SME 529 y LIX 622N, de los que se conoce la totalidad de los equilibrios de agregación e interacción de sus componentes, para abordar finalmente el análisis de la respuesta osmométrica de LIX 622 en función de los resultados obtenidos para los otros dos extractantes.

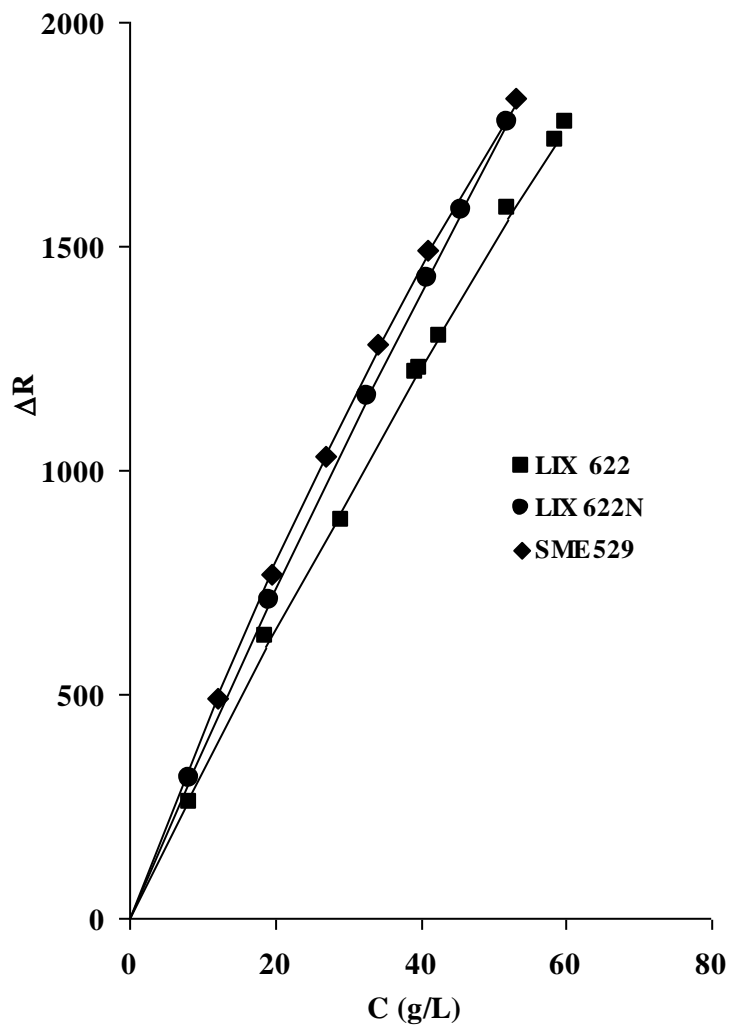
Considerando la composición de los extractantes SME 529 y LIX 622N y los valores de las constantes de agregación e interacción determinadas en este capítulo para cada uno de los solutos indicados (Tablas III.3, III.5 y III.7), se ha simulado la respuesta osmométrica teórica a 301 K para disoluciones en tolueno de SME 529 y LIX 622N mediante el programa CPMIN (líneas continuas de la Figura III.13) y se han comparado con los valores experimentales ( $\Delta R_{exp}$ ) registrados.

Como puede verse, las dos series de datos mostradas en la Figura III.13 correspondientes a SME 529 y LIX 622N concuerdan con los modelos teóricos propuestos en cada caso, lo que permite concluir que los modelos de agregación e



interacción propuestos para 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima, 5-nonilsalicilaldoxima, 4-nonilfenol e isotridecanol-N, a partir del estudio osmométrico presentado en este capítulo, pueden explicar la respuesta osmométrica en tolueno a 301 K de los extractantes industriales que contienen estos solutos como componentes activos y como modificadores.

Teniendo en cuenta la concordancia entre los datos experimentales y los modelos teóricos propuestos para SME 529 y LIX 622N, es de esperar que estos resultados se reproduzcan en el caso de LIX 622 y que los valores de las constantes de agregación determinados para sus componentes, 5-dodecilsalicilaldoxima e isotridecanol-N, sean adecuados para explicar la respuesta osmométrica de este extractante. Así, haciendo uso del programa CPMIN, se han fijado los valores de las constantes de agregación del componente activo y del modificador en el input, permitiendo que el programa calcule la correspondiente constante de interacción entre estos compuestos. El valor obtenido,  $\log \beta_{11} = 0.85 \pm 0.04$ , se ha incluido en la Tabla III.7 y, como puede apreciarse en la Figura III.13, da lugar a un buen ajuste de los datos experimentales con los datos teóricos.



**Figura III.13:** Resultados osmométricos de los extractantes industriales SME 529 ( $k_1 = 8191 \pm 148$ ;  $k_2 = 5988 \pm 744$ ), LIX 622 y LIX 622N ( $k_1 = 7569 \pm 81$ ;  $k_2 = 2818 \pm 440$ ) en tolueno a 301 K. Las líneas continuas representan los modelos teóricos propuestos considerando las constantes de agregación e interacción determinadas previamente.

### III.3. CONCLUSIONES

Se ha empleado la técnica osmometría de presión de vapor para determinar las constantes de agregación de los componentes activos 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima así como de los modificadores alcohólicos 4-nonilfenol, 1-tridecanol e isotridecanol-N, y las correspondientes constantes de interacción, en tolueno y en *n*-heptano a 301 K y 308 K. En las Tablas III.8 y III.9 se recopilan los valores de las constantes de agregación e interacción obtenidos y se comparan con los datos referenciados en la bibliografía para los componentes activos y modificadores estudiados.

El estudio realizado evidencia que la agregación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima es más significativa que la de 5-nonilsalicilaldoxima y 5-dodecilsalicilaldoxima en tolueno, siendo este último compuesto el que se agrega en menor medida.

Los modificadores alcohólicos ramificados, isotridecanol-N y 4-nonilfenol, se agregan en menor medida en tolueno que el modificador lineal 1-tridecanol. Se ha verificado, además, la influencia del disolvente en los equilibrios de agregación, siendo las constantes de agregación de 1-tridecanol e isotridecanol en *n*-heptano mayores que en tolueno.

Por otra parte, se ha comprobado que las oximas interaccionan con los modificadores en tolueno, especialmente con los modificadores alcohólicos de cadena lineal, como 1-tridecanol, disminuyendo la interacción al aumentar la ramificación de la cadena alquílica (isotridecanol-N) y al emplear el alquilfenol con cadenas alquílicas ramificadas (4-nonilfenol).

Finalmente, los modelos de agregación e interacción determinados en este trabajo han permitido explicar la respuesta osmométrica de los extractantes industriales SME 529 y LIX 622N en tolueno, lo que confiere validez a los equilibrios de agregación e interacción de las oximas y de los modificadores alcohólicos propuestos.

**Tabla III.8:** Comparación de las constantes de agregación obtenidas en el presente trabajo en escala molar con datos bibliográficos.

Componente activo	Técnica	T(°C)	Disolvente	log $\beta$	Ref.
5-dodecilsalicilaldoxima	IR	(a)	<i>n</i> -heptano	log $\beta_2 = 1.6$	87S
	IR	20	<i>n</i> -heptano	log $\beta_2 = 1.6$	89MS
	VPO	30	hexano	Monómero	90YA
			tolueno	Monómero	
			ciclohexano	Monómero	
	VPO	35	tolueno	Monómero	Este trabajo
	28	log $\beta_2 = -0.63$			
5-nonilsalicilaldoxima	IR	20	<i>n</i> -heptano	log $\beta_2 = 1.7$	89MS
	Datos de distribución	25	xileno	log $\beta_2 = -0.1$	90T
	Datos de distribución	25	Kermac 470B <sup>b</sup>	log $\beta_2 = 0.6$	90RR
	Datos de distribución	25	ShellSol D70 <sup>b</sup>	log $\beta_2 = 1.7$	12AR
	VPO	28	tolueno	log $\beta_2 = 0.12$	Este trabajo
2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima	Datos de distribución	25	Dispersol <sup>c</sup>	log $\beta_2 = 0.6$	83MT
	Datos de distribución	30	MSB 210 <sup>b</sup>	log $\beta_2 = 1.5$	84IT
	Datos de distribución	25	Kermac 470B <sup>b</sup>	log $\beta_2 = 1.5$	90RR
	VPO	28	tolueno	log $\beta_2 = 0.42$	Este trabajo
Modificador	Técnica	T(°C)	Disolvente	log $\beta$	Ref.
1-tridecanol	IR	20	<i>n</i> -heptano	log $\beta_3 = 3.3$	89MS
	VPO	28	<i>n</i> -heptano	log $\beta_4 = 2.20$	Este trabajo
		35	tolueno	log $\beta_2 = -0.19$	
		28		log $\beta_2 = 0.26$	
Isotridecanol-N	VPO	28	<i>n</i> -heptano	log $\beta_3 = 1.17$	Este trabajo
		28	tolueno	log $\beta_2 = 0.10$	
4-nonilfenol	VPO	28	tolueno	log $\beta_2 = -0.18$	Este trabajo

<sup>a</sup> Dato no disponible. <sup>b</sup> Disolvente de uso industrial de carácter alifático. <sup>c</sup> Disolvente de uso industrial de carácter aromático.

**Tabla III.9:** Comparación de las constantes de interacción obtenidas en el presente trabajo en escala molar con datos bibliográficos.

Componente activo	Modificador	Técnica	T(°C)	Disolvente	log $\beta$	Ref.
5-dodecilsalicilaldoxima	1-tridecanol	IR	20	n-heptano	log $\beta_{11} = 1.5$ log $\beta_{12} = 3.4$	89MS
		VPO	30	hexano Tolueno	log $\beta_{11} = -1.7$ log $\beta_{11} = -2.3$	97RA
		VPO	28	tolueno	log $\beta_{11} = 1.15$	Este trabajo
5-dodecilsalicilaldoxima	isotridecanol-N	VPO	28	tolueno	log $\beta_{11} = 0.93$	Este trabajo
5-nonilsalicilaldoxima	1-tridecanol	IR	20	n-heptano	log $\beta_{11} = 1.5$ log $\beta_{12} = 3.7$	89MS
		VPO	28	tolueno	log $\beta_{11} = 0.86$	Este trabajo
5-nonilsalicilaldoxima	isotridecanol-N	VPO	28	tolueno	log $\beta_{11} = 0.73$	Este trabajo
2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima	4-nonilfenol	Datos de distribución	30	MSB 210 <sup>a</sup>	log $\beta_{11} = 0.8$	84IT
		VPO	28	tolueno	log $\beta_{11} = 0.61$	Este trabajo

<sup>a</sup> Disolvente de uso industrial de carácter alifático.

#### III.4. REFERENCIAS

- 67FH** A.N. Flecher and C.A. Heller, *J. Phys. Chem.*, 71(12), 3742, (1967).
- 71W** B. Warnqvist, *Chem. Scr.*, 1, 49 (1971).
- 73TB** E.E. Tucker and E. D. Becker, *J. Phys. Chem.*, 77(14), 1783 (1973).
- 75AR** B.D. Anderson, J.H. Rytting, S. Lindenbaum and T. Higuchi, *J. Phys. Chem.*, 79(22), 2340 (1975).
- 75P** J. Paatero, Abo Akademi, Abo, Finland, Report N° 98, vol. 34. N° 10, (1975).
- 76DH** R.F. Dalton, F. Hauxwell and J.A. Tumilty, *Chem. Ind.*, March 6, 181 (1976).
- 77ZK** Van der Zeeuw, A.J. and R. Kok, *Proceeding of the International Solvent Extraction Conference ISEC '77*, Montreal, Canadá, 1, 17(1977).
- 79WH** R.J. Whewell and M. A. Hughes, *Hydrometallurgy*, 4(2), 109 (1979).
- 80KO** I. Komasaawa, T. Otake and A. Yamada, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 13(2), 130 (1980).
- 82AF** K. Akiba and H. Freiser, *Anal. Chim. Acta.*, 136, 329 (1982).
- 83MT** Y. Miyake, Y. Takenoshita and M. Teramoto, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 16(3), 203 (1983).
- 83P** I. Puigdomenech, INPUT, SED and PREDOM: Computer Programs Drawing Equilibrium Diagrams, TRITA-OOK-3010, Dept. Inorg. Chem., The Royal Inst. Technol. (KTH), Stockholm, (1983).
- 84IT** K. Inoue and H. Tsunomachi, *Hydrometallurgy*, 13(1), 73 (1984).
- 85CP** M. Costas and D. Patterson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 81(3), 635 (1985).
- 85EC** M.P. Elizalde, J.M. Castresana, M. Aguilar and M. Cox, *Chem. Scr.*, 25, 300 (1985).
- 86PP** R. Du Preez and A. S. Preston, *S. Afr. J. Chem.*, 39, 89 (1986).
- 87S** D. Stepniak-Biniakiewicz, *Pol. J. Chem.*, 61, 433, (1987).
- 88BB** R. Barela, H. Buchowski, *Fluid Phase Equilib.*, 39(3), 293 (1988).

- 88CC** M. Cáceres-Alonso, M. Costas, L. Andreoli-Ball and D. Patterson, *Can. J. Chem.*, 66(4), 989, (1988).
- 89MS** M. Majdan, R.P. Sperline, W.G. Gu, W.H. Yu and H. Freiser, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 7 (6), 987 (1989).
- 89PB** J. Piotrowicz, M. B. Bogacki, S. Wasykiewicz and J. Szymanowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28(3), 284 (1989).
- 90BB** R. Barela and H. Buchowski, *Fluid Phase Equilib.*, 59(1), 99 (1990).
- 90RR** J.H. Russell and R. L. Rickel, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 8 (6), 855 (1990).
- 90S** J. Szymanowski, K. Prochaska and K. Alejski, *Hydrometallurgy*, 25(3), 329 (1990).
- 90T** M. Tanaka, *Hydrometallurgy*, 24(3), 317 (1990).
- 90YA** K. Yoshizuka, H. Arita, Y. Baba and K. Inoue, *Hydrometallurgy*, 23(2-3), 247, (1990).
- 91CT** S.P. Casas, L.M. Trejo and M. Costas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (11), 1733 (1991).
- 91TC** L.M. Trejo, S.P. Casas and M. Costas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (11), 1739 (1991).
- 92HM** J. Havel, N. Miralles, A.M. Sastre and M. Aguilar, *J. Comput. Chem.*, 16 (4), 319 (1992).
- 93S** J. Szymanowski, "Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy", CRC Press, (1993).
- 94BL** M.B. Bogacki, M. Lozynski and J. Szymanowski, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, 1, 108 (1994).
- 96BS(a)** M.B. Bogacki and J. Szymanowski, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC '96, Melbourne, Australia*, 383 (1996).
- 96BS(b)** M.B. Bogacki, J. Szymanowski, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, 3, 10 (1996).
- 96FL** G.M. Forland, F.O. Libnau, O.M. Kvalheim and H. Hoiland, *Appl. Spectrosc.*, 50(10), 1264 (1996).
- 97B** M.B. Bogacki, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 15(5), 731, (1997).
- 97RA** E. Rodríguez de San Miguel, J.C. Aguilar, J.P. Bernal, M.L. Ballinas, M.T.J. Rodríguez, J. de Gyves and K. Chimmel, *Hydrometallurgy*, 47(1), 19, (1997).

- 99A** F.J. Alguacil, *Rev. Metal.*, 35(1), 53 (1999).
- 04OE** A. Ocio, M. Elizalde and J.A. Prieto, *J. Chromatogr. A*, 1032(1-2), 129 (2004).
- 04SC** S. Kamila, V. Chakravortty and S. Jena, *J. Sol. Chem.*, 33(4), 365 (2004).
- 04SS** A. M. Sastre and J. Szymanowski, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 22(5), 737 (2004).
- 05DB** I.H. Delmau and P. V. Bonnesen, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 23(2), 145 (2005).
- 05LL** Z. Lazarova and M. Lazarova, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 23(5), 695 (2005).
- 07MO** B. Menoyo, A. Ocio and M. P. Elizalde, *Chromatographia*, 65(1), 35 (2007)
- 08SP** K. Staszak and K. Prochaska, *Hydrometallurgy*, 90(2-4), 75 (2008).
- 10AF** S. Agarwal, A. E. Ferreira, S.M.C. Santos, M.T.A. Reis, M.C.R. Ismael, M.J.N Correia and J.M.R. Carvalho, *Int. J. Miner. Process.*, 97(1-4), 85 (2010).
- 11OM** A. Ocio, B. Menoyo and M.P. Elizalde, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC'11*, Santiago de Chile, Chile, 5 (2011).
- 12AR** S. Agarwal, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, M.J.N. Correia and J.M.R. Carvalho, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 30(5), 536 (2012).
- 12PM** Z. Pouramini and A. Moradi, *Res. Chem. Intermed.*, 38(9), 2401 (2012).



## ***CAPITULO IV***

### ***Extracción de Cu(II) de medios ácidos***

***Parte I: Extracción de Cu(II) de disoluciones de HCl 0.10 M con extractantes basados en  $\beta$ -hidroxioximas. Efecto de la composición de los extractantes***

***Parte II: Equilibrios de extracción de Cu(II) de disoluciones en HCl y HCl/KCl con LIX 84***



## IV.1. INTRODUCCIÓN

La técnica de extracción con disolventes ha encontrado su mayor aplicación en los procesos de recuperación de cobre a partir de minerales sulfurados, lo que ha permitido el considerable desarrollo de procesos hidrometalúrgicos que combinan el empleo de esta técnica con una etapa inicial de lixiviación y una etapa final de electrodeposición, los llamados circuitos de lixiviación/extracción/electrodeposición, para la producción de cobre electrolítico de alta pureza. Para ello, se han desarrollado extractantes específicos para este metal, destacando especialmente los basados en hidroxioximas.

