

Departamento de Química Fundamental



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**SALES DE TIOURONIO CON SUBUNIDADES
FENÓLICAS COMO AGENTES DE EXTRACCIÓN
EN HIDROMETALURGIA**

*PHENOLIC THIOURONIUM SALTS AS EXTRACTING AGENTS IN
HYDROMETALLURGY.*

JORGE LADO SANJURJO

Julio 2013

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, Rúa da Fraga nº 10, 15071, A Coruña



D. David Esteban Gómez y D. Carlos Platas Iglesias, Profesores Titulares de Universidad, del Área de Química Inorgánica en la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN:

Que el trabajo descrito en la presente memoria, titulado **“Sales de Tiouronio con Subunidades Fenólicas como Agentes de Extracción en Hidrometalurgia”**, fue realizado bajo su dirección por D. Jorge Lado Sanjurjo y, una vez finalizado, autorizan su presentación como Trabajo de Fin de Grado encuadrado dentro del Grado Oficial en Química de la Universidade da Coruña.

Y para que así conste, expiden y firman la presente certificación en

A Coruña a 18 de julio de 2013.

Dr. David Esteban Gómez

Dr. Carlos Platas Iglesias

Memoria presentada en la Facultad de Ciencias por D. Jorge Lado Sanjurjo y dirigidas por el Dr. David Esteban Gómez y por el Dr. Carlos Platas Iglesias para la obtención del título en Grado en Química por la Universidade da Coruña

Julio, 2013

Agradecimientos

Al fin, tras cuatro años de intenso trabajo y sacrificio, hoy escribo este trabajo, que es la culminación de toda una vida superando desafíos cada vez más complejos. El que tenga el privilegio de poder leer este “trabajillo”, ha de saber que me ha costado demasiado trabajo llegar hasta aquí como para escribir solo cuatro líneas en mis agradecimientos, así que me perdone por ponerme un poco cursi en este momento.

En primer lugar, agradecer al Dr. David Esteban haber tenido la inconmensurable paciencia de soportar a alguien como yo, que siendo mi primer trabajo serio ha tenido que lidiar con mi inexperiencia. Tengo plena confianza en que la “paliza” que estos seis meses nos hemos dado para llevar esta obra a buen flote sea la primera piedra para convertirme en el científico que anhelo ser.

En segundo lugar, agradecer a mi padrino de promoción, Jotas (Dr. Jesús José Fernández), el mayor honor que me ha dado alguien, y es el de conocerle. Su sencillez y alegría para dar clase solo puede equipararse con sus conocimientos en todos los ámbitos de la vida. Ha sido la razón de que haya elegido la Química Inorgánica como forma de vida, y ojalá pueda alcanzar solo la decima parte del éxito que atesora, porque ya sería un éxito inconmensurable.

En tercer lugar, y terminando con los profesores, agradecer a todos los profesores del departamento de Química Fundamental, tanto de Orgánica como de Inorgánica, por haberme descubierto un mundo sorprendente, donde todo está conectado, y del que es imposible desengancharse una vez que te enamoras de él. Mención especial a mi tutor del PAT, el Dr. Carlos Jiménez, por enseñarme los secretos para moverme por la universidad, culminando su gran labor en Química Orgánica Avanzada; y a mi madrina de promoción, la Dra. Margarita López, por ser la profesora que nos asentó las bases de cómo trabajar en un laboratorio.

Respecto a mis compañeros de laboratorio, agradecer a los doctores Martín Regueiro y Adrián Roca por aportar el toque de humor que todo grupo de grandes personas necesita; al doctorando Israel Carreira por aportarme su experiencia en el mundo de las extracciones y por supuesto ser un gran apoyo dentro del laboratorio; a las chicas del grupo, Claudia Aguirre y la doctora Leticia Naya, por agradar las tardes en la sala

de ordenadores; y a Juanma, Oscar e Isma, en el fondo por lo mismo que todos: hacer que mi primera experiencia en un laboratorio profesional sea algo muy agradable.

Respecto a mis compañeros de promoción, sería un pecado no empezar por Olaya Domarco. Gracias a ella, aprendí que no se necesita tener ambición para tener éxito, solo hay que vivir cada instante al máximo y hacer las cosas no por un numerito sino para andar con la cabeza bien alta por la vida. Aquí y ahora, pongo la mano en el fuego a que serás la que más lejos llegue de todos, y espero seguir en tu vida mucho tiempo.

Y por supuesto, no me puedo olvidar de Carlota Paz. No te he conocido tanto como al resto, pero has sido una fortaleza este último curso para mi, donde acudir cuando lo veía todo oscuro, y he pasado grandes momentos junto a ti y espero que sigamos en contacto durante muchísimo tiempo.

De la misma manera, agradecer a Jennifer Brandón y a Kate Cobos las largas horas de alegría que dais a todos los que os conocen, y que espero que nunca terminen aunque nuestros caminos se bifurquen.

Por supuesto, no puedo describir con tantas palabras a todos mis compañeros, aunque bien lo merecen, así que me ceñiré a mencionar a Silvia, Las Lauras, Martin Rubio y Moreno, Sandra, Guille, Rosa y todos los que me habéis acompañado en esta breve pero intensa etapa.

En el plano de mi círculo más privado, agradecer a Pazos, Jesús, Borja, Vanessa y Alba. Sois mi primera pandilla, y con vosotros he pasado experiencias que con nadie más podría haber vivido, y confío perfectamente en que nunca nos separaremos.

Por último, no puedo olvidarme de mi familia, tanto de la de sangre como de la del Eirís. Gracias a mis padres, a mi hermana, a mis tios y primos por aguantarme y dar siempre la cara por mi. Gracias también a mis compañeros y a los profesores de Eirís por haber convertido a un enfermo de TDAH con serios problemas de autocontrol en un hombre hecho y derecho. Tengo ante todos vosotros la responsabilidad de que este trabajo sea la primera piedra en la que honrar el nombre de la mejor institución educativa de España, e incrementar susodicha reputación.

Pero por encima de todas las personas de la tierra, hay dos que es obligatorio destacar. Una es la profesora Nelly Valera, la persona que me enseñó a ser curioso y a pelear por conseguir lo que quería. Jamás podría haber escrito este documento si no

hubiese apostado por mí, y haberse dejado el alma para que aprendiera las cosas que no se enseñan en los libros: disciplina, buena letra e humildad ante todo.

Pero incluso ella queda en un segundo plano frente a Ovidio, mi abuelo. Este señor que hacía pocas cosas. Solo me iba a buscar al colegio, lloviera o hiciera 35°C. Solo me dio mi primera mascota, Linda, la cual por supuesto siempre tendrá un trozo de mi corazón. Solo se gastó un dineral para que yo pudiese tener una piscina propia. Solo me daba cada mes unos 20 euritos para comprar lo que quisiese. Solo hacía estas pequeñas cosas. Y sin embargo, es la primera persona a la que le quiero dedicar por completo este trabajo. Una hija de puta (mil perdones por el lenguaje soez) llamada Alzheimer me lo arrancó de las manos, y además en San Valentín, solo a 6 meses de poder ver con su cuerpo a su nieto hacerse alguien de provecho. Sin embargo, sé que donde quiera que esté, él siempre estará orgulloso de mí. A él ya no lo puedo ayudar, pero si algún día llego a contribuir de algún modo a que la vida de todas las personas de la Tierra avance a mejor, él será mi inspiración para lograrlo.

Solo me queda agradecer a la Universidade da Coruña la oportunidad de poder haberme formado con vosotros, que siempre recordaré donde comencé y que honrare vuestro buen nombre.

Y al miembro del tribunal que le toque leer este trabajo: como se que es una bastante agotadora, me gustaría romper la emoción de estos agradecimientos y amenizarle su labor con un chiste:

¿ Porque el oso se disolvió al bañarse en la piscina? Porque es polar

Un cordial saludo;

Jorge Lado Sanjurjo

ABREVIATURAS

ar: aromáticos

Et₂O: éter dietílico

1,4-diO: 1,4-dioxano

DMSO-*d*₆: dimetilsulfóxido deuterado

ICP-MS: Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

HMBC: “*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*”

HSQC: “*Heteronuclear Single Quantum Correlation*”

IR: Infrarrojo

BPI: Intensidad de pico base

FAB: Bombardeo atómico rápido

ESI: Ionización por electrospray

MeOH: metanol

EtOH: etanol

I. Resumen	1
II. Introducción	3
II.1. El cobre	3
II.2. Introducción a la Química de coordinación y su aplicación al cobre	5
II.3. Metalurgia	8
II.3.1. La metalurgia extractiva.....	8
II.3.2. Pirometalurgia	8
II.3.3. Hidrometalurgia.....	11
II.3.4. Extracción de cobre (II) a partir de menas de óxido	15
II.3.5. Beneficios de la hidrometalurgia en el proceso de recuperación de cobre (II).....	17
II.4. Agentes de extracción fenólicos con grupos oxima	18
II.4.1. Efecto de los grupos sustituyentes en el receptor sobre la capacidad extractiva.....	21
III. Objetivos y planteamiento	22
IV. Parte experimental	24
IV.1. Reactivos y disolventes empleados	24
IV.1.1. Disolventes	24
IV.1.2. Reactivos de síntesis.....	24
IV.1.3. Reactivos de las extracciones	25
IV.2. Síntesis de los agentes de extracción L1, L2 y L3	26
IV.2.1. Cloruro de 2-((5-(terc-butil)-2-hidroxifenil)amino)-4,5-dihidro-3H-tiazol-1-io (L1)	26
IV.2.2 Cloruro de 2-((4-(cloro)-2-hidroxifenil)amino)-4,5-dihidro-3H-tiazol-1-io (L2)....	26
IV.2.3. Cloruro de 2-((2-hidroxi-4-nitrofenil)amino)-4,5-dihidro-3H-tiazol-1-io (L3).....	26
IV.2.4. Elección del agente quelatante para los estudios de extracción líquido-líquido.	27
IV.3. Síntesis de los complejos de Cu(II), Ni(II) y Co(II) derivados de L1	28
IV.4. Métodos experimentales empleados en la caracterización de los ligandos y los complejos	30
IV.4.1 Análisis elemental	30
IV.4.2 Espectroscopia de IR	30
IV.4.3 Espectrometría de Masas.....	30
IV.4.4 Espectrometría de ICP-MS.....	30
IV.4.5 Espectroscopia de UV-VIS.....	30
IV.4.6 Medidas de pH.....	30
IV.4.7 Espectroscopia de RMN.....	30
IV.5. Determinación de la estequiometria de los complejos.	31
IV.5.4. Ensayos de extracción líquido-líquido para los cationes Cu(II), Ni(II) y Co(II)	32
V. Resultados y discusión	34
V.1. Sales de tiouronio	34
V.2. Complejos de Cu(II), Ni(II) y Co(II) derivados de L1	37
V.3. Determinación de la estequiometría del complejo de Cu(II) con L1 en disolución	39
V.4. Estudios de extracción	42
V.3.1. Estudio de extracción del ion cobre(II) con L1	44
V.3.2. Estudio de extracción de los iones níquel(II) y cobalto(II) con L1	46
VI. Conclusiones	48
VII. Bibliografía	50
VIII. Apéndice	51

I. Resumen

El objetivo del presente estudio es el de analizar la posible aplicación de sales de tiouronio en la extracción selectiva de metales en procesos de hidrometalurgia. Para ello se proponen tres posibles sistemas con un esqueleto fenólico común, **Figura I.1**, en el que una de sus posiciones incorpora diferentes sustituyentes con el fin de modular su capacidad extractiva.