Entre las distintas hidroxioximas disponibles, destaca la cetoxima 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, ya que aún siendo un extractante moderado de cobre permite su extracción a partir de efluentes industriales ácidos y presenta un buen comportamiento físico bajo una amplia variedad de condiciones, una adecuada estabilidad, no tiende a formar emulsiones y, además, no requiere de un gran número de etapas de extracción. Además, el proceso de stripping puede realizarse fácilmente con los electrolitos adecuados para la posterior electrodeposición de cobre.

En los últimos años se han publicado varios trabajos referentes a la extracción de Cu(II) de diversos medios acuosos con extractantes que contienen 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima como componente activo, tales como LIX 84, LIX 84-I, SME 529 y MOC 45. Algunos de ellos están enfocados a la aplicación práctica de la extracción con disolventes con el objeto de extraer cobre de las disoluciones de lixiviación obtenidas al tratar diversos concentrados metálicos así como para recuperar cobre en plantas de electrorrefinado, en disoluciones de biolixiviación, en efluentes acuosos generados en los procesos metalúrgicos de refinado y en aguas residuales.

También se ha comprobado que la extracción de Cu(II) de medios ácidos con 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima es selectiva frente a Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) y Fe(III), como muestran las isotermas de pH recogidas en los trabajos de Ramachandra et al. [04RP, 05RP, 07RP], Panigrahi et al. [09PP] y Gotfryd et al. [13GP]. La selectividad hacia Cu(II) de LIX 84 y LIX 84-I también ha sido evidenciada en los trabajos de otros autores [02AK, 04SA, 07SP, 08AM, 10SI, 13JD].

Por otra parte, este tipo de extractantes se utiliza también en combinación con otros que contienen 5-nonilsalicilaldoxima [12PM], como LIX 622N [09PP], o en las mezclas comerciales 5-nonilsalicilaldoxima/2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, como LIX 984N [07LL]. En estos casos tiene lugar un efecto sinérgico que aumenta el grado de extracción de Cu(II). Además, presentan buenas propiedades como transportadores, por lo que pueden emplearse para la recuperación de Cu(II) con membranas, columnas y celdas de transferencia, entre otros soportes.

Aparte de los trabajos previamente mencionados, de carácter eminentemente aplicado, otros están enfocados a evaluar la influencia del pH, de la concentración de metal y de extractante, con el objeto de determinar la estequiometría de los complejos extraídos y los valores de sus constantes de extracción. Mediante el análisis de pendientes se ha propuesto la formación del complejo  $\text{CuL}_2$ , siendo HL 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, en medio sulfúrico-sulfato [83MT, 96AD, 00RD, 02AK, 04SA, 13BN, 14KG], nítrico-nitrato [84IT, 05LL, 07LL], clorhídrico-cloruro [01NR] y perclorato [86MI], o también mediante tratamientos numéricos en medio sulfúrico-sulfato [97AC, 98A, 90RR].

Finalmente, algunos autores han tratado de determinar la influencia de la fuerza iónica en la extracción de Cu(II) con extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. Autores como Hu y Wiencek [00HW] calcularon los coeficientes de actividad de las especies acuosas involucradas en la extracción de Cu(II) con LIX 84 utilizando la ecuación de Guggenheim, pero sólo obtuvieron resultados satisfactorios en las condiciones de menor acidez. Kyuchoukov et al. [98KB] trataron de correlacionar los valores de las constantes de equilibrio con la fuerza iónica para la extracción de Cu(II) en medio amoniacal empleando LIX 84 y LIX 54, sin conseguir resultados satisfactorios.

Cabe señalar que incluso con otros extractantes basados en  $\beta$ -hidroxioxima, tales como 2-hidroxi-5-nonilbenzofenonaoxima, 5-nonilsalicilaldoxima y 5-dodecilsalicilaldoxima, únicamente se encuentran los trabajos de Furst et al. [88FH], Tanaka [90T], Ocio y Elizalde [09OE] y Agarwal et al. [12AR] sobre el estudio de la influencia de la fuerza iónica en la extracción de Cu(II).

Aplicando la teoría de Pitzer para el cálculo de los coeficientes de actividad en disolución acuosa, Furst et al [88FH] consiguieron correlacionar la extracción de Cu(II) de medio cloruro con LIX 65 N (2-hidroxi-5-nonilbenzofenonaoxima), y Tanaka [90T] de disoluciones de ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico con Acorga P5100 (5-nonisalicilaldoxima).

Ocio y Elizalde [09OE] llevaron a cabo la correlación a diferentes fuerza iónica de las constantes de extracción de Cu(II) de disoluciones concentradas de ácido fosfórico (0.36 – 7.31 M) con LIX 622 (5-dodecilsalicilaldoxima), considerando la teoría de cálculo de Bromley para el cálculo de los coeficientes de actividad de las especies en disolución acuosa así como el efecto de las moléculas de agua en el proceso de extracción, determinando así el valor de la constante de extracción a dilución infinita para el complejo extraído.

Finalmente, en el trabajo llevado a cabo por Agarwal et al. [12AR] se ha presentado el modelo de extracción de Cu(II) en presencia de Fe(III) y Zn(II) de disoluciones ácidas en medio sulfato con Acorga M5640 (5-nonilsalicilaldoxima). Los datos de distribución fueron interpretados aplicando la teoría de Pitzer y determinando así la constante de extracción a dilución infinita.

En cualquier caso, en la mayor parte de los trabajos de extracción de Cu(II) con extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima se supone que los extractantes son puros o tienen una concentración de componente activo estimada, despreciando en general su agregación en los disolventes orgánicos y la presencia de modificadores que interaccionan también con los componentes activos, con el consecuente cambio en el valor de la concentración libre de extractante. Además, la fuerza iónica en general no es una magnitud que se estudie de forma habitual.

Por otro lado, los extractantes basados en 5-nonilsalicilaldoxima pueden contener pequeñas cantidades de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y nonilfenol, como se ha determinado en los Capítulos I y II de la presente memoria. La adición de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima conlleva un efecto sinérgico que aumenta la extracción de cobre y facilita, además, la reextracción de la carga metálica desde la fase

orgánica. La presencia de pequeñas cantidades de nonilfenol puede deberse a la conversión incompleta de este reactivo en el proceso de síntesis de 5-nonilsalicilaldoxima o a que se haya adicionado como modificador para facilitar el stripping de cobre. Acorga P5100 destaca especialmente por su alto contenido en nonilfenol, presente en una proporción similar a la del componente activo. Nonilfenol experimenta reacciones de agregación en fase orgánica y puede formar aductos 1:1 con 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 5-nonilsalicilaldoxima [05LL, 07RP y este trabajo], modificando la concentración efectiva de componente activo. Por lo tanto, a la hora de estudiar equilibrios de extracción con extractantes basados en 5-nonilsalicilaldoxima ha de tenerse en cuenta tanto su contenido en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y nonilfenol, como de 5-nonilsalicilaldoxima, además de las correspondientes constantes de agregación e interacción.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto y que la investigación realizada para la elaboración de esta memoria ha permitido conocer la composición de los extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 5-nonilsalicilaldoxima así como los equilibrios de agregación de ambos componentes activos, además de los equilibrios de agregación e interacción de 4-nonilfenol, en el presente trabajo se va a estudiar de forma comparativa la extracción de cobre de disoluciones de ácido clorhídrico 0.1 M con LIX 84, LIX 860N-I y Acorga P5100. Se investigará el efecto de la adición de 4-nonilfenol a disoluciones de ambos tipos de extractantes así como el efecto de emplear disoluciones mezcla de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 5-nonilsalicilaldoxima.

Por otro lado, se va a estudiar el equilibrio de extracción de cobre de disoluciones de ácido clorhídrico y de mezclas ácido clorhídrico / cloruro potásico con LIX 84. El objetivo del estudio será determinar la estequiometría de los complejos extraídos y las constantes de extracción mediante tratamientos gráficos y numéricos de los datos de distribución. Con el objeto de confirmar la estequiometría propuesta para el complejo, se llevará a cabo el análisis de los extractos orgánicos de cobre mediante espectroscopía paramagnética electrónica. Finalmente, teniendo en cuenta la teoría de interacción específica se llevará a cabo la correlación de las constantes estequiométricas de extracción para determinar las correspondientes a dilución infinita.

## IV.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### IV.2.1.- Reactivos y disoluciones

Los extractantes LIX 84 (Henkel), SME 529, Acorga P5100 (Avecia) y LIX 860N-I (Cognis) se han utilizado sin previa purificación.

En la primera parte de este capítulo se comparan los resultados de extracción de Cu(II) obtenidos con LIX 84, LIX 860N-I y Acorga P5100, considerando la pureza (porcentaje en peso de componente activo) determinada mediante medidas voltamperométricas para los tres extractantes (Capítulo I) así como el porcentaje de nonilfenol determinado mediante cromatografía de gases (Capítulo II). LIX 84 contiene 49.8 % de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (HL) y 5.7 % de nonilfenol, LIX 860N-I contiene 47.7 % de 5-nonilsalicilaldoxima (HR), 7.6 % de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxia y 6.5 % de nonilfenol y Acorga P5100 contiene 50.8 % de 5-nonilsalicilaldoxima (HR) y 49.7 % de nonilfenol.

En una etapa posterior se aborda el estudio de extracción de Cu(II) con extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (LIX 84 y SME 529) y con el compuesto purificado HNAPO. Considerando los datos de composición determinados mediante cromatografía de gases (Capítulo II), LIX 84 contiene 52.0 % de componente activo con una masa molar promedio de 277.8 g/mol (50.7 % de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 1.3 % de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima) y 5.7 % de nonilfenol (5.5% de 4-NP, 0.1 % de DP (probablemente 4-DP) y 0.1 % de 2-NP). A efectos de agregación de nonilfenol y posible interacción con la oxima, es de suponer que por impedimentos estéricos sólo las formas 4-NP y 4-DP contribuyan a este tipo de reacciones por lo que se considerará que el modificador en el extractante industrial LIX 84 contiene 5.6 % de 4-alkilfenol de masa molar 220.6 g/mol. Por su parte, SME 529 contiene 48.2 % de alkilacetofenonaoxima con una masa molar promedio de 278.0 g/mol (46.2 % de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 2.0 % de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima) y 8.9 % de nonilfenol (8.0 % de 4-NP, 0.5 % de DP (probablemente 4-DP), 0.2 de OP (probablemente 4-OP) y 0.2 % de 2-NP). Se ha considerado que SME 529 contiene 8.7 % de 4-alkilfenol (4-NP, DP y OP) de masa

molar promedio 220.9 g/mol. El compuesto purificado HNAPO contiene 98.8 % de alquilacetofenonaoxima (94.7 % de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 4.1 % de 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima) con una masa molar de 278.0 g/mol y 1.2 % de nonilfenol (mayoritariamente 4-NP con una masa molar de 220.4 g/mol). Con objeto de simplificar la nomenclatura de los compuestos, a lo largo del capítulo se hará referencia a 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, oxima mayoritaria, y a nonilfenol.

Se prepararon disoluciones stock de LIX 84, SME 529, HNAPO, LIX 860N-I y Acorga P5100 en tolueno (Panreac q.p.), a partir de las cuales se prepararon las disoluciones de trabajo en el intervalo de concentración 0.01 – 0.29 M de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 0.007-0.13 M de 5-nonilsalicilaldoxima. Las disoluciones de nonilfenol en tolueno (Panreac, q.a) se prepararon a partir de nonilfenol (tNP) de la casa comercial Acros.

Las disoluciones metálicas se prepararon a partir de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Merck p.a) variándose la concentración total de Cu(II) entre 0.4 y 1.7 mM. El medio de las fases acuosas, HCl 0.10 – 0.50 M y las mezclas HCl/KCl 0.10 – 0.50 M, se prepararon utilizando HCl (Merck p.a.) y KCl (Panreac p.a.). Finalmente, se empleó HCl (Merck p.a.) para la disolución de reextracción (HCl 5.0 M).



#### **IV.2.2.- Procedimiento experimental**

La extracción de Cu(II) de las diferentes disoluciones acuosas se llevó a cabo mediante la agitación en tubos especiales de extracción, de volúmenes iguales (10 ml) de las disoluciones acuosas y orgánicas durante 60 minutos, tiempo en el que se verificó que se alcanzaba el equilibrio de extracción. Todos los experimentos se efectuaron a temperatura ambiente. Tras la agitación, se centrifugaron los tubos durante 5 minutos en una centrífuga de alta velocidad (Eppendorf 5804) a 3200 r.p.m. para conseguir la separación de fases.

El proceso de stripping o reextracción se llevó a cabo poniendo en contacto, mediante agitación durante 20 minutos, alícuotas de 3 ml de las diferentes disoluciones con volúmenes iguales de disolución de HCl 5.0 M. La etapa de reextracción se planteó con el fin de asegurar el cumplimiento del balance de masas y de que todo el cobre extraído hubiera pasado a la disolución de reextracción.

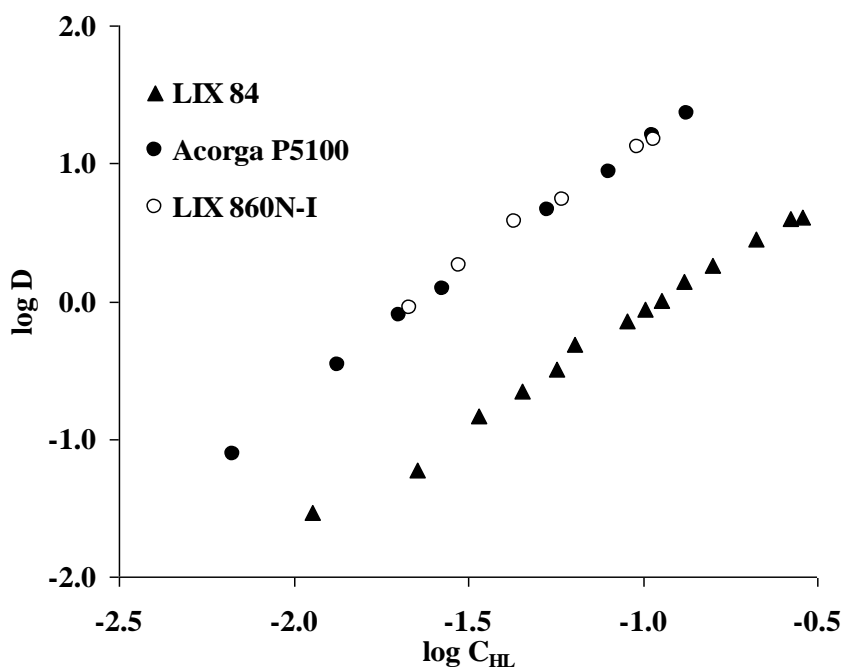
La concentración de metal en ambas fases se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica utilizando un equipo Perkin Elmer Analyst 100. La concentración de cobre en fase orgánica se midió de forma indirecta, en la disolución acuosa obtenida tras el proceso de reextracción en HCl 5.0 M. Se comprobó que el proceso de extracción-reextracción era cuantitativo, cumpliéndose las condiciones del balance de masas con precisiones de  $\pm 3.0 \%$ .

Finalmente, se utilizó la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) para caracterizar los extractos orgánicos resultantes de la extracción de Cu(II) (50 mg/L) en HCl 0.1 M con una disolución de LIX 84 (15 %). Los espectros se registraron en un espectrofotómetro Bruker ESP300 operando en la banda X equipado con un dispositivo Oxford estándar de baja temperatura. El campo magnético se calibró mediante una sonda RMN y la frecuencia dentro de la cavidad se determinó con un contador de frecuencia de microondas Hewlett-Packard 5352B.

### IV.3. PARTE I: EXTRACCIÓN DE Cu(II) DE DISOLUCIONES DE HCl 0.10 M CON EXTRACTANTES BASADOS EN $\beta$ -HIDROXIOXIMAS. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS EXTRACTANTES

#### IV.3.1. Extracción de Cu(II) con los extractantes LIX 84, LIX 860N-I y Acorga P5100

La extracción de Cu(II) de disoluciones de HCl 0.10 M se ha llevado a cabo con los extractantes LIX 84, LIX 860N-I y Acorga P5100. En la Figura IV.1 se muestra la variación del coeficiente de distribución de cobre con la concentración total del componente activo mayoritario presente en cada extractante: 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (LIX 84) y 5-nonilsalicilaldoxima (LIX 860N-I y Acorga P5100).



**Figura IV.1:** Variación del coeficiente de distribución de cobre con la concentración total de extractante (HL: 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima para LIX 84 y 5-nonilsalicilaldoxima para LIX 860N-IC y Acorga P5100) para disoluciones de HCl 0.10 M.

La figura anterior evidencia que LIX 860N-IC y Acorga P5100 extraen cantidades de cobre similares, siendo menos eficiente la extracción de cobre con LIX 84.

Los extractantes Acorga P5100 y LIX 860N-I contienen 50.8 % y 47.7 % de 5-nonilsalicilaldoxima, respectivamente. Acorga P5100 contiene, además, una gran cantidad de nonilfenol (49.7 %), mientras que LIX 860N-I contiene pequeñas cantidades de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (7.6 %) y nonilfenol (6.5 %).