El diseño de sistemas quelatantes que permitan una complejación selectiva hacia un determinado metal constituye una etapa fundamental dentro del proceso de extracción, ya que la efectividad y rendimiento del proceso vienen determinados por la selectividad de los agentes empleados. Los métodos actuales de recuperación de cobre a partir de sus yacimientos implican el uso de sistemas orgánicos que permiten aislar el metal actuando como transportadores en catálisis de transferencia de fase en procesos de extracción líquido-líquido.

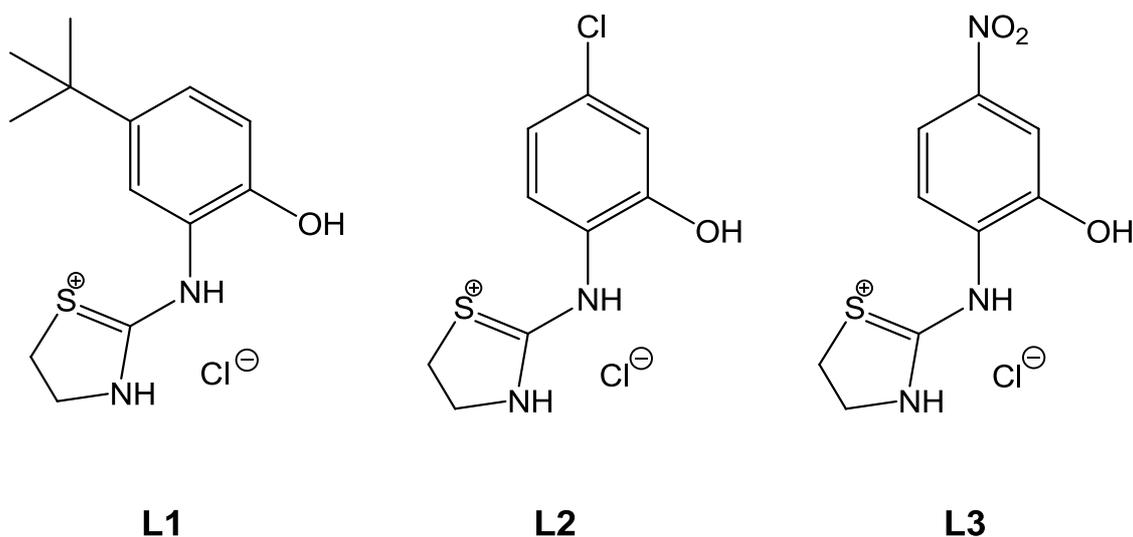


Figura I.1. Receptores fenólicos de tipo tiouronio propuestos con diferentes grupos funcionales en su estructura.

I. Summary

The aim of this study is to analyse the possible application of thiouronium salts in the selective extraction of metals in hydrometallurgical processes. For this proposed three possible systems with common phenolic skeleton, **Figure I.1**, which incorporates a different substituents positions in order to modulate their extraction capacity.

Chelating systems design that allow selective complexation to a particular metal is an essential step in the process of extraction, since the effectiveness and efficiency of the process is determined by the selectivity of the agents used. Current methods for recovery of copper from its fields involve the use of organic systems for isolating the metal conveyors acting as phase transfer catalysis in processes of liquid-liquid extraction.

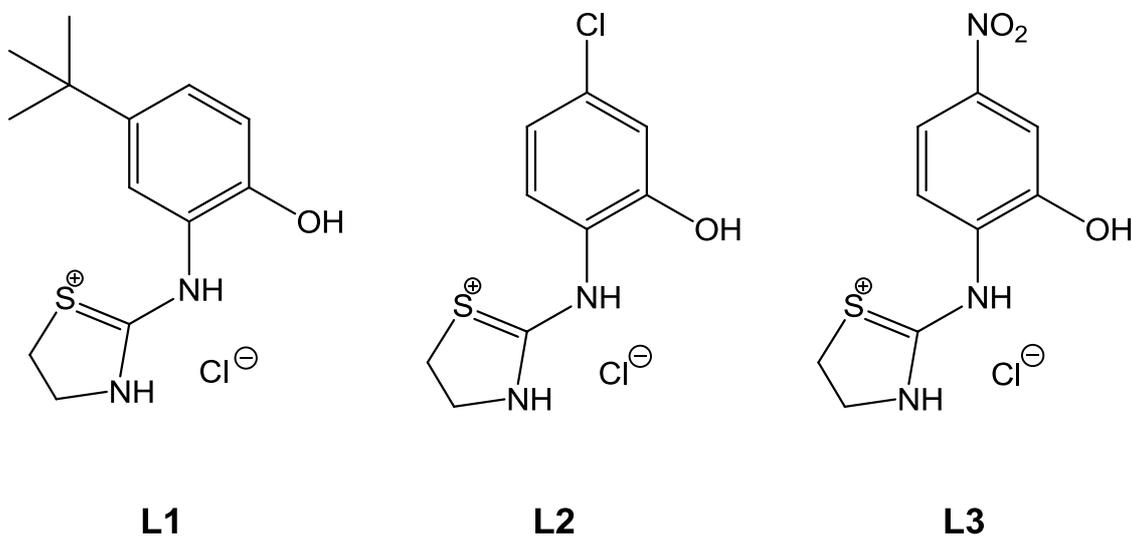


Figure I.1. Phenolic thiouronium receptors proposed with different functional groups in their structure.

II.Introducción

II.1. El cobre

El cobre es un elemento metálico de número atómico 29 que se sitúa en la tabla periódica en el grupo 11. Posee una abundancia relativa de 68 ppm en la corteza terrestre, siendo su mena principal la calcopirita, CuFeS_2 , (50%), si bien es posible también encontrarlo en la naturaleza en su forma nativa.^[1]

Se trata de un metal dúctil, maleable y resistente a la corrosión, que junto con su elevada conductividad eléctrica hacen que resulte muy atractivo para el ser humano, tanto en materiales de interés tecnológico como en aleaciones (bronce, con estaño o latón, con zinc) de mayor durabilidad o resistencia a la tracción que la que presenta el metal puro.

Se han datado objetos decorativos, monedas o de carácter ritual de hace más de 10.000 años en los que este metal o aleaciones del mismo han sido empleadas en su manufactura. El descubrimiento de los procesos metalúrgicos para la extracción del metal a partir de sus yacimientos se data en el año 6.000 A.C, tal y como sugieren los valores de concentración de este metal hallados en diferentes estratos de hielo en Groenlandia (método empleado en la estimación global de la producción de cobre a nivel mundial todavía vigente). Este método de datación-cuantificación nos permite comprobar la existencia de picos o aumentos de producción de este metal en la Edad de Bronce (300-500 A.C.), en el Imperio Romano (200- 350 D.C) o en la Dinastía China Sung (969-1127 D.C), observándose un aumento progresivo y acusado a partir de la revolución industrial hasta nuestros días (**figura II.1**).

En la edad moderna el cobre ha sido utilizado principalmente como material de aplicación tecnológica debido a su alta conductividad eléctrica, y como componente mayoritario en aleaciones ha también sido utilizado en infraestructuras como canalización mediante tuberías, instalaciones industriales, transporte o acuñación de moneda. Más recientemente algunos compuestos derivados de cobre han encontrado otras aplicaciones en campos tan diversos como el de la medicina (fungicidas) o catalizadores en síntesis orgánica.

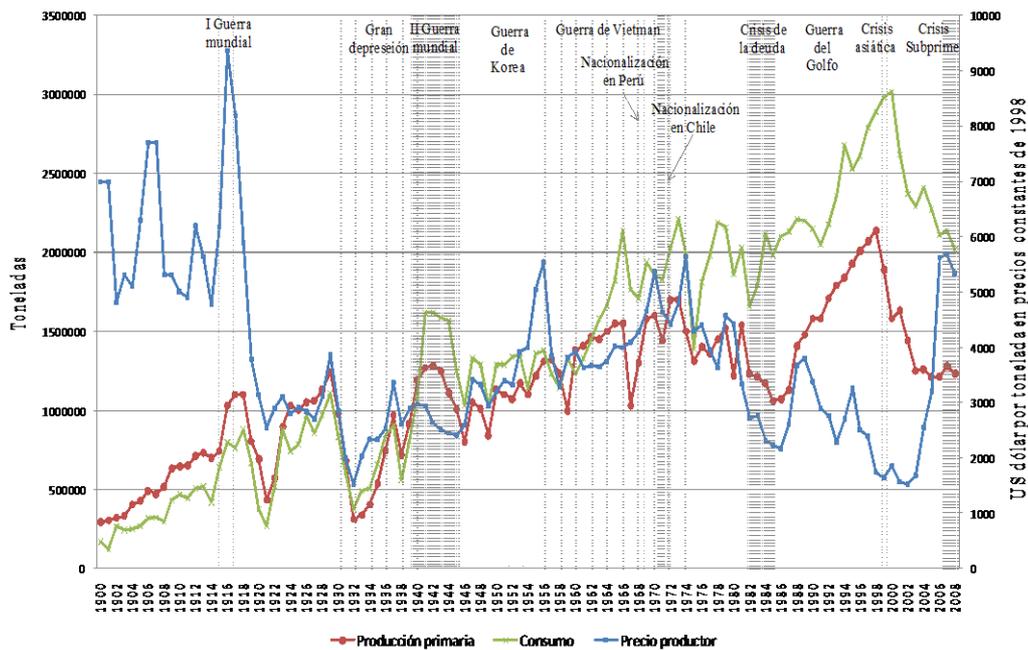


Figura II.1. Producción, precio y consumo de cobre desde 1900 hasta 2008.

En el siglo XXI, la demanda de cobre ha experimentado un crecimiento espectacular y su precio se ha incrementado significativamente, lo cual ha derivado en la aparición de actividades delictivas asociadas a la compra-venta de éste y otros metales (plomo, aluminio, aceros...). La demanda de cobre actualmente supera su producción debido al desarrollo industrial que están experimentando países como India o China, por lo que son muchos los proyectos potenciados desde diferentes naciones para poder maximizar la producción de cobre, satisfaciendo esta demanda y permitiendo estabilizar su precio en el mercado.

II.2. Introducción a la Química de coordinación y su aplicación al cobre

Por Química de la Coordinación, se entiende todos aquellos compuestos cuya composición fundamental radica en tres componentes principales:^[7]

- i. Ion central: Generalmente se trata de un catión metálico, de estado de oxidación variable, que actúa como ácido de Lewis; es decir, como aceptor de electrones.
- ii. Ligandos: Presencia de uno o varios compuestos, sean inorgánicos u orgánicos, que rodean al catión metálico y actúan como bases de Lewis; es decir, como donadores de electrones. Estos compuestos forman lo que se conoce como la **esfera de coordinación del metal**.

Los complejos metálicos fueron estudiados en primer lugar por Alfred Werner, el cual postuló con gran habilidad distintas geometrías posibles de un complejo, así como propiedades magnéticas y ópticas. Sin embargo, hubo que esperar hasta el período entre 1930 y 1960 para poder postular un modelo teórico que justificara la propiedad más llamativa de un complejo de coordinación: su color, ya que las teorías existentes en el momento no podían relacionar la configuración electrónica de un complejo con el color de los mismos.

Para comprender la configuración electrónica de un complejo de coordinación, se emplea la Teoría del Campo Cristalino (TCC). Esta teoría postula que el par electrónico sin compartir de un ligante no es más que una carga puntual negativa que interacciona electrostáticamente con los electrones del núcleo metálico. Estas interacciones desestabilizan a los orbitales d del metal, y en función de qué orbital queda más o menos desestabilizado, se reordenan energéticamente los orbitales moleculares del catión metálico.^[7]

Así, por ejemplo, en un complejo octaédrico quedarían dos grupos de orbitales: los e_g (correspondientes a los orbitales d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$) quedarían en un nivel superior de energía, mientras que los t_{2g} (correspondientes a los orbitales d_{xz} , d_{xy} y d_{yz}) se encontrarían en un nivel energético inferior. La diferencia energética entre los dos niveles se conoce como **energía de desdoblamiento de campo cristalino**, o Δ_o , donde el subíndice hace referencia a la geometría del complejo.^[7] Esta energía de desdoblamiento, además, permite que los complejos de configuración d^4 a d^7 puedan presentar dos configuraciones diferentes, que se conocen como **alto espín** y **bajo espín**.

Que se adopte una u otra configuración depende de la relación existente entre la energía del desdoblamiento de campo cristalino y la energía de apareamiento electrónico. De forma que, si Δ_o es inferior al valor de la energía de apareamiento, los electrones inicialmente apareados dentro de un orbital promocionan situándose en los orbitales e_g para estabilizarse (situación de máxima multiplicidad o **alto espín**), mientras que cuando el valor de Δ_o es muy elevado, estos no pueden promocionar y permanecen apareados en los orbitales t_{2g} (situación de mínima multiplicidad o **bajo espín**).

El cobre(II), debido a su particular estabilidad en medio acuoso, puede formar complejos reaccionando directamente con un ligando en disolución acuosa o en disolventes polares como etanol o acetonitrilo. Aunque generalmente, al igual que los cationes metálicos divalentes, el cobre pueda presentar números de coordinación de 4, 5 o 6, rara vez presentan estructuras que no sean planocuadradas o tetraédricas distorsionadas. Esto se debe a que, en los complejos de cobre(II), suele ocurrir una reorganización atómica conocida como **Efecto Jahn-Teller**, cuyo teorema establece que: *“Si la configuración electrónica basal de un complejo no lineal se halla orbitalmente degenerada y asimétricamente llena, el complejo se distorsionará para romper la degeneración y alcanzar una menor energía”*. Así, los complejos d^9 (prácticamente exclusivos para el cobre (II)) son los principales afectados por susodicho efecto, y se produce, para un sistema octaédrico, una energía de estabilización adicional frente a un octaedro regular. Las modificaciones en la estructura pueden ser tanto de compresión del octaedro (4 enlaces largos y 2 enlaces cortos), como una elongación del mismo (4 enlaces cortos y 2 enlaces largos); siendo esta última la situación más frecuente. Si la elongación del octaedro es muy acusada se podría llegar al extremo de perder los dos ligandos en posición axial, dando lugar a un complejo planocuadrado.

La preparación de complejos planocuadrados de cobre (II) puede promoverse utilizando ligandos quelatantes polidentados con grupos sustituyentes que fuercen esta estructura. Estos ligandos se caracterizan por unirse al centro metálico generando ciclos (anillos quelatos), generalmente de 5 o 6 miembros, que aportan una estabilidad adicional respecto a la existente en complejos análogos derivados de ligandos monodentados (**efecto quelato**). Si además, estos ligandos presentan en su estructura grupos funcionales que contribuyan a preorganizar el sistema en el plano molecular mediante interacciones direccionales (formación de enlaces de hidrógeno, enlace halógeno...) podemos encontrarnos lo que se conoce como **efecto pseudomacrocíclico**.

Éste puede describirse como la estabilidad adicional que adquiere el complejo como consecuencia de la capacidad de los ligandos presentes en el entorno del catión metálico para generar una estructura cíclica. La existencia de interacciones direccionales en la estructura (ej. enlaces de hidrógeno) contribuye a que la formación del complejo esté favorecida termodinámicamente frente a sistemas menos preorganizados en las que éstas no están presentes.

II.3. Metalurgia

II.3.1. La metalurgia extractiva

En su estado natural, los metales suelen encontrarse en una baja concentración como mezcla de diferentes menas. Durante la formación de la tierra, la atmósfera era rica en SO₂ y CO₂, lo que facilitó su acumulación principalmente como sulfuros. La posterior aparición de las primeras algas fotosintéticas hace 2,5 millones de años generó una atmósfera rica en oxígeno, y las menas sulfuradas expuestas a ella permitieron su oxidación parcial y actual depósito en tres capas: una superficial de óxido; una mixta de óxidos/sulfuros llamada de transición y una tercera y última más interna principalmente constituida por menas sulfuradas.^[2]

A la hora de purificar un metal que posee un valor añadido a partir de su mena, se pueden considerar cuatro etapas fundamentales:

- *Concentración* de la mena
- *Separación* selectiva del metal respecto a los presentes en la mena
- *Reducción* de las posibles especies oxidadas de este metal
- *Refinado* del metal hasta alcanzar una pureza que permita su comercialización

Estos son los cuatro pasos que comprenden la técnica de extracción metalúrgica, de la cual se tiene constancia para el cobre desde hace más de 6.000 años.

II.3.2. Pirometalurgia

Se define como aquella técnica de separación extractiva que permite obtener y purificar metales a partir de sus menas por medio del calor. Es la técnica de extracción de metales más antigua conocida y el intervalo de temperatura de trabajo suele superar los 950 °C, si bien depende del agente reductor empleado. La temperatura de trabajo debe de ser estable durante el proceso y es por ello que se suelen elegir agentes reductores (carbón) que generen productos termodinámicamente estables a través de reacciones exotérmicas (CO o CO₂). Cuando esta reacción exotérmica es suficiente para mantener la temperatura del proceso (es decir, sin adición de combustible o de electricidad), se dice que el proceso es autógeno.

Al trabajar con menas sulfuradas, en algunas ocasiones, la tostación de los sulfuros conduce a la formación del óxido correspondiente liberándose SO_2 , lo cual promueve la reacción al estar favorecida desde el punto de vista entálpico, posteriormente, el tratamiento térmico del óxido resultante con carbón permite aislar el metal.^[1]



Las operaciones de tratamiento y refinado de metales a gran escala mediante pirometalurgia han sido perfeccionadas a lo largo del tiempo permitiendo reducir costes y mejorar el rendimiento del proceso. El caso de la extracción de cobre a partir de calcopirita es un claro ejemplo de esto (**figura II.2.**).

Inicialmente, la mena extraída del yacimiento es triturada y molida en presencia de agua para producir partículas de un diámetro aproximado de 0,25 mm. Estas partículas se someten a procesos de concentración y flotación en los que se separan el mineral sulfuro de silicatos u otros minerales que constituyen la ganga. Posteriormente, la adición de un agente floculante permite que las partículas del mineral de interés, inicialmente hidrofílicas, se transformen en sólidos hidrofóbicos que tras ser sometidos a una rápida agitación en el tanque separador forman una capa oleosa que es retirada por la parte superior del mismo, permitiendo su separación del resto de la ganga insoluble que queda depositada en la parte inferior del tanque.

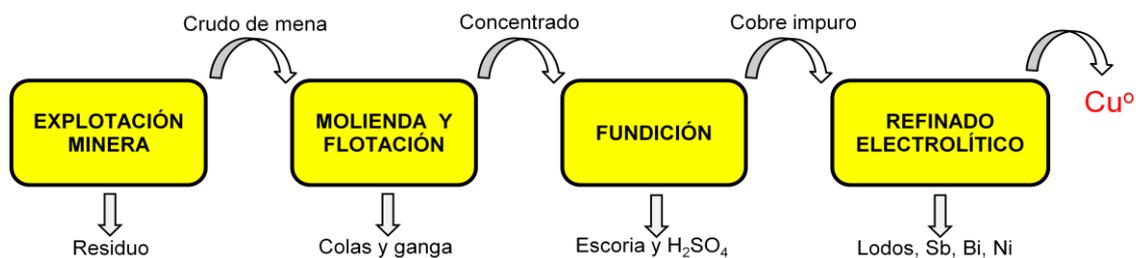
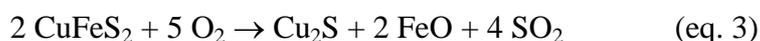


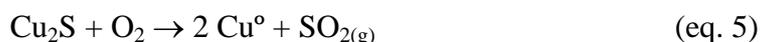
Figura II.2. Diagrama de flujo del proceso de extracción de cobre a partir de menas sulfuradas mediante pirometalurgia.

El mineral de cobre concentrado y seco es tratado posteriormente en un horno en dos etapas a 1300°C . En la primera de ellas, el concentrado se calienta en presencia de

un flujo de arena y aire generándose Cu_2S , sólido denso que se deposita en la parte inferior del horno. El flujo de arena y aire permite eliminar tanto al hierro presente en el mineral de partida, originándose un silicato que flota como escoria en la parte superior de la mezcla mineral, como al azufre que es arrastrado como $\text{SO}_{2(g)}$ fuera del horno:^[1]



En la segunda, el tratamiento térmico posterior del sulfuro depositado con corriente de aire permite aislar el cobre metálico liberándose más $\text{SO}_{2(g)}$:^[1]



El producto resultante, que recibe el nombre de “*blister copper*”, con 98% de pureza, contiene aún otros metales como plata y oro, por lo que tiene que ser refinado posteriormente por métodos electroquímicos. Para ello, láminas de “*blister copper*” son empleadas como ánodos en una celda electrolítica que contiene sulfato de cobre como electrolito en medio ácido, utilizando un cátodo de acero inoxidable. La aplicación de corriente eléctrica produce la oxidación del cobre impuro del ánodo, disolviéndose para posteriormente depositarse puro sobre el cátodo. Las impurezas correspondientes a los metales menos activos caen en el fondo de la celda electrolítica formando los lodos anódicos, los cuales en función de su composición e interés comercial (Ag, Au...) pueden ser recuperados y aislados mediante un tratamiento posterior.