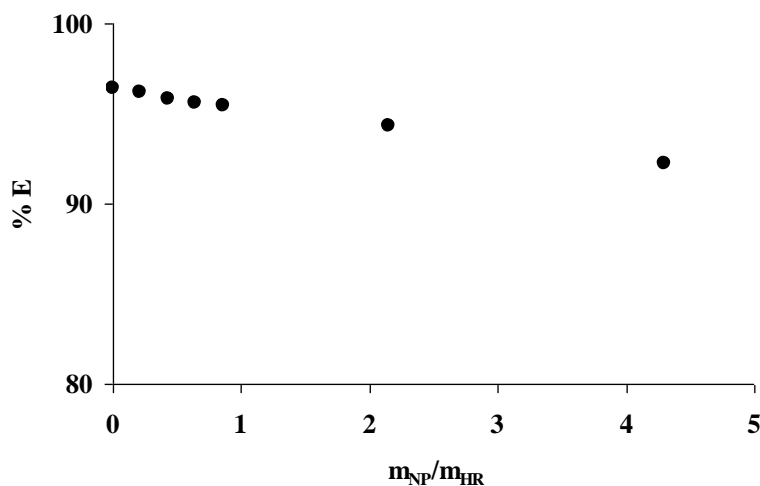
El hecho de que la extracción de Cu(II) con Acorga P5100 y LIX 860N-I sea similar, indica que la presencia de componentes adicionales al propio componente activo, 5-nonilsalicilaldoxima, no afectan significativamente a la extracción de cobre con cada uno de estos extractantes.

Sin embargo, a nivel bibliográfico se hace referencia a que la extracción de cobre disminuye al adicionar un modificador alcohólico (4-nonilfenol, isotridecanol o tridecanol) a las disoluciones orgánicas de extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-nonilsalicilaldoxima o 5-dodecilsalicilaldoxima [84IT, 89MS, 90YA, 10AF, 12PM]. Por otra parte, se ha evidenciado también que la adición de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima a disoluciones de 5-nonilsalicilaldoxima da lugar a un efecto sinérgico [12PM, 09PP, 07LL].

En este sentido, la gran cantidad de nonilfenol presente en Acorga P5100 puede conllevar una disminución en la cantidad de cobre extraída, mientras que la presencia de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima presente en LIX 860N-I puede inducir un aumento en la extracción de este ión metálico. El efecto que estos componentes pueden tener en la extracción de Cu(II) puede explicar el hecho de que ambos extractantes muestren la misma capacidad de extracción de Cu(II) a pesar de que la pureza de Acorga P5100 es algo mayor que la de LIX 860N-I.

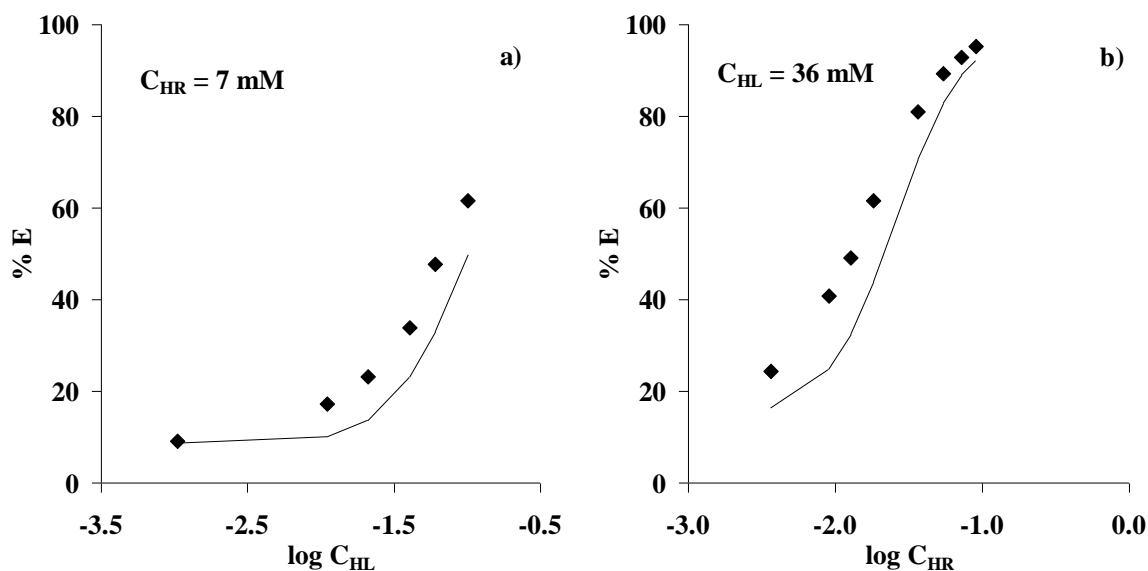
Con objeto de verificar si en las condiciones experimentales empleadas en este trabajo la extracción de Cu(II) se ve afectada por la presencia de nonilfenol, se llevó a cabo una serie de experimentos en los que se adicionó nonilfenol en el intervalo de concentración 0.03 – 0.61 M a disoluciones del extractante LIX 860N-I de concentración 0.12 M. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.2, representando el porcentaje de cobre extraído en función de la relación en masa de nonilfenol y de 5-nonilsalicilaldoxima ( $m_{NP}/m_{HR}$ ). En la Figura IV.2 se puede apreciar

que la extracción de cobre disminuye al aumentar la cantidad de nonilfenol. Sin embargo, esta disminución sólo es significativa para relaciones  $m_{NP}/m_{HR}$  realmente altas que no son próximas a las reales. Para una relación  $m_{NP}/m_{HR}$  igual a 1, aproximadamente la relación existente en Acorga P5100, el porcentaje de extracción de cobre decrece únicamente en 1 %. Para relaciones  $m_{NP}/m_{HR}$  menores, como los existentes en los extractantes de la serie LIX, la capacidad de extracción de este tipo de extractantes se mantiene prácticamente constante.



**Figura IV.2:** Efecto de la adición de nonilfenol en la extracción de cobre de disoluciones HCl 0.10 M con LIX 860N-I (0.12 M).

Por otra parte, con objeto de estudiar el efecto que 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (HL) puede presentar en la extracción de Cu(II) con LIX 860N-I (que contiene un 7.6 % de HL), se han llevado a cabo experimentos adicionales en los que se han empleado mezclas de ambos extractantes, LIX 860N-I y LIX 84. En primer lugar, se adicionó LIX 84 a disoluciones de LIX 860N-I 7 mM (HR). En segundo lugar, se mantuvo constante la concentración de LIX 84 en fase orgánica (36 mM HL) y se varió la concentración de LIX 860N-I. En la Figura IV.3 se ha representado la variación del porcentaje de extracción de cobre en función tanto de la concentración total de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (HL) como de la de 5-nonilsalicilaldoxima (HR). Las líneas de trazo continuo se trazaron teniendo en cuenta la suma de los porcentajes de extracción de cobre obtenidos con cada extractante individualmente.



**Figura IV.3:** Dependencia de la extracción de Cu(II) de disoluciones de HCl 0.10 M con mezclas de LIX 860N-I y LIX 84 con: a) la concentración de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (HL); b) con la concentración de 5-nonilsalicilaldoxima (HR).

Se puede apreciar que los porcentajes de extracción experimentales son mayores que los teóricos, lo que indica que existe un efecto sinérgico al emplear disoluciones mezcla de ambos tipos de oxima para extraer Cu(II).

Sin embargo, al comparar los resultados mostrados en las en las Figuras IV.3a y IV.3b se observan diferencias significativas. La Figura IV.3a indica que al aumentar la concentración de LIX 84 en las disoluciones mezcla tiene lugar un incremento del efecto sinérgico, mientras que la Figura IV.3b indica que el aumento de concentración de LIX 860N-I origina el efecto contrario. Este hecho es indicativo de que existe una relación HL/HR óptima que maximiza el efecto sinérgico correspondiendo, en este caso, a una mayor concentración de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima frente a la de 5-nonilsalicilaldoxima en fase orgánica.

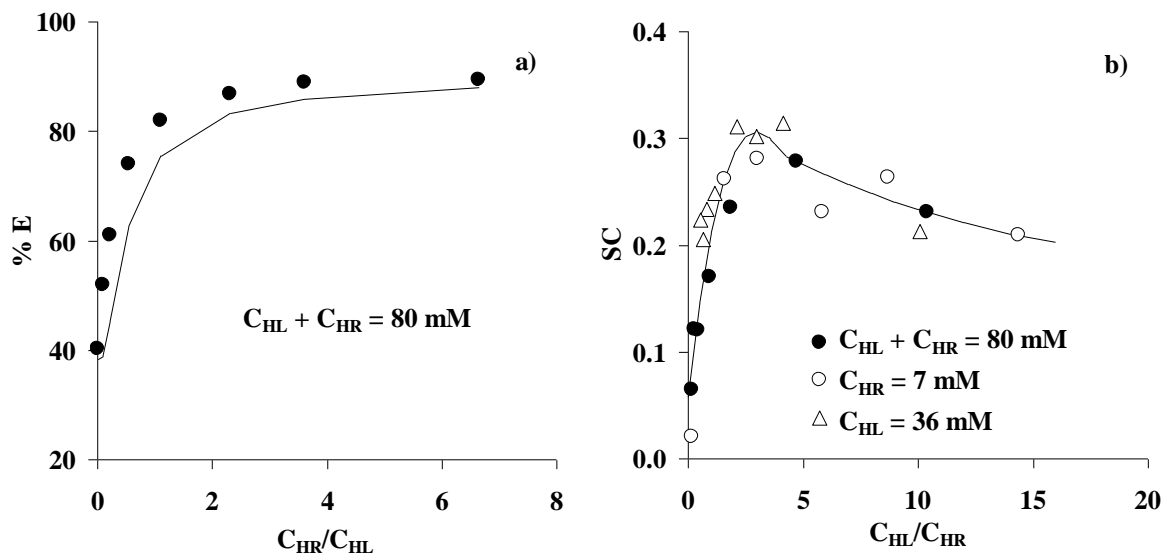
Por otra parte, se llevó a cabo otra serie de experimentos en los que se mantuvo constante la concentración total de oxima ( $C_{HL} + C_{HR} = 0.08$  M) variando la proporción relativa de cada ligando en las disoluciones mezcla. Los resultados obtenidos se ilustran en la Figura IV.4a, en la que se ha representado el porcentaje de extracción de Cu(II) en función de la relación de concentraciones HR/HL. La línea continua representa el porcentaje de extracción teórico esperado considerando la suma los coeficientes de

distribución individuales de cada extractante, es decir, ausencia de sinergismo. Como puede apreciarse (Figura IV.4a), el incremento en el porcentaje de extracción es mayor cuanto la relación  $C_{HR}/C_{HL}$  es próxima a 0.5, o 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima tiene concentración doble de la 5-nonilsalicilaldoxima.

A partir de los resultados experimentales obtenidos para las distintas disoluciones mezcla (HR + HL) estudiadas, se ha definido la Ecuación (IV.1) para calcular un coeficiente de sinergismo (S.C.). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.4b en función de la relación de la concentración total de HL y HR.

$$S.C. = \log \frac{D^{HR+HL}}{D^{HR} + D^{HL}} \quad (IV.1)$$

La Figura IV.4b evidencia que al aumentar la concentración de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (HL) y superar la relación  $C_{HL}/C_{HR}$  igual a 4, la extracción de cobre disminuye, ya que el sinergismo máximo se obtiene para un relación  $C_{HL}/C_{HR}$  entre 2 y 4. Los resultados obtenidos evidencian también que a relaciones  $C_{HL}/C_{HR}$  bajas, como las existentes en LIX 860N-I ( $C_{HL}/C_{HR} = 0.15$ ;  $C_{HR}/C_{HL} = 6.7$ ), aun se observa el efecto sinérgico para la mezcla de ligandos. En la Figura IV.4a, al comparar los datos experimentales con los datos teóricos para la relación de concentraciones existente en LIX 860N-I, se observa un incremento en el porcentaje de extracción de cobre del 1.5 %, y la Figura IV.4b indica que el coeficiente de sinérgico presenta un valor igual a 0.06.



**Figura IV.4:** a) Porcentaje de extracción de cobre en función de la relación  $C_{HR}/C_{HL}$ . Las líneas continuas representan la función teórica suponiendo ausencia de sinergismo; b) Variación del coeficiente sinérgico en función de la relación  $C_{HL}/C_{HR}$ . HL: 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima; HR: 5-nonilsalicilaldoxima.

#### IV.3.2. Extracción de Cu(II) con los extractantes LIX 84 y SME 529 y con el compuesto purificado HNAPO

Los resultados experimentales obtenidos previamente evidencian que los extractantes basados en 5-nonilsalicilaldoxima son extractantes de Cu(II) más fuertes que los basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. Además, se ha evidenciado la presencia de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en extractantes comercializados, no como mezclas de cetoxima-aldoxima, sino como aldoxima, observándose que tiene lugar un efecto sinérgico que mejora la extracción de Cu(II). Además, ya se ha señalado [87KO, <http://www.mining-solutions.basf.com> (accessed 10/09/2015)] que las cetoximas son más estables que las aldoximas, incluso en contacto con medios acuosos en los que las aldoximas se degradan fácilmente como los que contienen nitrato, lo que justifica la presencia mixta de ambos tipos en algunos extractantes, tales como LIX 937N (70 % LIX 84-I, 30 % LIX 860N-I), LIX 984N (50 % LIX 84-I, 50 % LIX 860N-I), LIX 973N (30 % LIX 84-I, 70 % LIX 860N-I), LIX 984N-C (50 % LIX 84-IC, 50 % LIX 860N-IC) y LIX 984 (50 % LIX 84-I, 50 % LIX 860-I).

En este sentido se ha considerado necesario, por tanto, profundizar en el estudio de extracción de Cu(II) con extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima,

para los cuales se conoce su composición (Capítulo I y II) y la totalidad de los equilibrios de agregación e interacción que presentan sus componentes (Capítulo III). En primer lugar se ha estudiado de forma comparativa la extracción de Cu(II) con los extractantes LIX 84 y SME 529 y con el compuesto purificado HNAPO de disoluciones 0.10 M de HCl. Finalmente, se ha llevado a cabo el estudio de los equilibrios de extracción de Cu(II) de disoluciones de HCl y HCl/KCl con LIX 84.

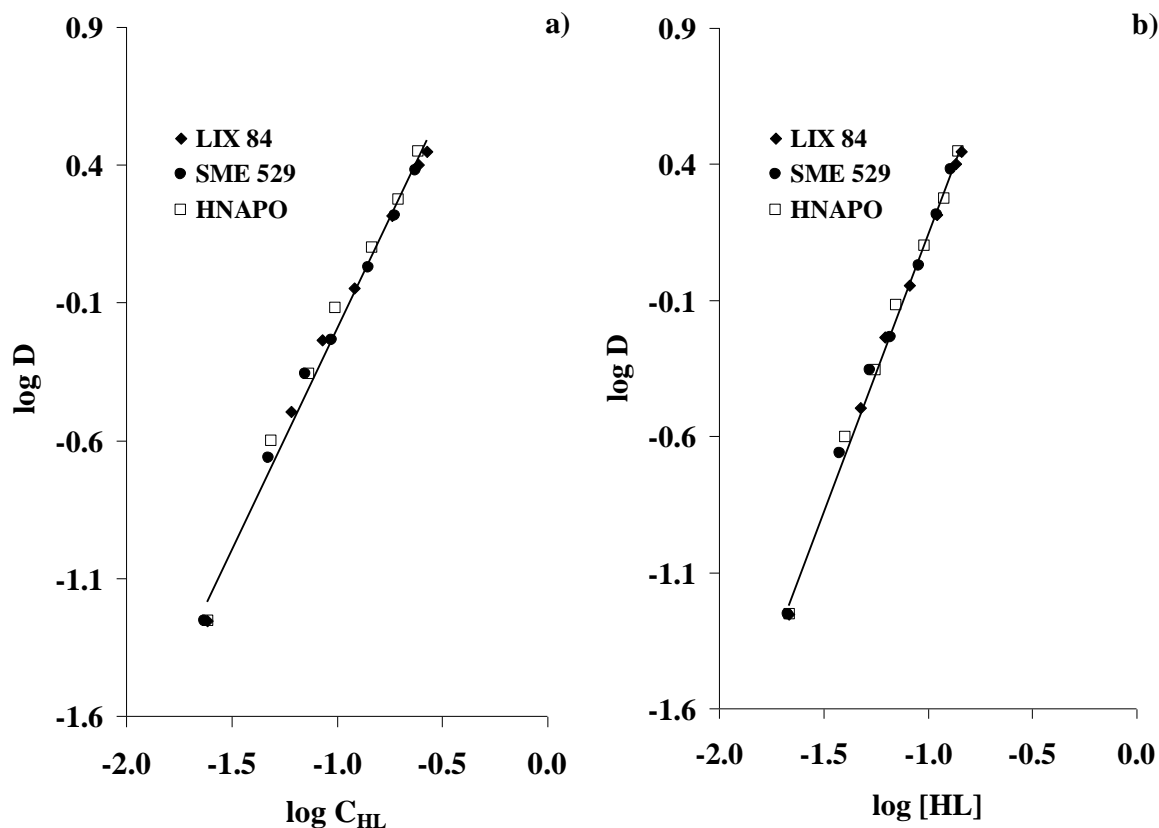
En la Figura IV.5a se muestra, de forma comparativa, la variación del coeficiente de distribución de Cu(II) con la concentración total de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en los extractantes LIX 84 y SME 529, así como con el compuesto puro HNAPO. Se puede apreciar que la extracción es semejante en los tres casos, ajustándose a una recta de pendiente 1.6.