Aunque la técnica pirometalúrgica es muy empleada en la extracción de cobre, existen diferentes razones para buscar métodos alternativos de obtención, entre los que figuran:^{[1][2]}

- Elevados costes asociados a la fundición, entre 4.000 -6.500 € anuales por tonelada de cobre.
- Escasa efectividad extractiva en el tratamiento de concentrados que posean impurezas tóxicas.
- Durante el proceso de flotación es muy complicado conseguir una separación eficaz entre el mineral de cobre y aquellos que contienen metales preciosos, lo que implica un mayor incremento en el coste en el proceso de refinamiento electrolítico.

Para evitar estos inconvenientes, y reducir costes tanto económicos como medioambientales, la hidrometalurgia se presenta como una técnica alternativa más “verde” y eficaz dada su gran selectividad.

II.3.3. Hidrometalurgia

La hidrometalurgia se puede definir como el “uso de química húmeda (acuosa) para la recuperación de metales”. El proceso comprende la generación de lixiviados que contienen los iones metálicos de interés por tratamiento previo de la mena en disolución acuosa, seguido de procesos de separación y purificación mediante precipitación, cementación, electrodeposición, osmosis inversa, métodos de intercambio iónicos o extracción líquido-líquido.

Se trata de una técnica mucho más reciente que la pirometalúrgica, y su primera aplicación industrial fue en 1887 en la purificación de oro mediante su complejación selectiva con cianuro. La disolución de este metal depende de la facilidad con la que es oxidado, la cual está favorecida cuando la forma oxidada del mismo se estabiliza tras su coordinación al ligando CN^- :^[11]

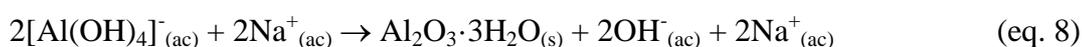


El resto de minerales no deseados que acompañan al oro no se disuelven, por lo que pueden ser eliminados mediante una simple filtración, obteniéndose como resultado un filtrado o disolución de complejo de oro que posteriormente puede ser tratada con zinc en polvo o seguir un tratamiento electrolítico para aislar el oro metálico puro.

Otro ejemplo es el Proceso Bayer (1892) de recuperación de aluminio por calcinación de la alúmina (Al_2O_3) cristalizada obtenida mediante lixiviación de bauxita por tratamiento con hidróxido sódico:



A continuación se enfría la disolución, precipitando el óxido de aluminio trihidratado y éste se calienta en un horno rotatorio para obtener el óxido anhidro.



El óxido de aluminio así obtenido se disuelve en criolita fundida ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) a unos 900°C y se electroliza empleando un ánodo de grafito.

Un tratamiento similar de lixiviación/electrodeposición para la recuperación de cobre fue ensayado en Chile en 1912, y a día de hoy se puede considerar como la base de los procesos hidrometalúrgicos empleados actualmente en la extracción de cobre.

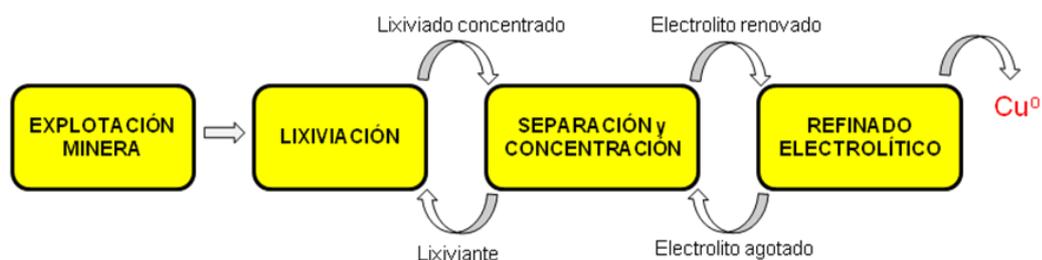


Figura II.3. Diagrama de flujo típico en la recuperación de metales mediante hidrometalurgia.

El desarrollo de las técnicas de extracción líquido-líquido supuso un impulso importante en la industria hidrometalúrgica.^[3] En este caso el proceso de separación permite que el soluto se reparta entre dos fases inmiscibles en función de su diferente solubilidad en cada una de ellas. Se aprovecha el equilibrio del soluto entre ambas fases para concentrar selectivamente diferentes especies presentes en una mezcla inicial. Esta técnica fue introducida en 1940 en la extracción de uranio^[3], y se ha revelado como una técnica robusta y flexible de gran utilidad en la recuperación de metales en lixiviados de carácter ácido como torio, uranio, mena del platino, zinc, níquel, y muy en particular en el caso del cobre. El diagrama de flujo típico para un proceso hidrometalúrgico está detallado en la **figura II.3.**^[3]

Los metales de valor son liberados del mineral en medio acuoso mediante un proceso de lixiviación generando una disolución acuosa enriquecida en iones metálicos. El empleo de ligandos coordinantes selectivos permite la transferencia de estos iones a la fase orgánica puesta en contacto con la disolución acuosa enriquecida. La eliminación de los iones del medio acuoso tras su coordinación al agente de extracción conlleva, por un lado, la regeneración del medio lixivante para un nuevo ciclo de tratamiento de otra cantidad de mena, y por otro, la obtención de una disolución orgánica en la que selectivamente se ha ido concentrando el metal a extraer en etapas sucesivas. Una vez

separadas las fases, los iones metálicos son de nuevo transferidos a una fase acuosa que será empleada como medio electrolito en deposición catódica controlada para los diferentes iones presentes, y la fase orgánica contendrá el agente de extracción regenerado para un nuevo ciclo del proceso.

Los agentes de extracción empleados en las etapas de separación y concentración son muy variados en cuanto a su estructura y grupos funcionales, si bien se pueden clasificar en tres grandes grupos.^[3, 11]

a) Agentes de solvatación

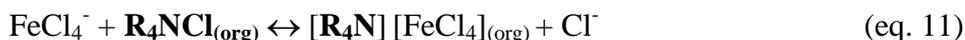
Especies neutras que estabilizan y aumentan la estabilidad de sales metálicas al desplazar moléculas de agua de sus esferas de coordinación. El ejemplo de mayor relevancia comercial es la extracción de nitrato de uranio empleando tributilfosfato (TBP) (IUPAC: tetraoxofosfato(V) de tri-1-butilo) a través del siguiente equilibrio:



Tanto el TBP como el anión nitrato se encuentran en la esfera de coordinación del catión U^{IV} , lo que permite desplazar el equilibrio en función de la concentración de anión nitrato presente en la fase acuosa.

b) Agentes de intercambio aniónico

Estos agentes de extracción son capaces de coordinar complejos metálicos aniónicos (ej. clorometalatos) y transferirlos a la fase orgánica. Un ejemplo sería el empleo de sales de tetrabutilamonio en la extracción mediante un mecanismo de formación de pares iónicos.



Es habitual el empleo a nivel industrial de derivados de tri-alquilaminas en la recuperación de metales de la mena del platino como clorometalatos en medio ácido, de forma que la transferencia a la fase orgánica puede controlarse en función del pH del medio según el siguiente equilibrio:



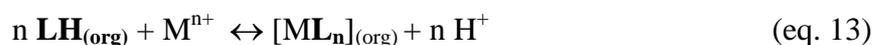
La inercia cinética de los metales de la mena del platino asegura que no se produce desplazamiento de los ligandos cloruro de la esfera de coordinación.

c) Agentes de intercambio catiónico

Estos agentes de extracción actúan se comportan como ligandos desplazando moléculas de agua de la primera esfera de coordinación del ion metálico y generando compuestos de coordinación neutros que son solubles en disolventes no miscibles con agua. A la hora de diseñar un agente de intercambio iónico, es necesario considerar que éste debe de cumplir una serie de propiedades:^[13]

- La formación del enlace M-L ha de poseer una cinética rápida, a fin de que el proceso sea efectivo
- Se debe buscar que compleje de manera selectiva al ión metálico deseado, con el objetivo de evitar impurezas en el metal tras completar la extracción.
- Una adecuada solubilidad, que permita que pase de manera mayoritaria el complejo a la fase orgánica y optimizar la extracción
- Elevada estabilidad frente a la hidrólisis

Es frecuente el uso de ligandos ácidos cuyas bases conjugadas son capaces de coordinar a los cationes metálicos:



La liberación de protones durante el proceso de coordinación nos indica que el equilibrio de extracción puede ser controlado mediante el pH del medio. La presencia de un grupo fenólico susceptible de ser desprotonado es frecuente en el diseño de agentes de extracción en menas de óxidos por lo que se hace necesario presentar el mecanismo o etapas implicadas en el uso de este tipo de sistemas, ya que será el abordado también en el presente trabajo.

II.3.4. Extracción de cobre (II) a partir de menas de óxido

Aproximadamente entre el 20- 30 % de la producción mundial de cobre en el que éste es obtenido mediante procesos hidrometalúrgicos implica la utilización de agentes de extracción que presentan subunidades fenólicas en su estructura. Un ejemplo simplificado del diagrama de flujo en un proceso hidrometalúrgico de recuperación de cobre está recogido en la **figura II.4.**^[3, 10]

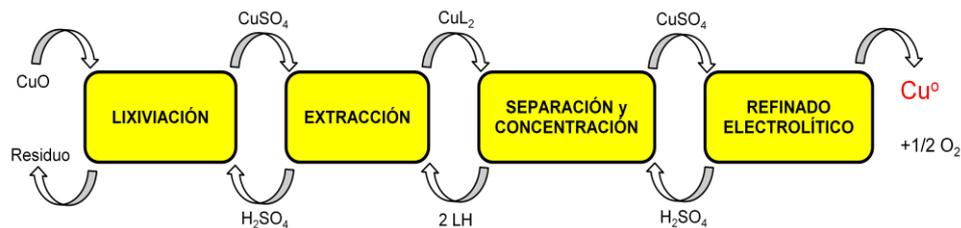
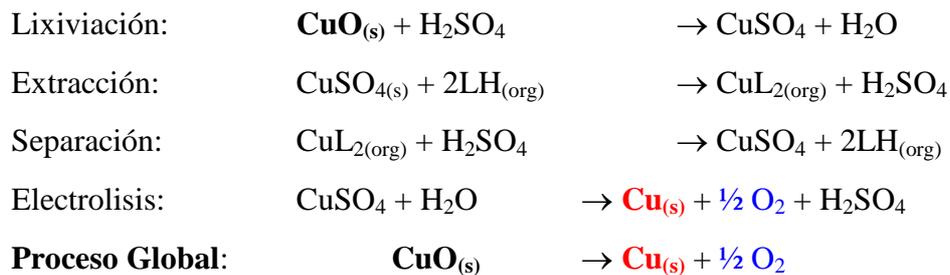


Figura II.4. Diagrama de flujo típico en la recuperación de metales mediante hidrometalurgia.^[2, 3]

El agente de intercambio catiónico es utilizado en el proceso de extracción, el cual proporciona estabilidad y solubilidad al ion Cu(II) en el medio orgánico a través de la formación de un complejo neutro (etapa de extracción):^[5]



Como se puede ver, se trata de un equilibrio dependiente del pH del medio, en el que el ligando es cargado a pH alto y liberado a pH bajos, que suele denominarse mecanismo “*pH-swing*” (pH-oscilante).

Posteriormente, en la etapa de separación y concentración, poniendo en contacto la fase orgánica con un medio acuoso ácido rico en aniones sulfato (pH bajo), los iones

Cu(II) son liberados a la fase acuosa obteniéndose una disolución de sulfato de cobre, mientras que el agente de extracción es regenerado y permanece en la fase orgánica para ser de nuevo reutilizado en nuevos ciclos de extracción/separación.

La etapa final es un proceso de refinado electrolítico sobre la disolución de sulfato de cobre obtenida, que permite aislar el cobre metálico al depositarse puro sobre un cátodo de este metal. El ácido sulfúrico generado se reutilizará en el proceso de separación/concentración.^[5]

El balance de masas recogido en la **figura II.4.** pone de manifiesto no sólo la viabilidad comercial del proceso sino también su bajo impacto ambiental en lo que a generación de residuos se refiere.

II.3.5. Beneficios de la hidrometalurgia en el proceso de recuperación de cobre (II)

El aumento masivo de producción de cobre en el siglo XX ha provocado la necesidad de explotar menas que poseen un menor contenido en este metal con el fin de satisfacer la elevada demanda. En la Edad Media, el contenido medio en cobre de las menas explotadas era de un 8%, mientras que a mediados de los 90 este valor se encontraba ya en torno al 0,9%. La hidrometalurgia es una técnica que permite el procesamiento de menas de bajo contenido en metal, dependiendo del proceso de lixiviación empleado, y es preferible al método pirometalúrgico que requiere grandes cantidades de energía para fundir y eliminar otros minerales que constituyen la ganga.

Estudios recientes sobre la sustentabilidad de procesos de extracción minera ponen de manifiesto que aproximadamente un 34% del cobre producido en el siglo XX se encuentra actualmente en vertederos, por lo que el reciclaje de metales se presenta como una alternativa o apuesta de futuro que contribuiría a satisfacer la creciente demanda. El tratamiento pirometalúrgico de estas fuentes complejas de metales, coloides u otros materiales de reciclaje, resulta poco factible o económicamente inviable. Además, el elevado consumo energético del proceso, junto con una baja eficiencia debida a las pérdidas significativas de cobre en algunas de las etapas del proceso (lixiviación parcial del mineral, purificación post-flotación...) que conducen a la generación lodos con un elevado porcentaje de cobre y esto hace que en ocasiones la técnica sea económicamente poco rentable. La hidrometalurgia sí puede ser empleada en el aprovechamiento de materiales de reciclaje, y además sus costes de producción o de tratamiento de posibles emisiones son mucho menores, por lo que resulta fácil comprender el por qué los procesos hidrometalúrgicos cobran cada vez un mayor protagonismo.

Otra de las ventajas que presenta el método hidrometalúrgico está asociada a su versatilidad para el diseño de los diagramas de flujo en las plantas de producción. Esto permite que, en el tratamiento de menas de óxidos se reduzca significativamente tanto el consumo de materias primas, como SiO_2 empleado en procesos de fundición o la generación de diferentes residuos (lodos con alto contenido en metales pesados tóxicos o emisiones gaseosas con elevadas concentraciones de SO_2). La posibilidad de que éste último pueda ser fijado y utilizado en la generación de ácido sulfúrico permite minimizar sus emisiones y rentabilizar el proceso que se autoabastece al utilizar el ácido

generado como subproducto. El menor tamaño de las instalaciones para el tratamiento de la mena, permite la implantación de la central hidrometalúrgica cerca de la explotación minera, lo que junto con el menor consumo energético asociado a esta técnica contribuye a disminuir costes y a rentabilizar el proceso de extracción.

En una situación actual de concienciación medio ambiental es sumamente importante el desarrollo o impulso de procesos químicos respetuosos con el medio ambiente “química verde” y de bajo coste. Las ventajas económicas de los procesos hidrometalúrgicos junto con la versatilidad de la técnica a la hora de procesar tanto yacimientos de bajo contenido en cobre como materiales reciclados, hacen que la hidrometalurgia se postule como la técnica extractiva más viable comercialmente a largo plazo.

II.4. Agentes de extracción fenólicos con grupos oxima

Algunos de los agentes de extracción más utilizados en la recuperación de metales mediante procesos hidrometalúrgicos basados en una subunidad fenólica están recogidos en la **figura II.5.**^[14]

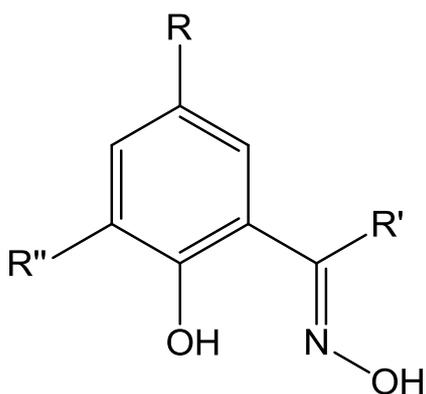


Figura II.5. Estructura de algunas oximas fenólicas de uso comercial.

R	R'	R''	Nombre comercial
C ₉ H ₁₉	H	H	P50
C ₉ H ₁₉	C ₆ H ₅ CH ₂	H	P17
C ₉ H ₁₉	CH ₃	H	LIX84
C ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₅	H	LIX64
C ₉ H ₁₉	C ₆ H ₅	H	HS-LIX 65N
C ₉ H ₁₉	C ₆ H ₅	Cl	LIX70
C ₁₂ H ₂₅	H	H	LIX860

Atendiendo a su funcionalidad, estos agentes de extracción pueden clasificarse como ligandos bidentados quelatos, en los que la complejación al ion metálico se realiza a través de los átomos de oxígeno y nitrógeno presentes en los grupos fenol y oxima, respectivamente. Estos grupos funcionales presentan además una doble función. Por un lado, el grupo fenólico es susceptible de ser desprotonado, lo cual permite que el equilibrio de coordinación pueda ser controlado mediante el mecanismo de “*pH-swing*”, (pH-oscilante)^[10] como el propuesto en la ecuación 14, y por el otro, el grupo oxima contribuye a aumentar la estabilidad del complejo formado, al estar involucrado en interacciones de enlace de hidrógeno intramoleculares que generan una cavidad *pseudomacrocíclica* (**figura II.6**).

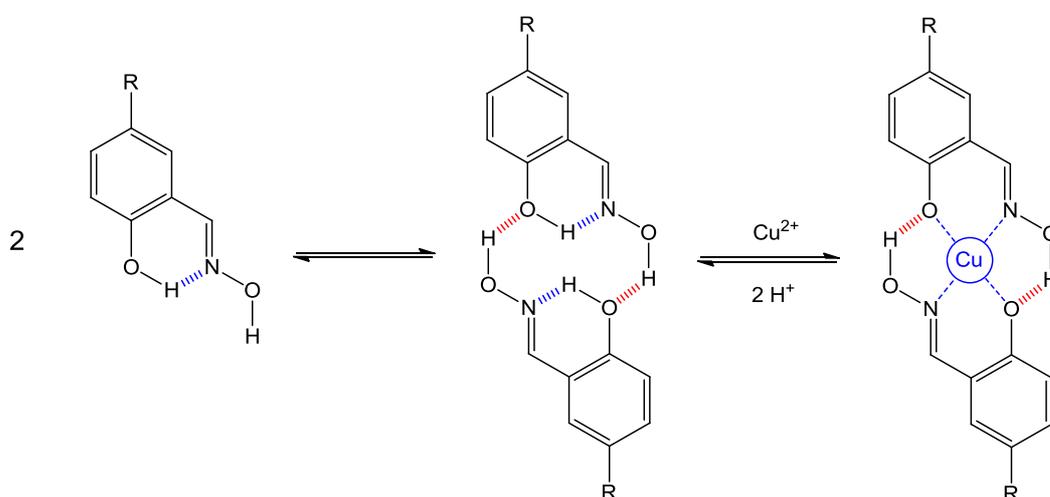


Figura II.6. Preorganización de oximas fenólicas en la formación de complejos de cobre *pseudomacrocíclicos*.^[5]

Los enlaces de hidrógeno intramoleculares existentes en el ligando libre (estructuras monómera y dímera), así como los presentes una vez formado el complejo se han resaltado en colores diferentes para identificar aquellos que se mantienen tras la desprotonación y coordinación al ion metálico.

Por último, en la estructura del fenol podemos observar también la presencia de grupos alquílicos voluminosos cuyo principal objetivo es el de aumentar la solubilidad del sistema en los disolventes orgánicos empleados en la industria.