Sin embargo, la variable de la que depende el coeficiente de distribución de Cu(II) es, no la concentración total de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, sino la libre, que se puede obtener a partir de su balance de masas en la fase orgánica teniendo en cuenta los equilibrios de agregación e interacción previamente estudiados para este compuesto. De esta manera, y como se ha descrito en el Capítulo III, se puede deducir, para cada extractante, la concentración libre de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y llevar a cabo la representación mostrada en la Figura IV.5b. En ella se aprecia la coincidencia de la función  $\log D = f(\log [HL])$  para los tres extractantes pero, mucho más importante, se observa que esta función ajusta a una recta de pendiente 2.0, que indica el número de ligandos unidos al ión metálico en la especie extraída, que es igual a 2.

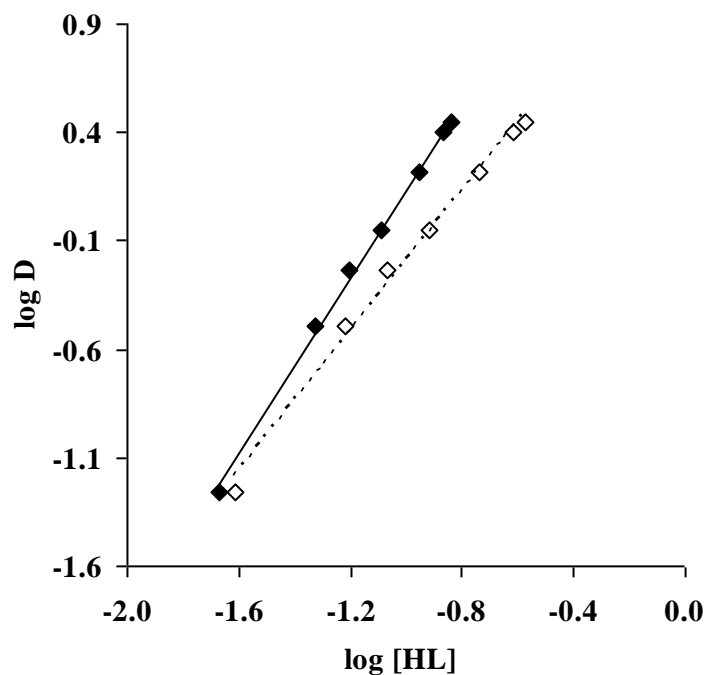
Estas observaciones sirven para dos propósitos. El primero, hacer hincapié en los inconvenientes del método de análisis de pendientes llevado a cabo de forma frecuente por muchos autores para determinar la estequiometría de las especies extraídas y el valor de las constantes de extracción. En este caso, habría que utilizar el valor de 1.6, considerar la concentración total igual a la libre y aproximar 1.6 a un número entero, con la correspondiente incertidumbre asociada (la comparación se muestra en la Figura IV.6). En segundo lugar, y llegados a este punto, estas observaciones sirven también para dar coherencia a los estudios llevados a cabo hasta el



momento que han permitido identificar y determinar los componentes presentes en los extractantes industriales, ya que con tres productos de diferente origen, LIX 84, SME 529 y HNAPO, se llega a resultados totalmente coincidentes, lo que da validez a los estudios realizados.

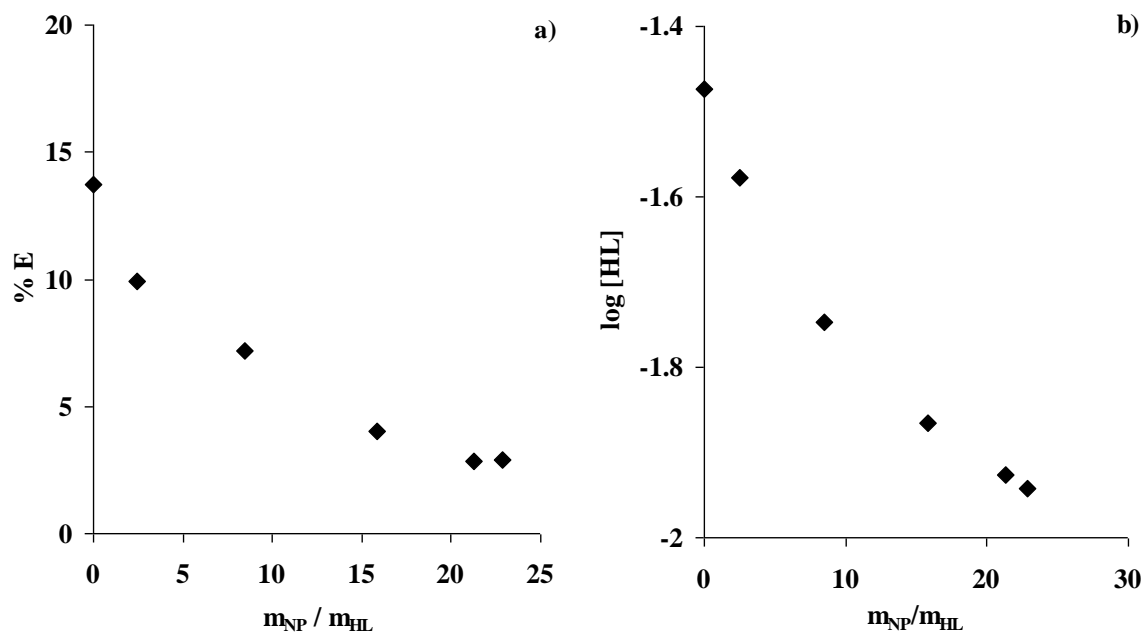


**Figura IV.5:** Variación del coeficiente de distribución de cobre con: a) la concentración total de extractante; b) la concentración libre de extractante (HL: 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima) para disoluciones de HCl 0.10 M. Las líneas continuas son rectas de pendiente 1.6 (Figura IV.5a) y 2.0 (Figura IV.5b).

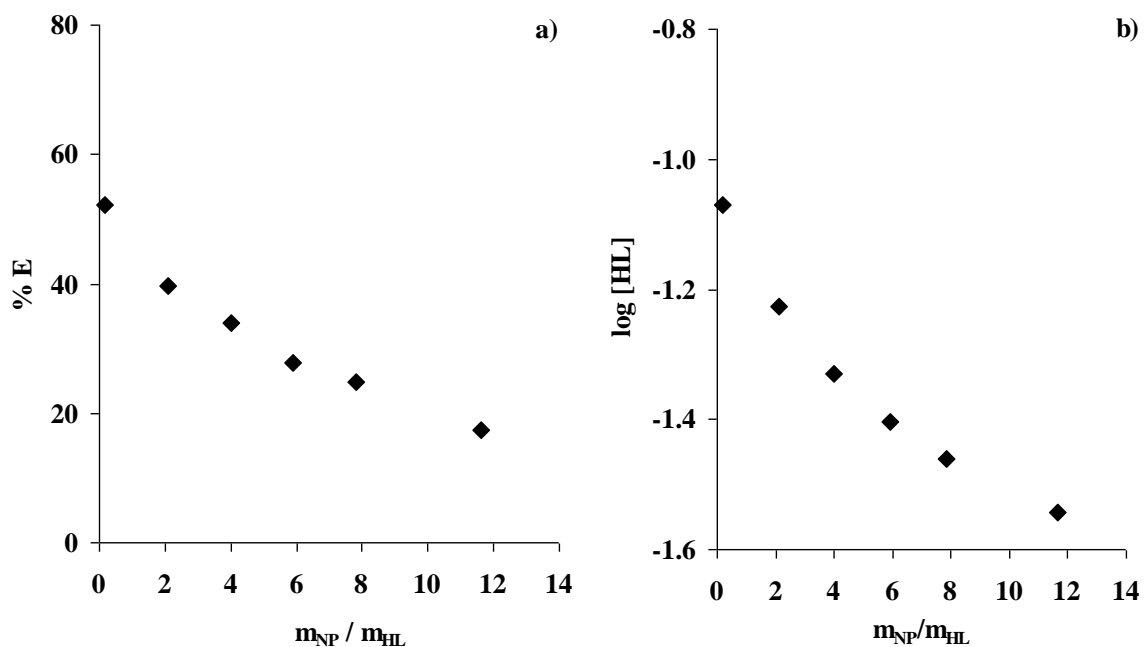


**Figura IV.6:** Variación del coeficiente de distribución de cobre de HCl 1.0 M con la concentración libre de extractante suponiéndola igual a la total (pendiente 1.6) y calculándola con los datos de los capítulos II y III. (HL: 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima). La línea continua representa una recta de pendiente 2.0 y la punteada una recta de pendiente 1.6.

Finalmente, se realizaron adiciones de nonilfenol, al igual que en el caso del extractante LIX 860N-I, a disoluciones del compuesto purificado HNAPO y de SME 529 con objeto de analizar la variación del porcentaje de extracción de cobre en función de la relación en masa de nonilfenol y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. Las Figuras IV.7 y IV.8 ilustran los resultados obtenidos con HNAPO y SME 529, respectivamente. En ambos casos se puede apreciar que la disminución del porcentaje de extracción va acompañada de una disminución significativa de la concentración libre de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima.



**Figura IV.7:** Variación con la relación en masa de NP/HL: a) del porcentaje de extracción de Cu(II) con HNAPO (0.04 M); b) de la concentración libre de oxima. (NP: nonilfenol; HL: 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima).



**Figura IV.8:** Variación con la relación en masa de NP/HL: a) del porcentaje de extracción de Cu(II) con SME 529 (0.13 M); b) de la concentración libre de oxima. (NP: nonilfenol; HL: 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima).

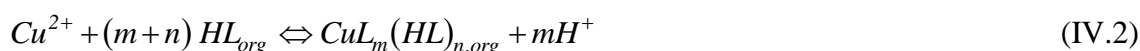
Como puede apreciarse, a medida que aumenta la concentración de nonilfenol en las disoluciones mezcla, la extracción de cobre decrece. Sin embargo, la extracción únicamente es significativa para valores altos de la relación  $m_{NP}/m_{HL}$ , y no se observa disminución en el porcentaje de extracción de cobre hasta alcanzar una relación  $m_{NP}/m_{HL}$  igual a 2.0. Dado que la relación  $m_{NP}/m_{HL}$  presente en los extractantes basados en 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (LIX 84 y SME 529, caracterizados en el Capítulo II) es próxima a 0.15, es de esperar que se mantengan las propiedades de este tipo de extractantes.

#### IV.4. PARTE II: EQUILIBRIOS DE EXTRACCIÓN DE Cu(II) DE DISOLUCIONES DE HCl Y HCl/KCl CON LIX 84

##### IV.4.1. Estudio de los equilibrios de extracción

##### IV.4.1.1.- Equilibrios de extracción líquido-líquido

La extracción de Cu (II) de disoluciones de HCl y HCl/KCl con LIX 84 disuelta en tolueno se puede expresar mediante la siguiente reacción general:



en la que HL representa al componente activo de LIX 84, 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. Se ha supuesto, en una primera hipótesis, que se extraen complejos mononucleares.

La constante de equilibrio de la reacción anterior será:

$$k_{mn} = \frac{[CuL_m(HL)_n]_{org} [H^+]^m}{[Cu^{2+}][HL]_{org}^{m+n}} \quad (IV.3)$$

El coeficiente de distribución de cobre,  $D$ , se puede expresar como:

$$D = \frac{C_{Cu,org}}{C_{Cu,aq}} = \frac{\sum [CuL_m(HL)_n]_{org}}{[Cu^{2+}] \alpha_{Cu(Cl^-)}} \quad (IV.4)$$

siendo  $\alpha_{Cu(Cl^-)}$  el coeficiente de reacciones parásitas que engloba la formación de complejos en disolución acuosa con los iones cloruro, definido por la ecuación:

$$\alpha_{Cu(Cl^-)} = \frac{C_{Cu,aq}}{[Cu^{2+}]_{aq}} \quad (IV.5)$$

Relacionando las ecuaciones IV.3 - IV.5 se obtiene la siguiente ecuación:

$$D = \sum_{mn} k_{mn} \alpha_{Cu(Cl^-)}^{-1} [HL]_{org}^{(m+n)} [H^+]^{-m} \quad (IV.6)$$

en la que se puede definir la constante condicional:

$$k'_{mn} = k_{mn} \alpha_{Cu(Cl^-)}^{-1} \quad (IV.7)$$

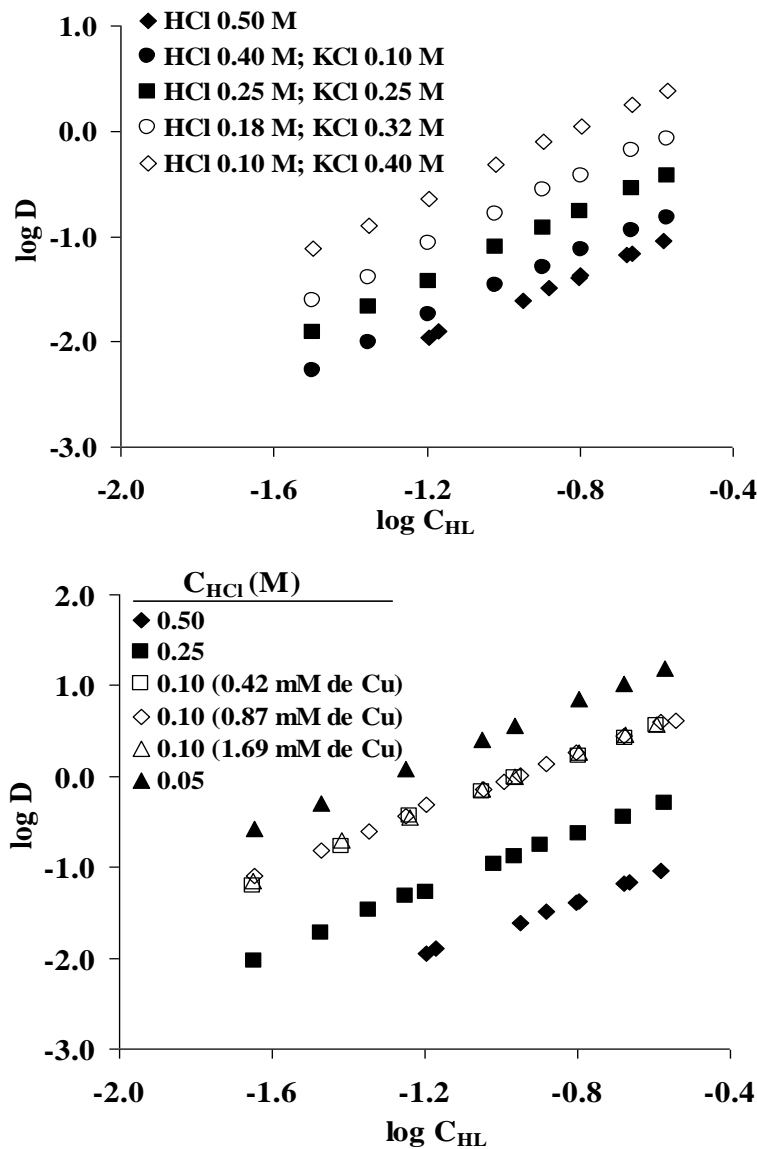
Suponiendo que se forma un solo complejo en fase orgánica y tomando logaritmos se obtiene:

$$\log D = \log k'_{mn} + (m+n) \log [HL]_{org} - m \log [H]^+ \quad (IV.8)$$

En esta ecuación se observa la dependencia del coeficiente de distribución de la concentración libre de extractante y del pH, y si las hipótesis son ciertas, la independencia de la concentración de Cu(II).

#### IV.4.1.2.- Resultados y tratamiento gráfico

La Figura IV.5 muestra la variación del coeficiente de distribución de cobre con la concentración total de extractante. En la Figura IV.9a los datos corresponden a disoluciones mezcla  $(H^+, K^+)Cl^-$  0.50 M de fuerza iónica constante, y la Figura IV.9b a disoluciones de HCl de diferente concentración (de 0.05 a 0.50 M) y fuerza iónica variable. Además, la Figura IV.9b incluye también los resultados obtenidos al variar la concentración total de cobre (en HCl 0.10 M).



**Figura IV.9:** Variación del coeficiente de distribución de cobre con la concentración total de extractante: a) para disoluciones  $(H^+, K^+)Cl^-$  de fuerza iónica 0.50 M y b) para disoluciones de HCl de concentración variable.

En ambos casos la extracción de cobre, como era de esperar, aumenta con la concentración de extractante, alcanzando mayores porcentajes de extracción al disminuir la concentración de ácido clorhídrico. Por otra parte, el coeficiente de distribución no depende de la concentración total de Cu(II), como revela la Figura IV.9b, lo que corrobora la ausencia de complejos polinucleares extraídos en la fase orgánica.

Con objeto de determinar la concentración libre de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima se han utilizado los balances de masas del componente activo del extractante y de nonilfenol en la fase orgánica. Para ello, es necesario considerar que LIX 84 contiene 52.0 % de componente activo (HL) y 5.6 % de 4-alquilfenol, mayoritariamente 4-NP, y que ambos compuestos se dimerizan parcialmente en tolueno dando lugar a las especies (HL)<sub>2</sub> (referenciada como (APO)<sub>2</sub> en el Capítulo III) y (4-NP)<sub>2</sub>, como se ha determinado mediante osmometría de presión de vapor. Además, HL y 4-NP interactúan entre sí formando el aducto (HL.4-NP) (referenciado como (APO.4-NP) en el Capítulo III), por lo que el balance de masas de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaóxima se puede expresar por la ecuación:

$$C_{HL} = [HL]_{org} + 2[(HL)_2]_{org} + [HL.4-NP]_{org} + (m+n)[CuL_m(HL)_n]_{org} \quad (IV.9)$$

Dado que la concentración total de Cu(II) es mucho menor que la de extractante, se puede despreciar el último término de la Ecuación (IV.9), y utilizando las constantes de agregación e interacción determinadas en este trabajo (Capítulo III), se obtiene:

$$C_{HL} = [HL]_{org} + 2\beta_{dim} [HL]^2 + \beta_{1:1} [HL][4-NP] \quad (IV.10)$$

donde  $\beta_{dim,HL} = 2.60$  y  $\beta_{1:1} = 4.04$ .

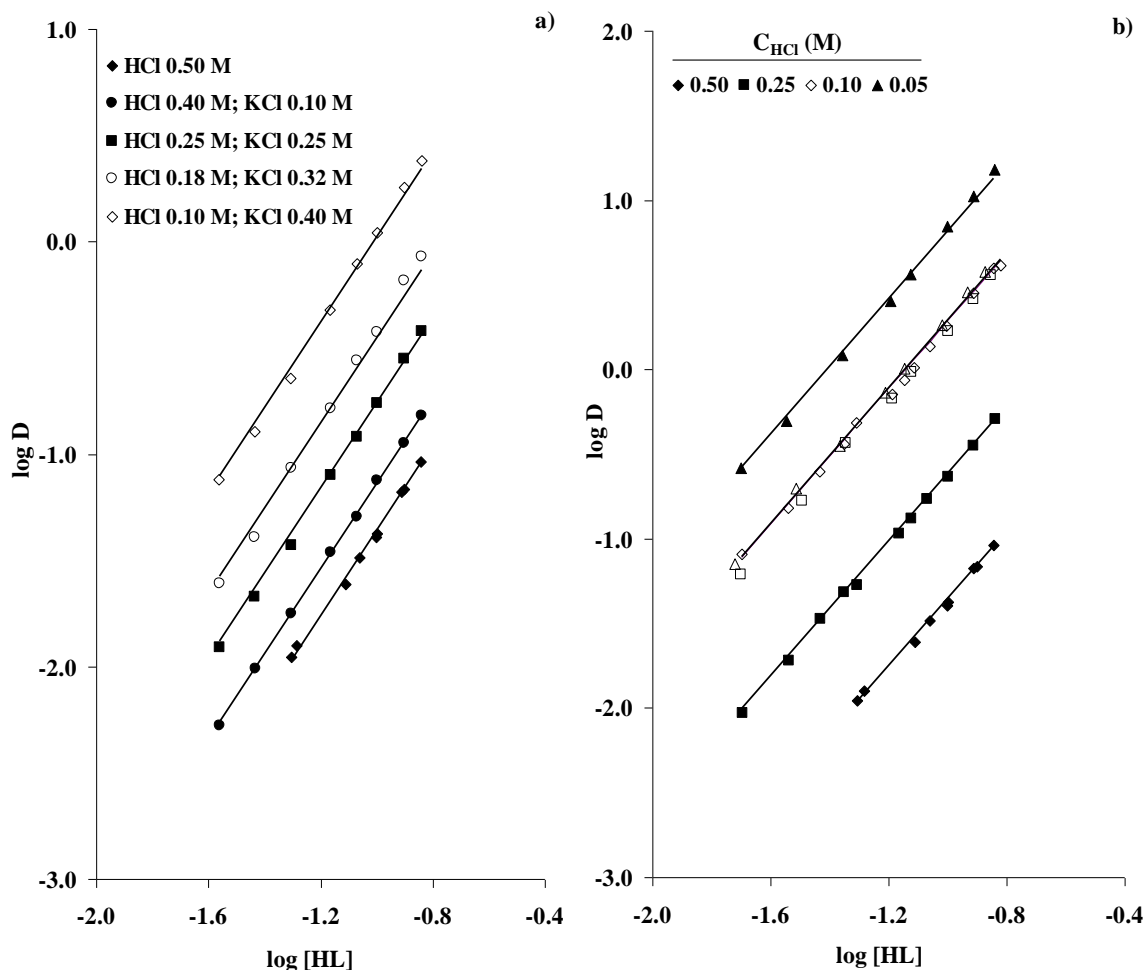
Por otra parte, el balance de masas de nonilfenol se puede expresar mediante la ecuación:

$$C_{4-NP} = [4-NP]_{org} + 2\beta_{dim} [4-NP]^2 + \beta_{1:1} [HL][4-NP] \quad (IV.11)$$



siendo  $\beta_{dim,4-NP} = 0.66$  (este trabajo, Capítulo III).

Mediante las ecuaciones (IV.10) y (IV.11) se ha calculado la concentración libre de ligando para cada concentración total. En la Figura IV.10 se muestra la variación del coeficiente de distribución con la concentración libre de extractante para los datos mostrados en la Figura IV.9.



**Figura IV.10:** Variación del coeficiente de distribución de cobre con la concentración libre de extractante: a) para disoluciones  $(H^+, K^+)Cl$  de fuerza iónica  $0.50\text{ M}$  y b) para disoluciones de HCl de concentración variable. Las líneas continuas son rectas normalizadas de pendiente 2.0.

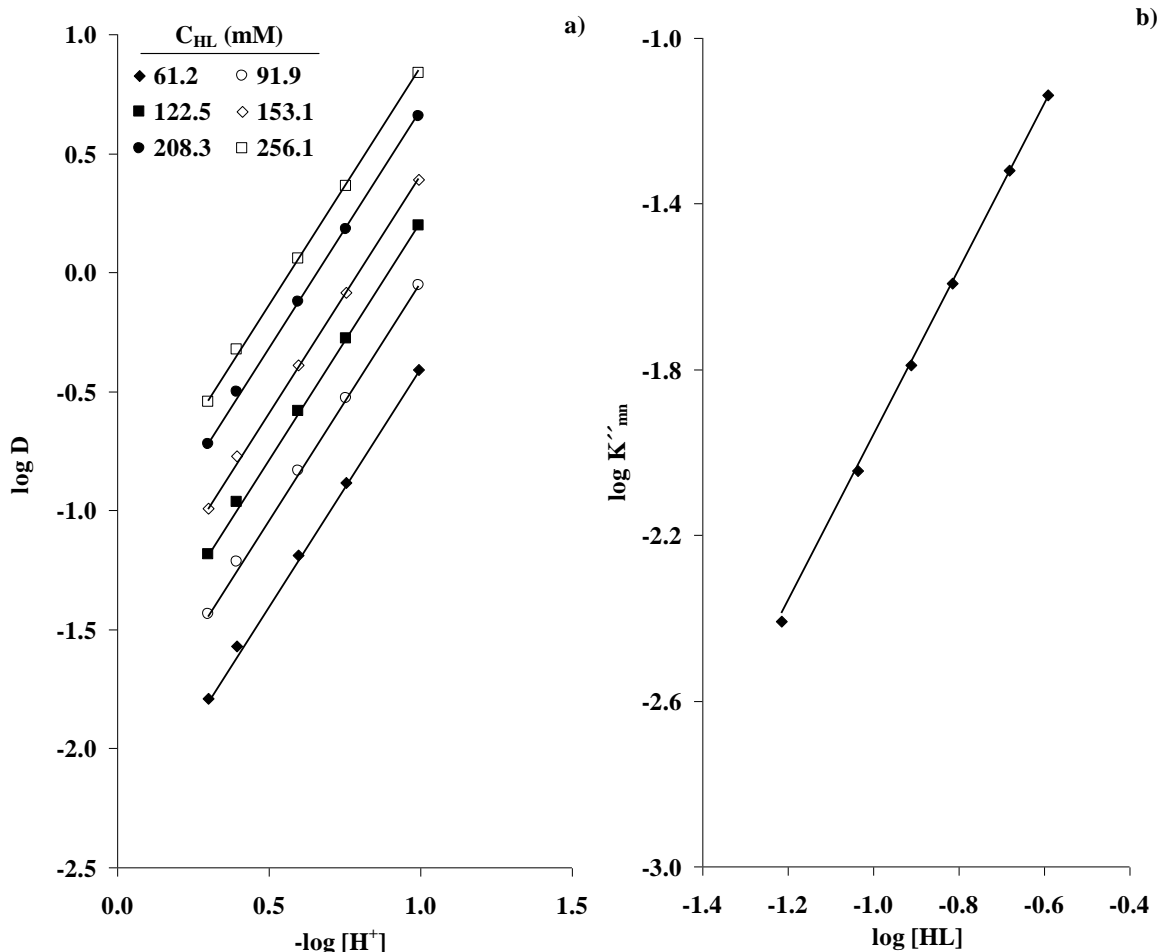
Se puede apreciar que todos los datos experimentales  $\log D$  vs.  $\log [HL]$  ajustan a líneas rectas de pendiente 2.0, lo que indica que  $m + n = 2$ .

Para examinar gráficamente la influencia de la acidez y determinar el valor del índice  $m$ , se han obtenido datos del tipo  $\log D = f(-\log [H^+])$  a partir de la Figura IV.10a realizando interpolaciones a valores de concentración constante de extractante (Figura IV.11a). La Ecuación (IV.8) se convierte entonces en:

$$\log D = \log k''_{mn} - m \log [H]^+ \quad (\text{IV.12})$$

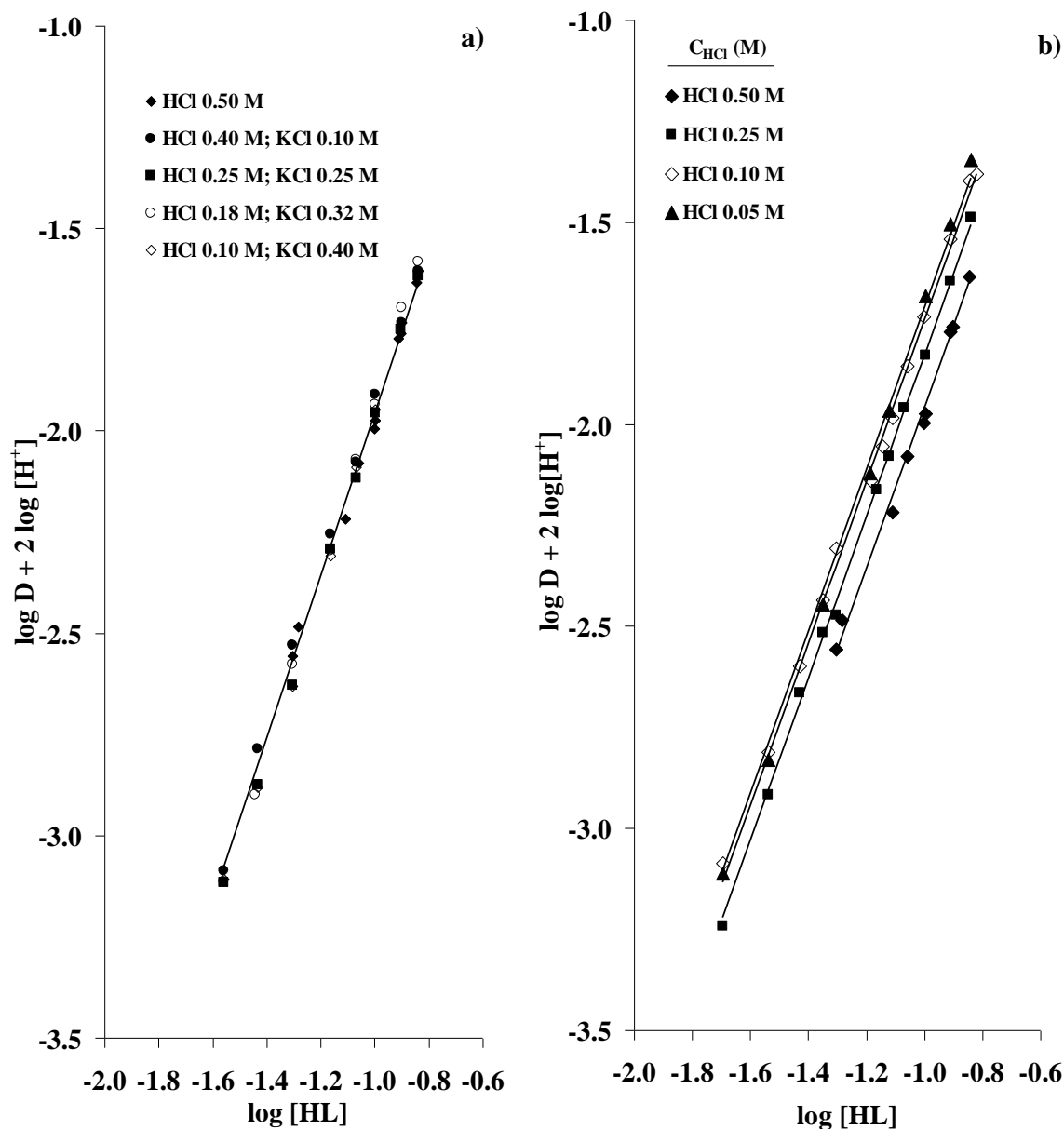
$$\text{siendo } k'' = k_{mn} \alpha_{\text{Cu}(\text{CF})}^{-1} [\text{HL}]_{\text{org}}^{m+n} = k'_{mn} [\text{HL}]_{\text{org}}^{m+n} \quad (\text{IV.13})$$

Las rectas de pendiente 2.0 mostradas en la Figura IV.11a indican que el valor del índice  $m$  es 2. Por otra parte, las ordenadas en el origen de las rectas de la Figura IV.11a serán función de la concentración libre de extractante como indica la Ecuación (IV.13), y su representación se muestra en la Figura IV.11b. Se obtiene una recta de pendiente 2 ( $m+n$ ) y ordenada en el origen 0.04, que corresponde a  $\log k'_{20}$ . Por otra parte, siendo  $m = 2$  y  $(m+n) = 2$  se deduce que  $n = 0$ , por lo que el complejo extraído presenta una estequiometría  $\text{CuL}_2$ .



**Figura IV.11:** a) Variación del coeficiente de distribución de cobre con la concentración de ión hidrógeno a distintos valores de concentración de extractante; b) Variación de las ordenadas en el origen de las rectas de la Figura IV.3a con la concentración libre de extractante.  $C_{Cu} = 0.87$  mM. Todas las líneas continuas son rectas normalizadas de pendiente 2.0.

El tratamiento gráfico realizado y mostrado en la Figura IV.11 no se puede llevar a cabo con los datos experimentales de extracción de Cu(II) de disoluciones de HCl de diferente concentración (mostrados en la Figura IV.9b y IV.10b) porque cada serie presenta una fuerza iónica diferente, y por lo tanto distinto valor de constante de extracción. Por ello, se ha realizado un nuevo análisis gráfico de los datos representando la función  $\log D + 2 \log [H^+] = f(\log [HL])$  para los datos de extracción, tanto a fuerza iónica constante como a fuerza iónica variable (Figura IV.12).



**Figura IV.12:** Representación de la función  $\log D + 2 \log [H^+] = f(\log [HL])$ : a) para disoluciones  $(H^+, K^+)Cl$  de fuerza iónica 0.50 M y b) para disoluciones de HCl de concentración variable. Las líneas continuas son rectas de pendiente 2.0.

La Figura IV.12 muestra por una parte, valores de pendiente 2 en todos los casos y, por otra, una única ordenada en el origen para los datos a fuerza iónica constante, y diferentes ordenadas en el origen para los datos a diferente concentración de ácido clorhídrico, que corresponden con los valores de  $\log k'_{20}$  y que se recogen en la Tabla IV.1. Puede apreciarse que las cinco series a fuerza iónica 0.50 M presentan el valor  $\log k'_{20} = 0.04$  (Figura IV.12a). Sin embargo, al variar la fuerza iónica proporcionada

por el ácido clorhídrico (Figura IV.12b) el valor de las constantes estequiométricas varía, disminuyendo éstas al aumentar la fuerza iónica.

**Tabla IV.1:** Constantes condicionales de extracción de cobre de disoluciones de HCl-KCl y de HCl obtenidas en el tratamiento gráfico de ajuste a rectas normalizadas de los datos  $\log D + 2 \log [H^+]$  vs.  $\log [HL]$ .

<b>Cu(II)-HCl-KCl/LIX 84-tolueno (<math>I = 0.50</math> M)</b>			
$C_{\text{HCl}}$ (M)	$C_{\text{KCl}}$ (M)	$I$ (M)	$\log k'_{20}$ (M)
0.10	0.40	0.502	
0.18	0.32	0.500	
0.25	0.25	0.503	0.04
0.40	0.10	0.506	
0.50	0.00	0.502	
<b>Cu(II)-HCl/LIX 84-tolueno (<math>I</math> variable)</b>			
$C_{\text{HCl}}$ (M)	$C_{\text{KCl}}$ (M)	$I$ (M)	$\log k'_{20}$ (M)
0.05	0.00	0.054	0.30
0.10	0.00	0.101	0.26
0.25	0.00	0.254	0.17
0.50	0.00	0.509	0.04

#### IV.4.1.3.- Tratamiento numérico

Para refinar los resultados del ajuste gráfico se ha llevado a cabo un tratamiento numérico de los datos de extracción mediante el empleo de la versión Distr del programa Letagrop [71L], basado en un método de mínimos cuadrados generalizados. Se introduce la composición del sistema con hasta cuatro componentes al programa, que busca el mejor conjunto de valores de constantes de equilibrio. Se minimiza la suma cuadrática de errores, definida como:

$$U = \sum_{N_p} (\log D_{cal} - \log D_{exp})^2 \quad (IV.14)$$

donde  $D_{exp}$  representa el coeficiente de distribución medido experimentalmente, y  $D_{cal}$  la correspondiente magnitud calculada por el programa suponiendo el conjunto de especies y constantes de equilibrio.