La selectividad de estos sistemas hacia el Cu(II) viene determinada por el buen ajuste entre el tamaño de la cavidad *pseudomacrocíclica* generada y el ión metálico. La fortaleza y selectividad de estos agentes de extracción suele ser determinada calculando el valor de $pH_{1/2}$, valor de pH al cual la mitad del ligando presente en la fase orgánica se encuentra como complejo durante un proceso de extracción. La representación de valor de pH de la fase acuosa frente al porcentaje de metal extraído a la fase orgánica permite obtener una gráfica característica conocida como curva-S (**figura II.7**), a partir de la cual se determina el valor de $pH_{1/2}$. Generalmente, los agentes empleados en la extracción de Cu(II) operan con valores de $pH_{1/2}$ que oscilan entre 0-2, intervalo de trabajo ideal para una extracción a partir de menas de óxidos, si consideramos que en los procesos de extracción a escala industrial, durante la etapa de lixiviación del mineral, se trabaja normalmente disoluciones acuosas que se encuentran a valores de pH de 1,5 - 2,3.^[2]

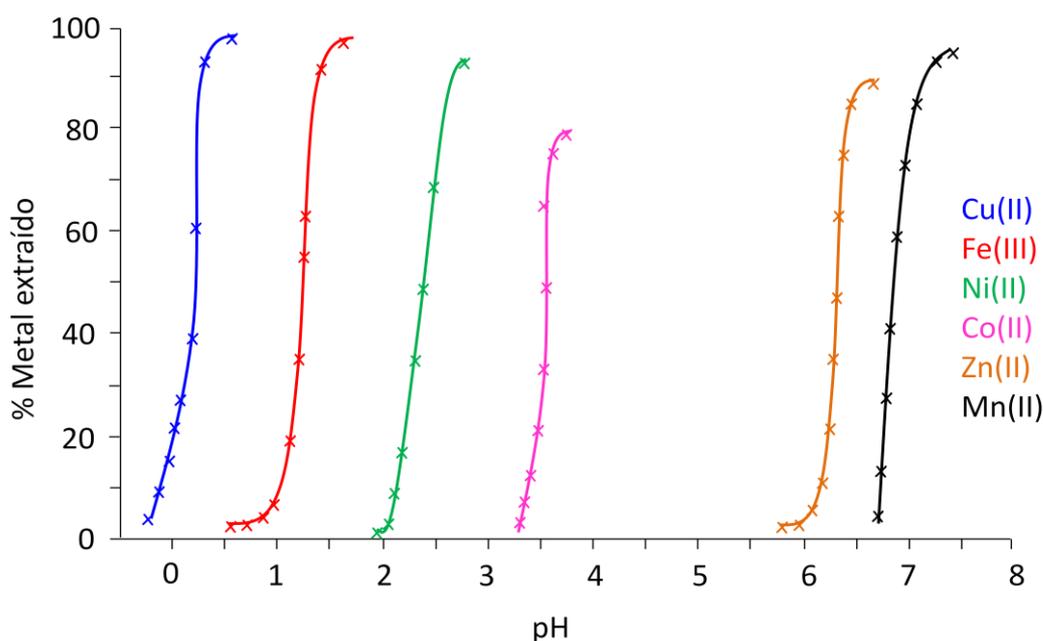


Figura II.7. Perfiles de carga (curvas-S) para diferentes metales con el receptor P50 en queroseno.

II.4.1. Efecto de los grupos sustituyentes en el receptor sobre la capacidad extractiva

En la **figura II.5.** se recogen algunos de los agentes de extracción más utilizados en la recuperación de metales mediante procesos hidrometalúrgicos basados en una subunidad fenólica. Como podemos ver, en su esqueleto existen tres posibles posiciones sobre las que introducir modificaciones estructurales que permitan modificar la fortaleza y selectividad del proceso extractivo.

Algunas de estas modificaciones pueden influir en la capacidad coordinativa del agente de extracción al modular la fortaleza de la interacción de sus átomos dadores con el centro metálico. Por ejemplo, la introducción de grupos auxocromos (dadores de carga), en *para* al grupo OH, contribuyen a aumentar el valor del pK_a del grupo fenólico y las constantes de formación de los complejos derivados de estos sistemas al condicionar la habilidad del receptor para la formación de enlaces σ . En otras ocasiones, es la introducción de un grupo cromóforo (aceptor de carga) como el grupo nitro, el que aumenta la acidez del sistema y sus capacidades coordinativas, permitiendo trabajar a valores de pH inferiores a los del sistema análogo no sustituido y maximizar el proceso de extracción.

Por otro lado, la presencia de grupos orgánicos voluminosos (cadenas alquílicas, grupos aril-tertbutilo...) favorece la solubilidad de los complejos formados en la fase orgánica; y la introducción de grupos funcionales que introduzcan una preorganización en el sistema (haluro, oxima, nitro...) contribuyen a una mayor estabilidad del complejo formado (efecto *pseudomacrocíclico*) y redundan en una mayor eficiencia del proceso extractivo.^[5]

III. Objetivos y planteamiento

Teniendo en cuenta las consideraciones vistas en apartados anteriores, en el presente trabajo se propone realizar un diseño, síntesis y caracterización de un agente de extracción selectivo para el catión cobre(II) basado en un esqueleto fenólico (**figura III.1**) y un estudio de su capacidad extractiva frente a cationes de la primera serie de transición.

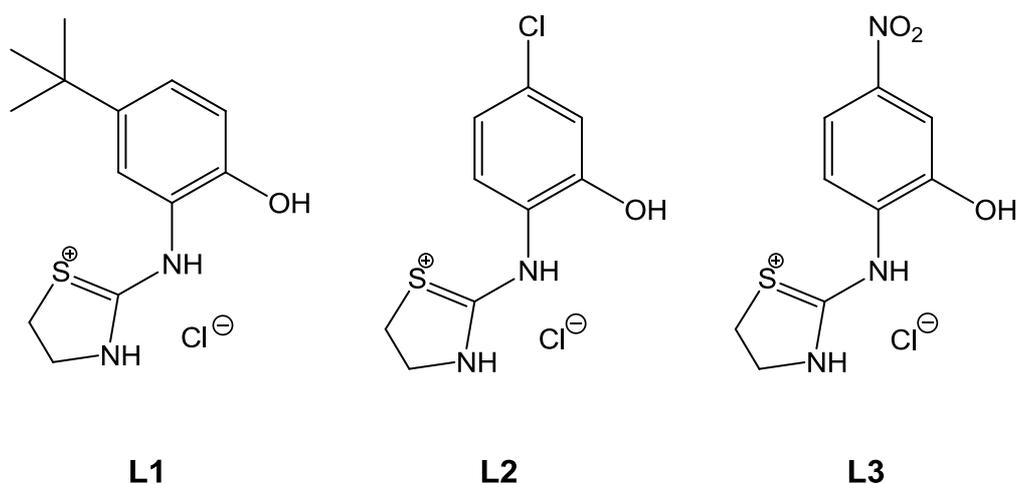


Figura III.1. Receptores fenólicos con grupos tiouronio propuestos con diferentes grupos funcionales en su estructura.

Podemos ver en la **figura III.2** que en el esqueleto orgánico de estos ligandos existen diferentes grupos funcionales capaces de:

- Modificar su capacidad coordinante en función del pH del medio (grupos OH y tiouronio)
- Modular la fortaleza de la interacción con el centro metálico tras la coordinación (grupos dadores/aceptores de carga)
- Condicionar la solubilidad de complejo resultante (grupos NO₂, Cl y terc-butilo).
- Preorganizar la estructura mediante la formación de enlaces de hidrógeno direccionales con el fin de aumentar la estabilidad de los complejos formados (grupo tiouronio).

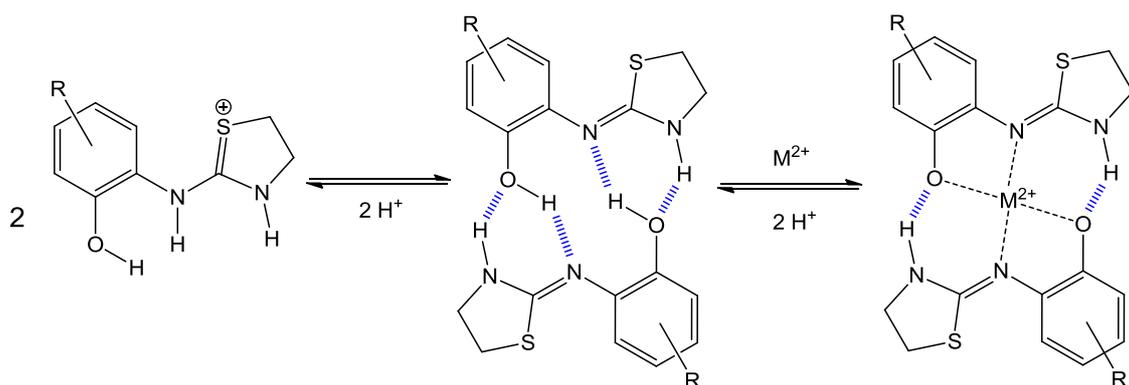


Figura III.2. Posible preorganización de sales de tiouronio fenólicas en la formación de complejos planocuatros *pseudomacrocíclicos* con metales de transición.

En la actualidad, existen resinas de intercambio iónico de uso comercial de elevada eficacia en la extracción selectiva de mercurio basadas en sales de tiouronio, cuyos datos están protegidos por derechos de patente.^[12]

IV. Parte experimental

IV.1. Reactivos y disolventes empleados

IV.1.1. Disolventes

Todos los disolventes se utilizaron sin purificación previa ni tratamiento alguno.

Disolventes empleados en las síntesis

Éter dietílico de la casa PANREAC

Alcohol etílico absoluto de la casa PANREAC

Diclorometano de la casa PANREAC

1,4-dioxano de la casa PANREAC

Disolventes empleados en espectroscopia de RMN

Dimetilsulfóxido deuterado de la casa EURISO-TOP (%d>99,8)

Disolventes empleados en espectroscopia de UV-Visible

Alcohol metílico de la casa PANREAC

Trietilamina de la casa ALDRICH

Disolventes empleados en las extracciones

Diclorometano de la casa PANREAC

IV.1.2. Reactivos de síntesis

Todos los reactivos orgánicos utilizados en las síntesis de los ligandos y complejos son comerciales.

2-cloroetilisocianato puro suministrado por ALDRICH

2-amino-4-terc-butilfenol 97% suministrado por ALDRICH

2-amino-5-clorofenol 98% suministrado por ALDRICH

2-amino-5-nitrofenol puro suministrado por ALDRICH

Acetato sódico trihidratado suministrado por NORMAPUR

Las sales metálicas fueron suministradas por la casa *Aldrich*.