Para cada modelo, se calcula el valor mínimo de  $U$  ( $U_{min}$ ) y la desviación estándar media  $\sigma(\log D)$ , definida por:

$$\sigma(\log D) = \left( \frac{U}{N_p - N_k} \right)^{1/2} \quad (IV.15)$$

donde  $N_p$  es el número de puntos experimentales y  $N_k$  es el número de constantes evaluadas. El mejor modelo es aquel con el que se obtienen los menores valores de  $U$  y  $\sigma(\log D)$ .

El programa calcula los valores de las constantes de extracción ( $k$ ) así como sus desviaciones estándar  $\sigma(k)$  y considera que la constante está bien definida cuando se establece que  $\sigma(k) < 0.2k$ , transformándola a logaritmos decimales como se muestra en la ecuación siguiente:

$$\log k \pm 3\sigma(\log k) \quad (IV.16)$$

siendo:

$$\sigma(\log k) = \frac{1}{2} \log \left( \frac{k + \sigma(k)}{k - \sigma(k)} \right) \quad (\text{IV.17})$$

Si por el contrario se verifica que  $\sigma(k) > 0.2k$ ,  $k \neq 0$  y  $\sigma(k) > 0$ , el programa sólo indica el mejor valor de  $\log k$  y el valor máximo,  $\log(k + 3\sigma(k))$ . Por último, el programa rechaza las especies para las que se calcula un valor de constante igual a cero o negativo.

El programa Letagrop sólo admite datos a un valor constante de fuerza iónica. Por ello, las series a diferente fuerza iónica han sido tratadas separadamente, mientras que las series a fuerza iónica 0.50 M se han tratado de forma conjunta.

Los resultados obtenidos para cada una de las series de datos se recogen en la Tabla IV.2. Puede comprobarse que en todas las series el modelo más sencillo, el que considera la formación del complejo  $\text{CuL}_2$ , es el que proporciona los mejores valores de  $U$  y  $\sigma(\log D)$ . Hay combinaciones de dos complejos, como  $\text{CuL}_2$  y  $\text{CuL}$ ,  $\text{CuL}_2$  y  $\text{CuL}_2(\text{HL})$  o  $\text{CuL}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{L}_4$ , que conducen a valores de  $U$  y  $\sigma(\log D)$  iguales o algo mejores que los del modelo  $\text{CuL}_2$ . Sin embargo, no se justifica la inclusión de un complejo más con un resultado tan poco significativo. Además, al considerar individualmente los complejos  $\text{CuL}$ ,  $\text{CuL}_2(\text{HL})$  y  $\text{Cu}_2\text{L}_4$ , se obtienen valores de  $U$  y  $\sigma(\log D)$  elevados, indicativos de que su presencia es poco probable. La formación de complejos polinucleares claramente queda descartada ya que al considerar los complejos  $\text{Cu}_2\text{L}_4$  o  $\text{Cu}_3\text{L}_6$  se obtienen cada vez peores ajustes que con sólo el monómero.

En la Tabla IV.3 se recogen los valores de las constantes estequiométricas de extracción para  $\text{CuL}_2$ .

Finalmente, en la Figura IV.13 se comparan los datos experimentales junto con los teóricos calculados utilizando los valores de las constantes propuestas.

**Tabla IV.2:** Resultados del tratamiento numérico con el programa Letagrop-Distr de los datos de extracción de cobre de disoluciones  $(H^+, K^+)Cl^-$  0.50 M y HCl 0.05 M – 0.50 M.

Modelo de especies	$(H^+, K^+)Cl^-$ 0.50 M <sup>1</sup>		$C_{HCl} = 0.05$ M		$C_{HCl} = 0.10$ M	
	$C_{Cl^-} = 0.50$ M	$\sigma(\log D)$	$U_{min}$	$\sigma(\log D)$	$U_{min}$	$\sigma(\log D)$
<b>CuL<sub>2</sub></b>	<b>0.0459*</b>	<b>0.0339*</b>	<b>0.0059*</b>	<b>0.0290*</b>	<b>0.0226*</b>	<b>0.0284*</b>
<b>CuL</b>	4.3812	0.3310	0.7442	0.3260	2.1599	0.2777
<b>CuL<sub>2</sub>(HL)</b>	2.7428	0.2619	0.5520	0.2808	2.0072	0.2677
<b>CuL<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub></b>	7.8187	0.4412	2.3439	0.5786	8.0239	0.5353
<b>Cu<sub>2</sub>L<sub>4</sub></b>	7.5943	0.4357	0.1704	0.1560	2.5468	0.3016
<b>Cu<sub>3</sub>L<sub>6</sub></b>	21.7119	0.7368	0.4483	0.2531	7.0836	0.5030
<b>CuL<sub>2</sub>, CuL</b>	0.0459 <sup>a</sup>	0.0343	0.0059 <sup>a</sup>	0.0262	0.0226 <sup>a</sup>	0.02881
<b>CuL<sub>2</sub>, CuL<sub>2</sub>(HL)</b>	0.0313	0.0283	0.0016	0.0169	0.0216	0.0283
<b>CuL<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>L<sub>4</sub></b>	0.0403	0.0322	0.0038	0.0250	0.0192	0.0267
Modelo de especies	$C_{HCl} = 0.25$ M		$C_{HCl} = 0.50$ M			
	$U_{min}$	$\sigma(\log D)$	$U_{min}$	$\sigma(\log D)$		
<b>CuL<sub>2</sub></b>	<b>0.0030*</b>	<b>0.0173*</b>	<b>0.0055*</b>	<b>0.0261*</b>		
<b>CuL</b>	0.7589	0.2755	0.1993	0.1579		
<b>CuL<sub>2</sub>(HL)</b>	0.6812	0.2610	0.2349	0.1714		
<b>CuL<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub></b>	2.7716	0.5165	0.8853	0.3327		
<b>Cu<sub>2</sub>L<sub>4</sub></b>	1.7392	0.4170	0.7718	0.3106		
<b>Cu<sub>3</sub>L<sub>6</sub></b>	7.0698	0.8408	2.6782	0.5793		
<b>CuL<sub>2</sub>, CuL</b>	0.0030 <sup>a</sup>	0.0166	0.0047 <sup>a</sup>	0.0260		
<b>CuL<sub>2</sub>, CuL<sub>2</sub>(HL)</b>	0.0025	0.0167	0.0055 <sup>a</sup>	0.0279		
<b>CuL<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>L<sub>4</sub></b>	0.0025	0.0168	0.0055 <sup>a</sup>	0.0279		

\*Modelo propuesto.

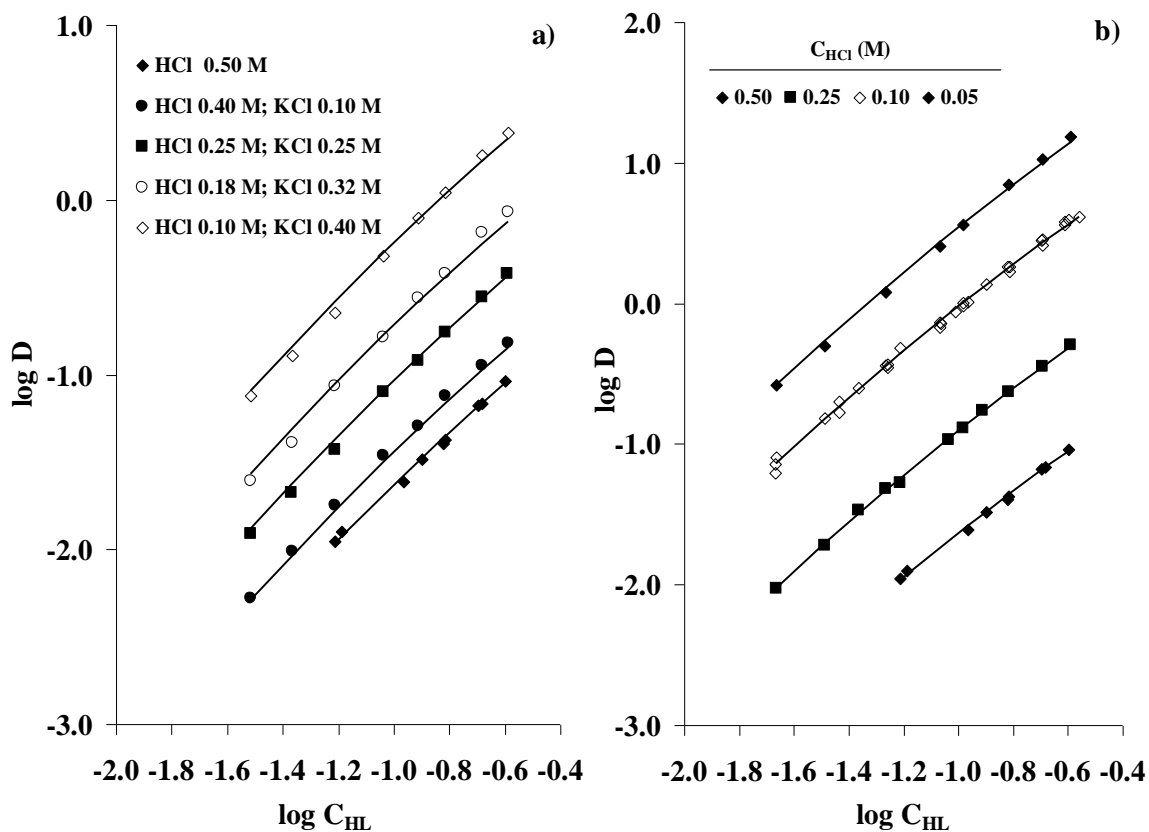
<sup>a</sup>Segunda especie rechazada.

<sup>1</sup>Análisis conjunto de las 5 series de extracción a fuerza iónica 0.5 M.



**Tabla IV.3:** Constantes condicionales de extracción de Cu(II) con LIX 84 obtenidas con el programa Letagrop-Distr.

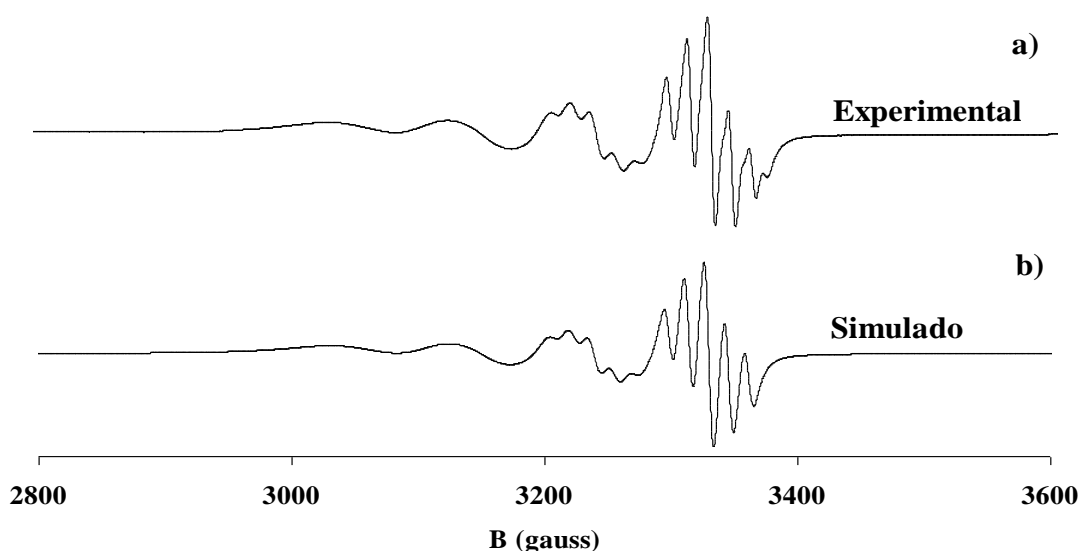
Cu(II)-HCl-KCl/LIX 84-tolueno ( $I = 0.50$ M)			
$C_{\text{HCl}}$ (M)	$C_{\text{KCl}}$ (M)	$I$ (M)	$\log k'_{20}$ (M) ( $\text{CuL}_2$ )
0.10	0.40	0.502	0.04 ± 0.02
0.18	0.32	0.500	
0.25	0.25	0.503	
0.40	0.10	0.506	
0.50	0.00	0.502	
Cu(II)-HCl/LIX 84-tolueno ( $I$ variable)			
$C_{\text{HCl}}$ (M)	$C_{\text{KCl}}$ (M)	$I$ (M)	$\log k'_{20}$ (M) ( $\text{CuL}_2$ )
0.05	0.00	0.054	0.30 ± 0.03
0.10	0.00	0.101	0.26 ± 0.02
0.25	0.00	0.252	0.17 ± 0.02
0.50	0.00	0.502	0.04 ± 0.03



**Figura 13:** Comparación de los resultados experimentales de extracción de Cu(II) con LIX 84 y las funciones teóricas obtenidas con el modelo propuesto de formación del complejo  $\text{CuL}_2$  (líneas continuas) en función de la concentración total de ligando: a) en medio  $((\text{H}^+, \text{K}^+)\text{Cl}$  0.50 M); b) en HCl de diferente concentración.

#### IV.4.1.4.- Caracterización mediante espectroscopía EPR de los extractos orgánicos de Cu-LIX 84.

La Figura IV.14 muestra el espectro de resonancia paramagnética electrónica (EPR) de un extracto de Cu(II) obtenido en la extracción de Cu(II) de HCl 0.1 M con LIX 84 en tolueno, a temperatura ambiente. Se observan cuatro bandas equiespaciadas situadas entre 3000 y 3400 gauss, aumentando la anchura de las mismas al disminuir el valor del campo magnético. Las dos bandas situadas entre 3185 y 3400 gauss están desdobladas en bandas más estrechas.



**Figura IV.14:** a) Espectro EPR de la fase orgánica resultante de la extracción de Cu(II) con LIX 84 a temperatura ambiente.  $C_{Cu} = 0.80$  mM; b) Espectro EPR simulado para una geometría cuadrado plana.

Teniendo en cuenta las reglas de selección y que el Cu(II) presenta un momento de espín  $S = 1/2$ , sólo es posible una transición  $-1/2 \rightarrow 1/2$  para el electrón. A temperatura ambiente la agitación térmica impide distinguir entre componentes espaciales, por lo que en el espectro EPR se observaría una única señal (espectro isotrópico) si se considera la presencia de un solo complejo de Cu(II).

A pesar de que en el espectro de la Figura IV.13 se observan 4 bandas anchas, éstas no pueden ser asignadas a cuatro complejos distintos, ya que el hecho de que estén equiespaciadas indica que corresponden a la estructura hiperfina debida al acoplamiento espín electrónico-espín nuclear. Teniendo en cuenta que el número de niveles

resultantes de un acoplamiento de este tipo es  $2I+1$  y que el espín nuclear de cobre es  $I = 3/2$ , el número total de niveles es cuatro y en el espectro dan lugar a un desdoblamiento de cada banda original en cuatro bandas pequeñas equiespaciadas.

Las dos bandas situadas a campo más alto se desdoblán dando lugar a cinco bandas cada una de ellas. Dicho desdoblamiento se debe a la estructura superhiperfina originada por el acoplamiento espín electrónico de cobre-espín nuclear del átomo de nitrógeno ( $I = 1$ ), dado que el oxígeno no puede ser el causante de dicha interacción ya que presenta un momento nuclear de espín nulo. El número teórico de subniveles viene dado por la expresión  $2NI + 1$ , donde  $N$  representa el número de átomos equivalentes, por lo que las cinco bandas registradas en cada caso indican que el Cu(II) está coordinado a dos átomos de nitrógeno.

Por lo tanto, en base al espectro isotrópico registrado todo parece indicar que en los extractos orgánicos de Cu(II)-LIX 84 hay un único complejo de Cu(II), ya que sólo se observan cuatro bandas correspondientes a la estructura hiperfina de Cu(II). Además, la estructura superhiperfina indica que este ión estaría coordinado a dos átomos de nitrógeno dadores equivalentes, lo que confirmaría la estequiometría  $\text{CuL}_2$  propuesta a partir de los tratamientos gráfico y numérico de los datos de extracción.

En la Tabla IV.4 se indican los valores del tensor giromagnético isotrópico y de las constantes de acoplamiento espín electrónico-espín nuclear de cobre y nitrógeno. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los datos aportados por O'Brien et. al [81OT] al analizar mediante EPR a temperatura ambiente una disolución del formado al extraer Cu(II) con SME 529 ( $g_{iso} = 2.098$ ;  $A_{\text{Cu}} = 93 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ;  $A_{\text{N}} = 17 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ).

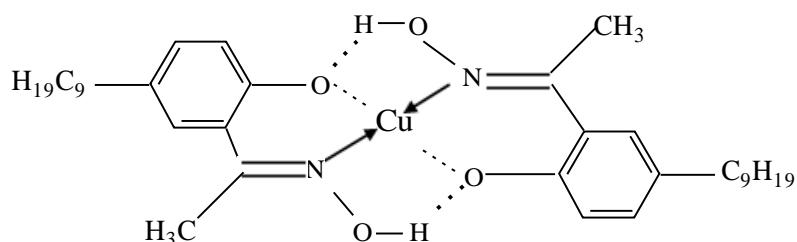
**Tabla IV.4:** Parámetros del complejo  $\text{CuL}_2$  (L: 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoximato) obtenidos en espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR).