La totalidad de los productos comerciales empleados en la síntesis de los ligandos y sus complejos han sido utilizados sin purificación previa

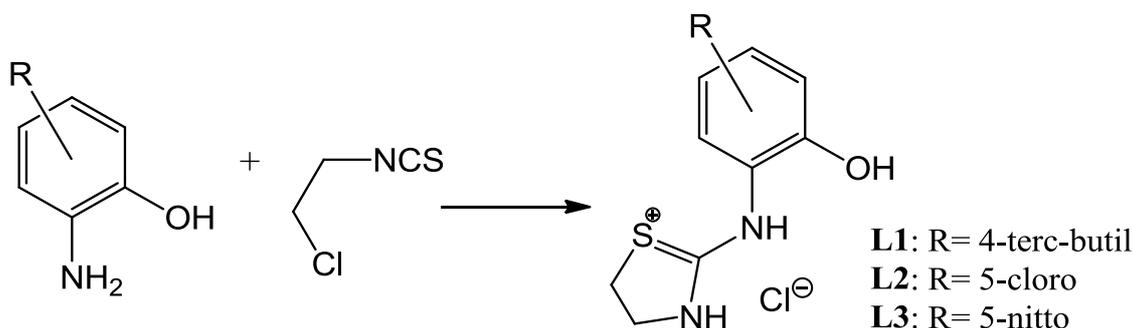
IV.1.3. Reactivos de las extracciones

Todos los reactivos inorgánicos empleados en las extracciones de sales metálicas son comerciales, y han sido utilizados sin purificación previa

Ácido sulfúrico 96% suministrado por PANREAC

Hidróxido sódico PRS en lentejas suministrados por PANREAC

IV.2. Síntesis de los agentes de extracción L1, L2 y L3



IV.2.1. Cloruro de 2-((5-(terc-butil)-2-hidroxifenil)amino)-4,5-dihidro-3H-tiazol-1-io (L1)

Se disuelven 0,299 g (1,74 mmoles) de 2-amino-4-(terc-butil)fenol y 170 μ L de 2-cloroetilisocianato (1,74 mmoles) en 15 mL de éter dietílico, y se mantiene en agitación durante 24 horas, observándose la formación de un precipitado blanco que se filtra a vacío, y se lava con 4 porciones de éter dietílico. El producto final es un sólido blanco. Se obtuvieron 0,442 g (Rdto. 88%). Los datos analíticos se detallan en la **Tabla IV.1**

IV.2.2 Cloruro de 2-((4-(cloro)-2-hidroxifenil)amino)-4,5-dihidro-3H-tiazol-1-io (L2)

Se disuelven 0,366 g (2,18 mmoles) de 2-amino-5-clorofenol y 210 μ L de 2-cloroetilisocianato (2,18 mmoles) en 15 mL de éter dietílico, y se mantiene a agitación durante 72 horas, observándose la formación de un precipitado negro que se filtra y lava con 4 porciones de éter dietílico. El producto final es un sólido de color marrón oscuro. Se obtuvieron 0.495 g (Rdto. 90%). Los datos analíticos se detallan en la **Tabla IV.1**

IV.2.3. Cloruro de 2-((2-hidroxi-4-nitrofenil)amino)-4,5-dihidro-3H-tiazol-1-io (L3)

Se disuelven 0,322g (2,08 mmoles) de 2-amino-5-nitrofenol y 200 μ L de 2-cloroetilisotiocianato (2,08 mmoles) en 20 mL de éter dietílico y 10 mL de 1,4-dioxano obteniéndose una disolución amarilla intensa. Tras una semana en agitación se observa la formación de un precipitado amarillo que se filtra a vacío y lava con éter dietílico. Se obtuvieron 0,220 g (Rdto. 44%). Los datos analíticos se detallan en **Tabla IV.1**

Tabla IV.1. Datos analíticos* de L1, L2 y L3.

	%C	%H	%N	%S
L1	54,45(54,44)	6,84(6,68)	9,50(9,77)	10,86(11,18)
L2	41,05(40,77)	3,76(3,80)	10,28(10,56)	11,22(12,09)
L3	39,08(39,21)	3,79(3,66)	14,96(15,24)	11,37(11,63)

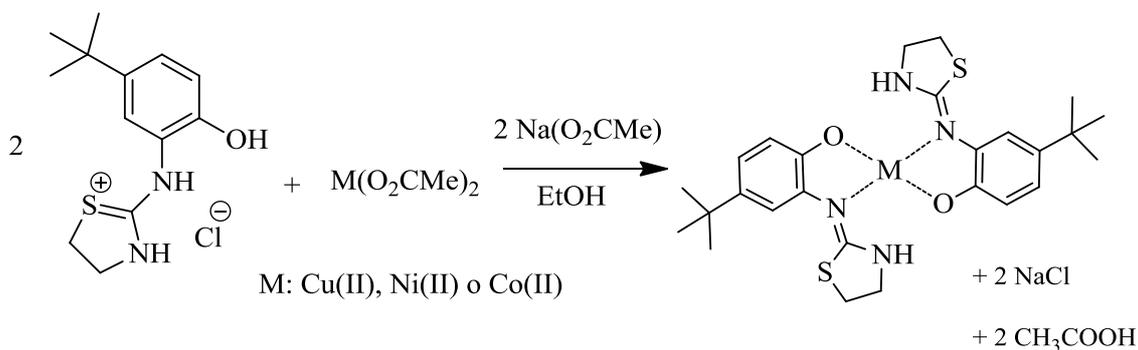
*Entre paréntesis se indican los datos teóricos.

IV.2.4. Elección del agente quelatante para los estudios de extracción líquido-líquido.

Se ha seleccionado el ligando L1 para la síntesis de los complejos de Cu(II), Ni(II) y Co(II) ya que este receptor presenta en su estructura los siguientes grupos funcionales:

- Grupos OH y tiouronio: Permitirán controlar la coordinación a los iones metálicos mediante un mecanismo de “*pH-swing*”, (pH-oscilante).
- Grupo terc-butilo: Favorece la solubilidad del complejo neutro formado en disolventes orgánicos empleados en los procesos de extracción líquido-líquido.
- Grupo tiouronio: Permite preorganizar la estructura mediante la formación de enlaces de hidrógeno direccionales aumentando la estabilidad de los complejos formados (efecto *pseudomacrocíclico*).

IV.3. Síntesis de los complejos de Cu(II), Ni(II) y Co(II) derivados de L1



Cu.L1

Se disuelven 0,034g de acetato de cobre monohidratado (0,17 mmoles), 0,100 g de L1 (0,35 mmoles) y 0,290 g de acetato sódico (0,35 mmoles) en 10 mL de etanol y se mantiene en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, observándose la formación de una disolución marrón oscura. La disolución se concentra a sequedad en el rotavapor y el residuo sólido se extrae en una mezcla diclorometano/agua. Se recoge la fase orgánica, se seca con sulfato sódico durante 24 horas y se filtra por gravedad. La disolución resultante se deja evaporar para obtener un sólido marrón 0.061 g. Los datos analíticos se recogen en la **Tabla IV.2**.

Ni.L1

Se disuelven 0,030g de acetato de níquel anhidro (0,17 mmoles), 0,100 g de L¹ (0,35 mmoles) y 0,290 g de acetato sódico (0,35 mmoles) en 10 mL de etanol y se aplica el mismo procedimiento que para el complejo de cobre. Se obtiene un sólido marrón oscuro 0.051 g. Los datos analíticos se adjuntan en la **Tabla IV.2**.

Co.L1

Se disuelven 0,043g de acetato de cobalto tetrahidratado (0,17 mmoles), 0,100g de L¹ (0,35 mmoles) y 0,290g de acetato sódico en 10 mL de etanol. Se aplica el mismo tratamiento que para los anteriores complejos, y se obtiene un sólido de color marrón oscuro, con un rendimiento del 96%. Los datos analíticos se detallan en **Tabla IV.2**

Tabla IV.2. Datos analíticos* de los complejos con L1.

	%C	%H	%N	%S
Cu.L1 [Cu(L1) ₂]	59,78(55,54)	6,53(6,10)	10,12(9,96)	11,50(11,41)
Ni.L1 [Ni(L1) ₂]	58,19(56,02)	6,34(6,15)	9,63(10,05)	10,85(11,51)
Co.L1 [Co(L1) ₂]	58,92(56,00)	6,40(6,15)	9,88(10,05)	11,23(11,50)

*Entre paréntesis se dan los datos teóricos.

Las discrepancias halladas en los datos de análisis elemental indican una estequiometría diferente a la esperada o bien que el sólido está constituido por una mezcla de complejos de diferente estequiometría, probablemente M:L (1:2) y M:L:X (2:2:2) en donde X es un anión coordinante (Cl⁻, OH⁻ o CH₃CO₂⁻) actuando como puente entre dos centros metálicos, tal y como se ha observado con anterioridad en otros agentes fenólicos utilizados en extracción.^[16]

Debido a esto se hace indispensable realizar un estudio previo para determinar la posible especiación en disolución y determinar cuales son las especies con diferente estequiometría que podrían participar en el proceso de extracción.

IV.4. Métodos experimentales empleados en la caracterización de los ligandos y los complejos

IV.4.1 Análisis elemental

Los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre fueron determinados por combustión en un analizador FlashEA1112 (ThermoFinnigan).

IV.4.2 Espectroscopia de IR

Los espectros de IR fueron realizados en un espectrofotómetro BRUKER Vector 22 mediante la técnica de ATR.

IV.4.3 Espectrometría de Masas

Los espectros de masas se realizaron empleando un espectrofotómetro LC-Q-q-TOF de QSTAR Elite para los espectros realizados con la ionización por electrospray (ESI) y con un espectrofotómetro Thermo MAT95XP para los espectros realizados con la técnica de bombardeo rápido con iones de cesio (FAB). Se han mandado las muestras tanto en forma sólida como disueltas en diclorometano.

IV.4.4 Espectrometría de ICP-MS

Los análisis cuantitativos de las extracciones de sales metálicas se han realizado en un ICP-MS de alta resolución de sector magnético Element 2. Las muestras enviadas se enviaron en disolución acuosa.

IV.4.5 Espectroscopia de UV-VIS

Las medidas fueron realizadas en un espectrofotómetro Lambda 900 de doble haz, de la casa Perkin Elmer Instruments, empleándose metanol como disolvente.

IV.4.6 Medidas de pH

Las medidas de pH se han realizado en un pH-metro GLP 22 de la marca CRISON, usando un electrodo selectivo de iones (ESI).

IV.4.7 Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN (^1H , ^{13}C y DEPT) de L1, L2 y L3 se registraron con un espectrofotómetro BRUKER AVANCE 500 operando a 500 MHz, empleándose como disolvente dimetilsulfóxido deuterado.

IV.5. Determinación de la estequiometría de los complejos.

Para comprobar la estequiometría de los complejos sintetizados se han llevado a cabo estudios en disolución con este receptor y diferentes sales de Cu(II) mediante técnicas espectrofotométricas y de espectrometría de masas previos a los ensayos de extracción monitorizados mediante ICP-Masas.

IV.5.1. Valoraciones espectrofotométricas

Las valoraciones espectrofotométricas fueron realizadas sobre disoluciones 10^{-4}M de L1 en metanol. Siguiendo el procedimiento habitual, alícuotas de una disolución de sal de Cu(II) 10^{-2}M (perclorato o sulfato) en metanol se añadieron progresivamente registrándose el espectro de absorción electrónica de la muestra tras cada adición. La representación de la variación del coeficiente de extinción molar de las bandas de absorción frente al número de equivalentes de sal metálica añadida (perfil de valoración) nos permite conocer la relación estequiométrica Cu(II):L1.

IV.5.2. Método de *Job's Plot*

A partir de una disolución de sulfato de cobre(II) 10^{-4}M en metanol y otra de L1 10^{-4}M en presencia de un equivalente de trietilamina, se preparan 11 viales con diferente relación molar Cu(II):L1 y se registran el espectro de absorción electrónico de la muestra. La representación del coeficiente de absorción molar de la banda asociada a la formación del complejo frente a la fracción de Cu(II) nos permite conocer la relación estequiométrica Cu(II):L1 según la siguiente expresión:



donde el máximo de la curva experimental obtenida coincide con un valor de fracción molar de L = $\frac{a}{a+b}$.