Temperatura (K)	298
$F$ (GHz)	9.3931
$g_{iso}$	2.0985
$(A_{\text{Cu}})10^4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	86.5
$(A_{\text{N}})10^4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	15.4

En la bibliografía se encuentran resultados similares para complejos de cobre con P5100 (5-nonilsalicilaldoxima) [83MO], con orto-hidroxicetoximas [81RP, 82OT], con LIX 63 (5,8-dietil-7-hidroxidodecan-6-oxima) [83OT] y con LIX 622 (5-dodecilsalicilaldoxima) [06OE].

Por otra parte, la Figura IV.14 muestra, además del espectro obtenido experimentalmente, el espectro simulado considerando que el catión Cu(II) enlaza a dos ligandos dadores de nitrógeno equivalentes situados en una geometría plano cuadrada sin moléculas solvatantes en las posiciones apicales. Como puede verse, se obtiene una buena correspondencia entre ambos espectros.

Finalmente, y con las anteriores observaciones, se muestra en la Figura IV.15 la geometría estimada para el complejo CuL<sub>2</sub> extraído.



**Figura IV.15:** Posible estructura del complejo de cobre con 2-hidroxi-5-nonilacetofenoaoxima.

#### **IV.4.2. Modelo químico en fase acuosa: especiación de Cu(II) en disoluciones de ácido clorhídrico. Correlación de las constantes de extracción**

##### **IV.4.2.1. Modelo químico**

La extracción de cobre con LIX 84 se ha llevado a cabo utilizando disoluciones acuosas de diferente composición: por una parte disoluciones de HCl de diferente concentración (0.05 a 0.50 M) y, por otra, disoluciones conteniendo mezclas de HCl y KCl de fuerza iónica constante, 0.50 M, como se ha indicado previamente.

En este tipo de disoluciones parte del Cu(II) se halla formando los correspondientes clorocomplejos. Son numerosos los trabajos publicados enfocados a determinar la estequiometría de los complejos y los valores de las constantes de equilibrio a diferentes fuerzas iónicas. Entre ellos existen discrepancias tanto en la naturaleza de los complejos formados como en el valor de las constantes propuestas, como puede comprobarse en la recopilación y análisis realizado por Wang et al. [97WZ]. Los complejos formados entre Cu(II) y el anión cloruro son muy débiles y de ahí deriva la dificultad de poder determinarlos con precisión.

En el presente trabajo se han tenido en cuenta las especies y las constantes propuestas por Bjerrum [77BS, 87B] ya que han sido tomadas como referencia en muchos estudios. Según este autor en disoluciones acuosas conteniendo  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$  se forman los complejos  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_3^-$  y  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , siendo las constantes sucesivas a dilución infinita  $K_1^0 = 1$ ;  $K_2^0 = 0.4$ ;  $K_3^0 = 0.06$  y  $K_4^0 = 0.01$  [77BS, 87B]. Recalculando las correspondientes constantes globales de formación, las reacciones que tienen lugar son:



Las constantes de formación de complejos en los medios utilizados (HCl 0.1 – 0.5 M y (H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)Cl<sup>-</sup> I = 0.5 M) ( $\beta_i$ ) y las correspondientes a dilución infinita ( $\beta_i^0$ ) se relacionan entre sí mediante los coeficientes de actividad de las diferentes especies en disolución, según:

$$\beta_i = \beta_i^0 \frac{\gamma_{Cu^{2+}} \cdot \gamma_{Cl^-}^i}{\gamma_{CuCl_i}} \quad (IV.22)$$

Teniendo en cuenta que la fuerza iónica de las diferentes disoluciones acuosas empleadas es menor de 0.50 M, el cálculo de los coeficientes de actividad en fase acuosa se ha realizado considerando la Teoría de Interacción Específica (SIT) [80C]. De acuerdo a esta teoría el coeficiente de actividad de un ión de carga  $Z_i$  en una disolución de fuerza iónica  $I$  puede expresarse como:

$$\log \gamma_i = -Z_i^2 D(I) + \sum \varepsilon_{ik} \cdot m_k \quad (IV.23)$$

donde  $\varepsilon_{ik}$  es el llamado coeficiente de interacción entre los diferentes iones de carga opuesta,  $m$  representa la concentración molal y  $D(I)$  corresponde al término de Debye-Hückel:

$$D(I) = \frac{AI^{1/2}}{I + 1.5I^{1/2}} \quad (IV.24)$$

Se ha utilizado el valor  $0.5109 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  para el parámetro  $A$  a 298 K [79W]. Los valores de los coeficientes de interacción  $\varepsilon_{ik}$  son:  $\varepsilon(\text{Cu}^{2+}, \text{Cl}^-) = 0.08$ ;  $\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = 0.12$  y  $\varepsilon(\text{K}^+, \text{Cl}^-) = 0$  [80C]. Para el cálculo del coeficiente de actividad del ión cloruro se ha considerado despreciable su interacción con el ión  $\text{Cu}^{2+}$ , ya que la concentración de este ión no es significativa en comparación con las de  $\text{H}^+$  y  $\text{K}^+$ .

Los coeficientes de actividad de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$ , así calculados, se recogen en la Tabla IV.5. Se ha incluido también el del ión hidrógeno, ya que será necesario para el posterior estudio del equilibrio de extracción de cobre.

**Tabla IV.5:** Coeficientes de actividad de las especies en disolución acuosa.

HCl (M)	KCl (M)	I (M)	$\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$	$\gamma_{\text{H}^+}$	$\gamma_{\text{Cl}^-}$
0.054	0	0.054	0.447	0.828	0.828
0.101	0	0.101	0.370	0.798	0.798
0.252	0	0.252	0.272	0.765	0.765
0.502	0	0.502	0.217	0.767	0.767
0.101	0.401	0.502	0.217	0.767	0.686
0.175	0.325	0.500	0.217	0.767	0.700
0.252	0.251	0.503	0.217	0.767	0.715
0.405	0.101	0.506	0.216	0.766	0.746

En lo que respecta a los coeficientes de actividad de los cloro complejos de Cu(II), se ha considerado un comportamiento ideal para el complejo neutro  $\text{CuCl}_2$  y, debido a la carencia de los parámetros de interacción necesarios, el cálculo de los coeficientes de actividad de los complejos  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}_3^-$  y  $\text{CuCl}_4^{2-}$  se ha llevado a cabo con la ecuación de Davies [38D]:

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + 0.1z_i^2 I \quad (\text{IV.25})$$

Una vez calculados los coeficientes de actividad, el cálculo de las constantes de formación es inmediato a partir de la Ecuación (IV.22). Los valores de  $\beta_i$  obtenidos a diferentes fuerzas iónicas se recopilan en la Tabla IV.6, en escala molar. Teniendo en cuenta que las ecuaciones de cálculo de coeficientes de actividad están desarrolladas en escala molal, el cambio de escala se realiza según la relación existente entre las concentraciones en escala molar ( $c$ ) y molar ( $m$ ):

$$c_i = \frac{\rho m_i}{1 + \sum 10^{-3} m_s M_s} = A m_i \quad (\text{IV.26})$$

donde el sumatorio se extiende a todos los solutos presentes ( $s$ ), siendo  $\rho$  la densidad de la disolución,  $m$  la concentración molal y  $M_s$  el peso molecular del soluto.

Las densidades ( $\rho$ ) de las disoluciones se han calculado a partir de los datos de Lobo [89L] mientras que para las disoluciones orgánicas se ha considerado la densidad

del propio disolvente (0.865 g/mL), ya que la contribución del sumatorio debido a los solutos puede considerarse despreciable al tratarse de disoluciones orgánicas diluidas.

Finalmente, el coeficiente de reacciones parásitas, definido como el cociente entre la concentración total de metal en la fase acuosa y su valor libre (Ecuación (IV.5)), permite englobar el efecto de la formación de complejos de  $\text{Cu}^{2+}$  con los iones del medio en disolución acuosa.

$$\alpha_{\text{Cu}} = \frac{C_{\text{Cu},aq}}{[\text{Cu}^{2+}]_{aq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{aq} + [\text{CuCl}^+]_{aq} + [\text{CuCl}_2]_{aq} + [\text{CuCl}_3^-]_{aq} + [\text{CuCl}_4^{2-}]_{aq}}{[\text{Cu}^{2+}]_{aq}} =$$

$$= 1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4 \quad (\text{IV.27})$$

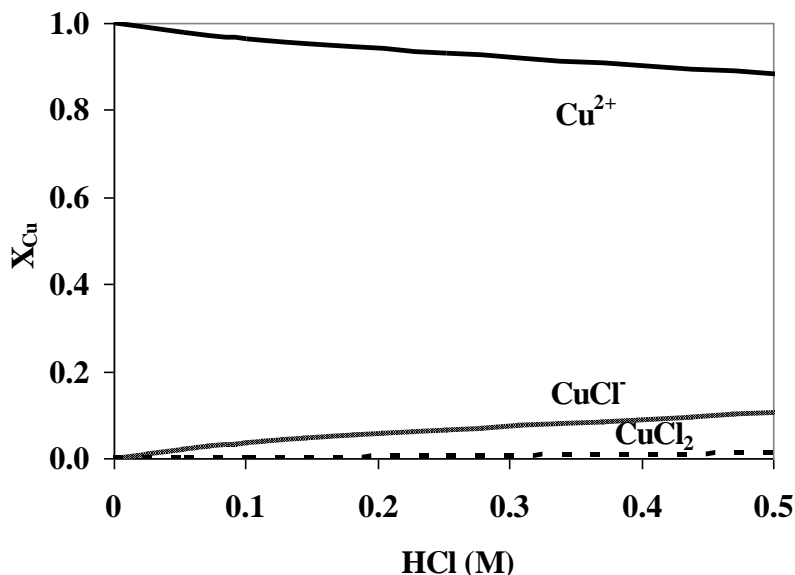
La Tabla IV.6 recoge, para las diferentes disoluciones, los valores del coeficiente de reacciones parásitas, además de los valores de las diferentes constantes de formación de complejos. Como se aprecia en esta tabla, el coeficiente de reacciones parásitas es poco significativo, como es de esperar teniendo en cuenta el bajo valor de las constantes de los complejos. No obstante, se observa que su valor aumenta con la fuerza iónica, mientras que a fuerza iónica constante (mezclas HCl-KCl) prácticamente no varía (oscila entre 1.12 y 1.13).

**Tabla IV.6:** Constantes de formación de los complejos  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{Cu}^-$  determinadas a partir de las constantes  $\beta_1^0$ ,  $\beta_2^0$ ,  $\beta_3^0$  y  $\beta_4^0$  propuestas por Bjerrum [87B] (Tabla IV.6).

I (M)	HCl (M)	KCl (M)	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\alpha$
0.054	0.054	0	0.459	0.124	7.6E-03	1.2E-04	1.025
0.101	0.101	0	0.385	0.095	5.9E-03	1.0E-04	1.040
0.252	0.252	0	0.293	0.065	4.2E-03	8.8E-05	1.078
0.502	0.502	0	0.245	0.052	3.5E-03	8.4E-05	1.137
0.502	0.101	0.401	0.220	0.042	2.6E-03	5.5E-05	1.121
0.500	0.175	0.325	0.224	0.044	2.7E-03	5.9E-05	1.124
0.503	0.252	0.251	0.229	0.046	2.9E-03	6.4E-05	1.127
0.506	0.405	0.101	0.238	0.050	3.3E-03	7.6E-05	1.133



Utilizando los valores de la Tabla IV.6 se ha construido el diagrama de distribución de Cu(II) en medio HCl en función de la fuerza iónica, recogido en la Figura IV.16. Como puede verse, el ión  $\text{Cu}^{2+}$  es la especie mayoritaria, siendo la contribución del complejo  $\text{CuCl}^+$  a fuerza iónica 0.50 M, únicamente del 11 %. El efecto del resto de complejos puede considerarse despreciable.



**Figura IV.16:** Diagrama de distribución de cobre en medio cloruro.

Por otra parte, los valores de  $\alpha_{\text{Cu}(\text{Cl}^-)}$  recopilados en la Tabla IV.6 se han utilizado para determinar las constantes estequiométricas de extracción, cuyo cálculo es inmediato a partir de las correspondientes constantes condicionales recogidas en la Tabla IV.3, según la Ecuación (IV.7). En la Tabla IV.7 se indican las constantes de extracción estequiométricas para cada una de las disoluciones acuosas empleadas.

**Tabla IV.7:** Constantes estequiométricas de extracción de Cu(II) con LIX 84 en los sistemas Cu(II)-HCl-KCl/LIX 84-tolueno y Cu(II)-HCl /LIX 84-tolueno.

<i>I</i> (M)	HCl (M)	KCl (M)	log $k_{20}$ (CuL <sub>2</sub> )
0.054	0.054	0	0.31 ± 0.03
0.101	0.101	0	0.28 ± 0.02
0.252	0.252	0	0.20 ± 0.02
0.502	0.502	0	
0.502	0.101	0.401	
0.500	0.175	0.325	0.10 ± 0.03
0.503	0.252	0.251	
0.506	0.405	0.101	

#### IV.4.2.2. Correlación de las constantes de extracción

Una vez obtenidas las constantes de extracción a diferentes fuerzas iónicas debe evaluarse si existe una correcta correlación entre ellas en función de la fuerza iónica y así poder proponer la constante a dilución infinita.

Tal como se ha deducido del tratamiento de los datos de distribución, la extracción de Cu(II) tiene lugar mediante la reacción:



cuya constante de extracción a dilución infinita será:

$$K_{20}^0 = \frac{\{CuL_2\}_{org} \{H^+\}^2}{\{Cu^{2+}\} \{HL\}_{org}^2} \quad (IV.29)$$

donde {} representa la actividad de cada una de las especies en disolución.

Considerando un comportamiento ideal de la fase orgánica, puede establecerse la siguiente relación entre la constante a dilución infinita ( $K_{20}^0$ ), y la estequiométrica ( $k_{20}$ ):

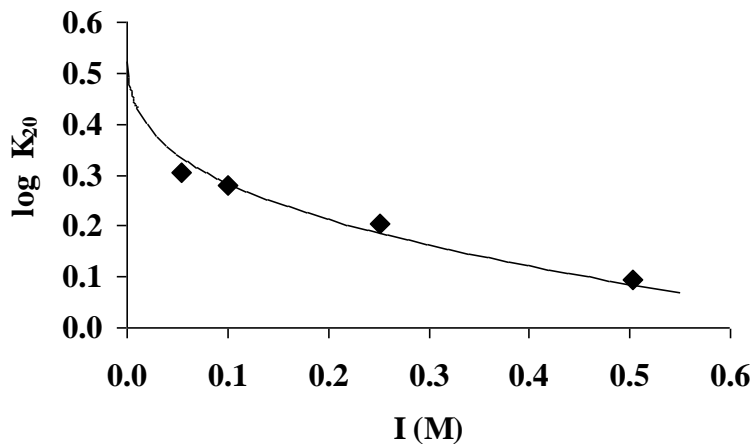
$$k_{20} = K_{20}^0 \frac{\left(\gamma_{Cu^{2+}}\right)}{\left(\gamma_{H^+}\right)^2} \quad (IV.30)$$

La correlación de las constantes consiste en obtener la función teórica de la constante de extracción  $k_{20}$  calculada mediante la Ecuación (IV.29) considerando  $K_{20}^0$  como parámetro de ajuste y empleando los coeficientes de actividad involucrados en la Ecuación (IV.30), ya calculados mediante la teoría SIT (Tabla IV.5).

Haciendo uso de la Ecuación (IV.30) se ha obtenido la función teórica  $\log k_{20} = f(I)$  y se ha comparado con los datos experimentales utilizando la opción Solver de la hoja de Excel. Esta aplicación busca el parámetro  $\log K_{20}^0$  que minimiza la suma cuadrática de errores definida como:

$$U = \sum (\log k_{20,cal} - \log k_{20,exp})^2 \quad (IV.31)$$

En la Figura IV.17 se muestra la variación de las constantes de extracción experimentales con la fuerza iónica y se compara con el modelo teórico de mejor ajuste. Se puede apreciar que hay una correlación aceptable de las constantes de extracción con la fuerza iónica. El valor de la constante a dilución infinita obtenido es  $\log k_{20} = 0.52 \pm 0.03$ .



**Figura IV.17:** Correlación de las constantes de extracción de  $CuL_2$  (Tabla IV.7) con la fuerza iónica. El trazo continuo corresponde al modelo teórico considerando la Teoría SIT.

## IV.5. CONCLUSIONES

La extracción de cobre con LIX 860N-I y Acorga P5100, extractantes basados en 5-nonilsalicilaldoxima, es similar, aunque más eficaz que con LIX 84, que posee 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima como componente activo.

La presencia de nonilfenol en los extractantes, con objeto de mejorar la separación de fases y facilitar la reextracción del ión metálico de la fase orgánica, tiene un efecto negativo en la efectividad de la extracción de cobre, si bien sólo es significativo a concentraciones altas de nonilfenol, ya que para una relación  $m_{NP}/m_{HR}$  igual a 1 la extracción disminuye en tan solo un 1 %.

Por otra parte, se ha observado un efecto sinérgico al emplear disoluciones mezcla de LIX 84 (HL: 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima) y LIX 860N-I (HR: 5-nonilsalicilaldoxima) para extraer Cu(II). El grado de sinergismo depende de la concentración de los ligandos, habiéndose determinado que la relación de concentraciones  $C_{HL}/C_{HR}$  óptima para alcanzar el máximo sinergismo varía entre 2 y 4.

La pequeña cantidad de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (HL) presente en LIX 860N-I, responsable del efecto sinérgico observado, así como el alto contenido de nonilfenol presente en Acorga P5100, que conlleva una pequeña disminución en el porcentaje de cobre extraído, explican el hecho de que estos extractantes presenten la misma capacidad de extracción de cobre, a pesar de que la pureza de Acorga P5100 es algo mayor.

Por otra parte, la extracción de cobre con LIX 84, SME 529 y con el compuesto purificado HNAPO es similar en los tres casos, evidenciándose la coincidencia de la función  $\log D = f(\log [HL])$ , que ajusta a una recta de pendiente 2 en lugar de a 1.6 como se obtiene al representar la variación del coeficiente de distribución con la concentración total de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. Al igual que en el caso de LIX 860N-I, la adición de nonilfenol conlleva la disminución de la cantidad de cobre extraído debido a la disminución de la concentración libre de 2-hidroxi-5-

nonilacetofenonaoxima, pero esta disminución de la extracción no es significativa hasta alcanzar una relación  $m_{NP}/m_{HL}$  igual a 2.0.

La extracción de Cu(II) de disoluciones de HCl y disoluciones  $(H^+,K^+)Cl^-$  con 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima se puede explicar a través de la formación del quelato  $CuL_2$  en fase orgánica. El análisis por espectroscopía EPR de los extractos orgánicos ha confirmado la formación de un único complejo con dos ligandos equivalentes en una configuración planocuadrada.

Finalmente, mediante tratamientos gráficos y numéricos se han obtenido los valores de las constantes de extracción en las diferentes disoluciones de HCl y  $(H^+,K^+)Cl^-$ , que han sido correlacionadas satisfactoriamente con la fuerza iónica utilizando la teoría SIT para el cálculo de los coeficientes de actividad en disolución acuosa.

#### IV.6. REFERENCIAS

- 38D C.W. Davies, *J. Chem. Soc.*, 2093 (1938).
- 71L D.H. Liem, *Acta Chem. Scand.*, 25(5), 1521 (1971).
- 77BS J. Bjerrum and L. H. Skibsted, *Acta Chem. Scand. A*, 31(8), 673 (1977).
- 79W M. Whitfield, "Activity Coefficients in Electrolyte Solutions", R.M. Pytkowicz Ed., Vol. 2. Chapter 3, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, (1979).
- 80C L. Ciavatta, *Ann. Chim.*, 70, 551 (1980).
- 81OT P. O'Brien and J.R. Thornback, *Inorg. Chim. Acta*, 64, L35 (1981).
- 81RP I. Rani, K.B. Pandeya and R.P. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43(11), 2743 (1981).
- 82OT P. O'Brien and J.R. Thornback, *Hydrometallurgy*, 8(4), 331 (1982).
- 83MO B. McCudden, P. O'Brien and J.R. Thornback, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 9, 2043 (1983).
- 83MT Y. Miyake, Y. Takenoshita and M. Teramoto, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 16(3), 203 (1983).
- 83OT P. O'Brien, J.R. Thornback and J. Szymanovsky, *J. Coord. Chem.*, 13(1), 11 (1983).
- 84IT K. Inoue and H. Tsunomachi, *Hydrometallurgy*, 13(1), 73 (1984).
- 86MI Y. Miyake, Y. Imanishi, Y. Katayama, T. Hamatani and M. Teramoto, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 19(2), 117 (1986).
- 87B J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand. A*, 41, 328 (1987).
- 87KO G.A. Kordosky, S.M. Olafson, R.G. Lewis and V.L. Deffner, *Sep. Sci. Technol.*, 22(2-3), 215(1987).
- 88FM W. Furst, S. Hachimi and H. Renon, *J. Solution Chem.*, 17(10), 953 (1988).
- 89MS M. Majdan, R.P. Sperline, W.G. Gu, W.H. Yu and H. Freiser, *Solvent Extr. Ion Exh.*, 7(6), 987 (1989).
- 89L V.M.M. Lobo, *Handbook of electrolyte solutions*, Part A, Elsevier, Amsterdam, 1989.

- 90YA K. Yoshizuka, H. Arita, Y. Baba and K. Inoue, *Hydrometallurgy*, 23(2-3), 247 (1990).
- 90RR J.H. Russell and R. L. Rickel, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 8 (6), 855 (1990).
- 90T(a) M. Tanaka, *Hydrometallurgy*, 24(3), 317 (1990).
- 90T(b) M. Tanaka, *Mater. Trans.*, 31(5), 409 (1990).
- 96AD A.I. Ali, J. A. Daoud and H. F. Aly, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 67(2), 137 (1996).
- 97AC M. Amores, A.G. Coedo and F.J. Alguacil, *Hydrometallurgy*, 47(1), 99(1997).
- 97WZ M. Wang, Y. Zhang and M. Muhammed, *Hydrometallurgy*, 45(1-2), 53 (1997).
- 98A F.J. Alguacil, *Rev. Metal*, 34, 381, (1998).
- 98KB G. Kyuchoukov, M.B. Bogacki and J. Szymanowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(10), 4084 (1998).
- 00HW S. B. Hu and J. M. Wiencek, *Sep. Sci. Technol.*, 35(4), 469 (2000).
- 00RD K. S. Rao, N. B. Devi and B. R. Reddy, *Hydrometallurgy*, 57(3), 269 (2000).
- 01NR C.M. Navarro and M. C. Ruiz, *Rev. Metal.*, 37, 483 (2001)
- 02AK A. Arawal, S. Kumari, M.K. Manoj, B.D. Pandey, V. Kumar, D. Bagchi and Premchand, *International Symposium on solvent-extraction*, 26-27, (2002).
- 04RP B.R. Reddy and D. N. Priya, *Anal. Sci.*, 20(12), 1737 (2004).
- 04SA S.K. Sahu, A. Agrawal, B. D. Pandey and V. Kumar, *Miner. Eng.*, 17(7-8), 949 (2004).
- 05LL Z. Lazarova and M. Lazarova, *Solvent. Extr. Ion Exch.*, 23(5), 695, (2005).
- 05RP B.R. Reddy and D. N. Priya, *Sep. Purif. Technol.*, 45(2), 163 (2005).
- 06OE A. Ocio and M.P. Elizalde, *Solvent. Extr. Ion Exch.*, 24(6), 861 (2006).
- 07LL Z. Lazarova and M. Lazarova, *Solvent. Extr. Ion Exch.*, 25(5), 619 (2007).
- 07RP B.R. Reddy, K. H. Park and D. Mohapatra, *Hydrometallurgy*, 87(1-2), 51 (2007).

- 07SP K. Sarangi, P.K. Parhi, E. Padhau, A.K. Palu, K. C. Nathsarma and K. H. Park, *Sep. Purif. Technol.*, 53(1), 44 (2007).
- 08AM A. Agrawal, M. K. Manoj, S. Kumari, D. Bagchi, V. Kumar and B.D. Pandey, *Miner. Eng.*, 21(15), 1126 (2008).
- 09OE A. Ocio and M. P. Elizalde, *Fluid Phase Equilib.*, 284(2), 144 (2009).
- 09PP S. Panigrahi, P.K. Parhi, K. Sarangi and K.C. Nathsarma, *Sep. Purif. Technol.*, 70(1), 58 (2009).
- 10AF S. Agarwal, A. E. Ferreira, S.M.C. Santos, M.T.A. Reis, M.C.R. Carvalho, *Int. J. Miner. Process.*, 97(1-4), 85 (2010).
- 10SI V. Stefanova, P. Iliev, W. Mroz and B. Stefanov, *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy*, 45, 1, 99 (2010).
- 12AR S. Agarwal, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, M.J. Neiva Correira and J.M.R. Carvalho, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 30(5), 536 (2012).
- 12PM Z. Pouramini and A. Moradi, *Res. Chem. Intermed*, 38(9), 2401 (2012).
- 13BN G. Barik, K. C. Nathsarma and E.K. Sarangi, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 31(2), 198 (2013).
- 13GP L. Gotfryd and G. Pietek, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 49(1), 133 (2013).
- 13JD J. Lu and D. Dreisinger, *Hydrometallurgy*, 137, 13 (2013).
- 14KG M. Kumar, D. Gupta, P. Kumar, V. Kumar, J. Jeong and J. Lee, *Sep. Purif. Technol.*, 122, 119 (2014).

<http://www.mining-solutions.basf.com> (Redbook Mining Solutions; accessed 10/09/2015)





Las conclusiones del presente trabajo se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Los componentes activos 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima dan lugar a un pico de reducción en voltamperometría diferencial de impulsos (DPV) en el electrodo de mercurio en medio hidroalcohólico (pH = 2.0, 40 % metanol y KCl 0.1 M) próximo a -0.8 V, mientras que el pico de reducción de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima aparece a potenciales más negativos, a -0.95 V. Por otra parte, la oxidación de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima en un electrodo de platino da lugar a un pico a 0.93 V (pH = 0.5, HCl 0.3 M y 40 % metanol). En base a la optimización de estos picos se han desarrollado métodos DPV sencillos y rápidos que han permitido determinar la concentración de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima en extractantes industriales basados en estos componentes activos. Se ha evidenciado que algunos lotes de extractantes cuyo componente activo es 5-nonilsalicilaldoxima, contienen pequeñas cantidades de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. Los porcentajes en peso de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-nonilacetofenonaoxima y 5-decilacetofenonaoxima determinados se muestran en la Tabla C.1.

2. Mediante GC-MS se ha determinado la composición de los extractantes SME 529 y LIX 84, indicada en la Tabla C.2, evidenciando junto al componente activo 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima la presencia de una gran cantidad de disolvente hidrocarbonado constituido por parafinas y naftenos y de una cantidad significativa de nonilfenol. Además, se ha determinado que el componente activo de SME 529 y LIX 84 está formado por mezclas de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y 2-hidroxi-5-decilacetofenonaoxima, siendo mayoritaria la oxima con 9 carbonos en el sustituyente alquílico. Los análisis adicionales mediante GC-MS de una muestra comercial de nonilfenol (tNP, Acros), cuya composición se recoge en la Tabla C.3, y de ShellSol D70 (Shell) han sido muy útiles para la identificación de los componentes de los extractantes. Se ha evidenciado que tanto la mezcla comercial tNP (Acros) como

el nonilfenol presente en los extractantes contienen mezclas de alquilfenoles, siendo 4-nonilfenol el alquilfenol mayoritario.

3. En base a los espectros de masas y cromatogramas reconstruidos de iones obtenidos para muestras de SME 529 y LIX 84, se ha concluido que los extractantes comerciales contienen al menos 17 isómeros mayoritarios de 4-NP y un isómero minoritario que eluye en la zona *orto*. Del mismo modo se ha determinado la existencia de al menos 17 isómeros mayoritarios de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima. En la Tabla C.4 se indica la posible estructura de la cadena alquílica de estos isómeros en base a la sustitución del carbono  $\alpha$ . Los isómeros de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima y de 4-NP presentan los mismos tipos de fragmentación, lo que indica que presentan cadenas alquílicas similares. Se ha establecido así la posible correspondencia de la cadena alquílica de algunos isómeros del componente activo (Grupos 2-6) con los isómeros de 4-NP.

4. Se ha aislado 2-hidroxi-5-alquilacetofenonaoxima a partir del extractante industrial SME 529. Los análisis GC-MS, GC-FID, TLC, análisis elemental, FTIR,  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN y espectrometría de masas por inyección directa realizados al compuesto obtenido (HNAPO) evidencian que se ha eliminado el diluyente y la práctica totalidad del nonilfenol presente en el extractante industrial. Mediante GC-FID se ha determinado que el porcentaje en peso de nonilfenol en el compuesto purificado es de 1.2 %, lo que indica que el compuesto purificado contiene 98.8 % de 2-hidroxi-5-alquilacetofenonaoxima.

5. Se han desarrollado y validado métodos cuantitativos de análisis GC-MS y GC-FID para determinar la concentración de 2-hidroxi-5-alquilacetofenonaoxima (mayoritariamente 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima) y nonilfenol (mayoritariamente 4-NP) en muestras de extractantes comerciales. Se han utilizado como estándares el compuesto purificado (HNAPO, 98.8 % de 2-hidroxi-5-alquilacetofenonaoxima) y el reactivo comercial tNP. En las Tablas C.5 y C.6 se muestra el porcentaje en peso determinado para cada compuesto en muestras de SME 529, LIX 84, LIX 84-I y LIX 84-IC, pudiéndose comprobar

que se obtienen resultados comparables con los tres métodos de calibración propuestos. Los métodos desarrollados han sido también útiles para determinar nonilfenol en muestras de extractantes basados en 5-nonilsalicilaldoxima, como LIX 860N-I, LIX 860N-IC y Acorga 5100.

6. Mediante osmometría de presión de vapor se ha evidenciado la formación de agregados de los componentes activos 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, 5-dodecilsalicilaldoxima y 5-nonilsalicilaldoxima y de los modificadores 4-nonilfenol, isotridecanol-N y 1-tridecanol en tolueno y *n*-heptano a 301 K. El aumento de la temperatura a 308 K conlleva una disminución de la agregación en tolueno de 1-tridecanol y 5-dodecilsalicilaldoxima, llegando este último compuesto a no experimentar reacciones de agregación. Se ha determinado que los componentes activos y los modificadores indicados forman aductos 1:1 en tolueno a 301 K. Las correspondientes constantes de agregación e interacción se recopilan en las Tablas C.7, C.8 y C.9. Los modelos de agregación e interacción propuestos han sido validados al lograr explicar la respuesta osmométrica experimental de los extractantes SME 529, LIX 622N y LIX 622.

7. Se ha evidenciado que la presencia de nonilfenol en los extractantes basados en  $\beta$ -hidroxioximas tiene un efecto negativo en la efectividad de la extracción de Cu(II), si bien sólo es significativo a concentraciones altas de nonilfenol. Para una relación en masa de nonilfenol y 5-nonilsalicilaldoxima (HR) igual a 1 la extracción disminuye en tan sólo 1% aproximadamente, observándose una desviación de más del 12 % para una relación de nonilfenol y 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima igual a 2. Por el contrario, las mezclas de 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima (HL) y 5-nonilsalicilaldoxima (HR) producen un efecto sinérgico en la extracción de Cu(II), alcanzando máximos coeficientes sinérgicos para una relación de concentraciones  $C_{HL}/C_{HR}$  próxima a 3.

8. El extractante LIX 84 ha demostrado ser apropiado para extraer Cu(II) de disoluciones de HCl y de disoluciones mezclas HCl-KCl. El estudio de extracción llevado a cabo en función de la acidez, concentraciones de metal y extractante y fuerza iónica ha permitido concluir que la extracción tiene lugar

por la formación en fase orgánica del quelato  $\text{CuL}_2$ , siendo HL 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima, habiéndose determinado las constantes de extracción. Mediante el cálculo de los coeficientes de actividad de los iones en disolución acuosa determinados para cada uno de los medios utilizando la teoría de interacción específica (SIT), se han calculado las constantes de extracción estequiométricas, recogidas en la Tabla C.10. Finalmente, y haciendo uso de la teoría SIT, se han correlacionado las constantes de extracción de  $\text{Cu}^{2+}$  en medio HCl a diferentes concentraciones con la fuerza iónica calculando además la constante de extracción a dilución infinita ( $\log K_{20}^0 = 0.52 \pm 0.03$ ).

9. Los extractantes basados en  $\beta$ -hidroxioxima, LIX 84 y LIX 860-I, así como el extractante de tipo alquilarilsulfonamida LIX 34, son eficaces para extraer Pd(II) de disoluciones de  $\text{HNO}_3$ . Los estudios de extracción de Pd(II) en función de las variables químicas en los tres sistemas han permitido proponer la formación en fase orgánica de los quelatos del tipo  $\text{PdL}_2$  en el caso de LIX 84 (HL = 2-hidroxi-5-nonilacetofenonaoxima) y LIX 860 (HL = 5-dodecilsalicilaldoxima), mientras que con LIX 34 (HL = 4-alquilaril-N-8-quinolinilbencenosulfonamida) se extraen los complejos  $\text{PdL}_2$  y  $\text{Pd}(\text{NO}_3)\text{L}$ . Los valores de las constantes de extracción de Pd(II) con los tres extractantes se resumen en las Tablas C.11 y C.12.

10. Se ha logrado extraer selectiva y cuantitativamente Pd(II) de residuos de catalizadores agotados de vehículos fuera de uso (VFU). Una vez lixiviado el residuo con HCl/ $\text{HNO}_3$ , el paladio puede ser extraído con LIX 84, LIX 34, Cyanex 471 y Cyanex 301. LIX 84 ha demostrado ser el extractante más eficaz para tratar lixiviados muy ácidos. Los extractantes Aliquat 336, LIX 860-I y TBP extraen platino además de paladio y en el caso de Aliquat 336 se extrae también hierro. Finalmente, el estudio realizado ha permitido plantear un posible proceso de tratamiento de los residuos ya lixiviados. En primer lugar se propone la extracción selectiva de Pd(II) con LIX 84, seguida de la de Pt(IV) con LIX 860-I y, finalmente, podría procederse con la extracción de Fe(III) con Aliquat 336.