IV.5.3. Determinación mediante ICP-MS

Se preparan cinco disoluciones de 5 mL de concentración constante de sal de cobre 10^{-3}M (sulfato o acetato) y creciente de ligando L1 $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $6 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $8 \cdot 10^{-4}\text{M}$ y 10^{-3}M y se ponen en contacto con 5 mL de diclorometano. El sistema bifásico se mantiene bajo agitación durante 16 horas y se extrae la fase acuosa para el análisis del contenido en Cu(II) mediante ICP-Masas. La representación grafica de $\log([\text{Cu(II)}]_{\text{org}}/[\text{Cu(II)}]_{\text{aq}})$ tras la extracción frente al $\log[\text{L1}]$ inicial permite obtener la relación estequiometrica Cu(II):L1.

Para un equilibrio: $n\text{LH}_{(\text{org})} + \text{M}^{\text{n}+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons [\text{M(L)}_n]_{(\text{org})} + n\text{H}^+$

se define $K_e = [\text{M(LH)}_n]_{(\text{org})} / [\text{L}]^n_{(\text{org})} \cdot [\text{M}^{\text{n}+}]_{(\text{aq})}$

donde $D = [\text{M}^{\text{n}+}]_{(\text{org})} / [\text{M}^{\text{n}+}]_{(\text{aq})}$ y, en nuestro caso, $[\text{M}^{\text{n}+}]_{(\text{org})} = [\text{M(L)}_n]_{(\text{org})}$, se puede sustituir en la expresión anterior:

$$K_e = D / [\text{L}]^n_{(\text{org})}$$

Tomando logaritmos en ambos miembros de la ecuación:

$$\log K_e = \log D - n \log [\text{L}] \quad \text{reordenando:}$$

$$\log D = n \log [\text{L}] + \log K_e \quad \text{donde } n \text{ es la relación estequiométrica Cu(II):L1}$$

Nota: $[\text{Cu(L)}_n]_{\text{org}} = [\text{Cu}^{2+}_{(\text{ac})}]_{\text{inicial}} - [\text{Cu}^{2+}_{(\text{ac})}]_{\text{final}}$ (tras extracción).

IV.5.4. Ensayos de extracción líquido-líquido para los cationes Cu(II), Ni(II) y Co(II)

Los experimentos de extracción líquido-líquido se llevaron a cabo en un vial cerrado, poniendo en contacto 5 mL de diclorometano puro con 5mL de una disolución acuosa 0,002M de L1 y 0,001M de la sal metálica que se desea extraer en las que el pH de la disolución varía en orden creciente según siguiente protocolo:

- Medidas en medio ácido: 1,25 mL de una disolución 0,008M de L1 y 1,25 mL de una disolución de la sal metálica de estudio 0,004M, se llevan a 5 mL de volumen final por adición de alícuotas con volúmenes variables de agua y/o de disoluciones de ácido sulfúrico de concentraciones 3 M, 1 M y 0,05 M.
- Medidas en medio básico: 2 mL de una disolución 0,004 M de L1 y 2 mL de una disolución 0,002M de sal metálica se llevan a 5 mL de volumen final por adición

de alícuotas con volúmenes variables de agua y/o una disolución de hidróxido sódico 0,1M.

Los viales se mantienen bajo agitación durante 16 horas, y pasado ese tiempo, se mide el pH de la fase acuosa y se toma una alícuota de 1mL de la disolución acuosa, que se envía a ICP-MS para cuantificar la concentración de metal que ha pasado a la fase orgánica como complejo neutro.

V. Resultados y discusión

V.1. Sales de tiouronio

Se han sintetizado los ligandos orgánicos **L1**, **L2** y **L3** por reacción en éter a temperatura ambiente de 2-cloroetilisotiocianato y del esqueleto fenólico correspondiente (2-amino-4-terc-butilfenol para **L1**, 2-amino-5-clorofenol para **L2** y 2-amino-5-nitrofenol para **L3**), de acuerdo con el procedimiento recogido en la parte experimental. Los datos de análisis elemental concuerdan con las fórmulas propuestas para los tres agentes de extracción y los rendimientos obtenidos para **L1** y **L2** están en torno al 90%, mientras que **L3** presenta un rendimiento de un 44%.

Las espectrometrías de masas, de IR y RMN permiten confirmar en los tres casos la formación de los tres agentes de extracción. El ataque nucleofílico del correspondiente precursor fenólico al 2-cloroetilisotiocianato da lugar a la formación del fragmento tiourea que posteriormente participa en una ciclación intramolecular originando la correspondiente sal de tiouronio (**figura V.1**).

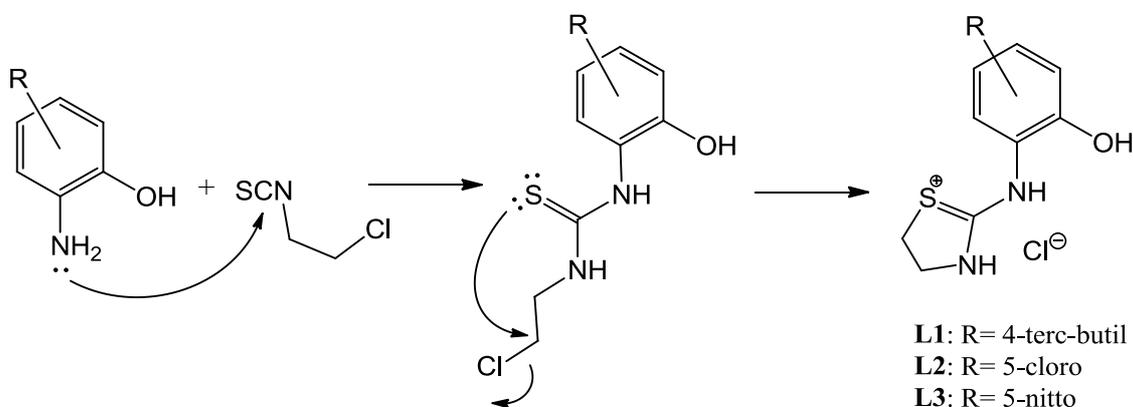


Figura V.1. Mecanismo de reacción propuesto en la formación de los agentes de extracción.

Respecto a los espectros de IR, se observan tres bandas características de los compuestos con tiocarbónicos ($\nu(\text{N-CS-N})_{\text{as}}$: $1420\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{N-CS-N})_{\text{s}}$: $1140\text{-}940\text{ cm}^{-1}$)^[6] y las bandas de vibración del grupo OH, de las cuales la $\nu(\text{O-H})$ aparece total o parcialmente solapada con la $\nu(\text{NH})$ en todos los espectros en la región de $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$). Las tres bandas características de los grupos tiouronio recogidas en la **tabla V.1** se encuentran fuertemente acopladas a la banda $\nu(\text{C-N})$ ($1360\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$) en fragmentos aromáticos debido a la deslocalización existente. Asimismo, en sales de

tiouronio, es frecuente observar valores en torno a 1640 cm^{-1} para la banda correspondiente a $\delta(\text{NH})$ ($1570 - 1395\text{ cm}^{-1}$).^[15] Por otra parte, las vibraciones de los grupos sustituyentes de cada ligando se encuentran identificadas y claramente definidas (banda de intensidad media en 1448 cm^{-1} para la tensión asimétrica de los enlaces $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ en L1, banda intensa en 1075 cm^{-1} para banda acoplada a relajación del anillo de $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ en L2 y una banda intensa a 1519 cm^{-1} característica de la vibración del grupo $\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}}$ en L3). Las principales bandas se encuentran en la **tabla V.1.**^[6]

Tabla V.1. Bandas de IR (en cm^{-1}) asociadas al fragmento tiouronio para los agentes de extracción L1, L2 y L3

	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{N}-\text{CS}-\text{N})_{\text{as}}$	$\nu(\text{N}-\text{CS}-\text{N})_{\text{s}}$
L1	1634	3119	1338	822
L2	1626	3071	1419	910
L3	1632	3074	1342	1075

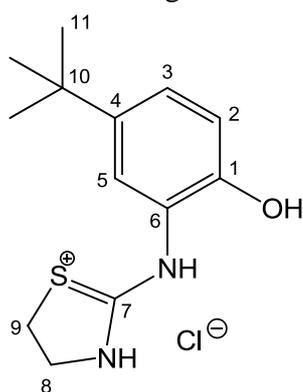
Es de esperar que el grupo tiouronio se encuentre implicado en una interacción de enlace de hidrógeno bifurcado con el anión cloruro por lo que la posición de la vibración $\delta(\text{NH})$ no solo dependerá del tipo de sustituyente presente en el esqueleto aromático sino que también se verá afectada por el contraión que acompañe al catión orgánico.

En los espectros de masas de cada compuesto, registrados en modo positivo en una mezcla etanol/acetonitrilo/agua mediante técnica ESI, se observa el pico correspondiente a la entidad pseudomolecular $[\text{L}+\text{H}]^+$ a m/z 251 (L1), 229 (L2) y 240 (L3) u.m.a. con un 100% BPI en los tres casos, lo que confirma que se ha producido la adición nucleófila y posterior ciclación intramolecular del esqueleto fenólico al 2-cloroetilisotiocianato.

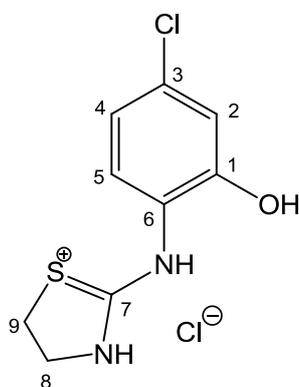
Los espectros de RMN de protón, carbono-13 y DEPT realizados en $\text{DMSO}-d_6$, sólo fueron registrados para los ligandos L1 y L2. En los espectros de RMN protón aparecen bien resueltos (**tabla V.2.**) y en ambos casos se pueden diferenciar claramente la región alifática y aromática. En ambos casos los protones H8 y H9 se presentan como sendos tripletes a valores de desplazamiento muy similares *ca.* 3,55 y 3,92 ppm, respectivamente, observándose en el caso del ligando L2 un singlete a 1,21 ppm

correspondiente a los protones metílicos del grupo terc-butilo. En la región aromática se aprecian en ambos casos todas las señales correspondientes a los protones directamente enlazados al anillo fenólico (7,25 – 6,94 ppm), mientras que no se observan las señales de los protones de los grupos OH y NH al tratarse de protones ácidos que se encuentran en intercambio con el medio.^[9] En el caso de L2, sí se aprecia una señal ancha en torno a 11,0 ppm, si bien para poder realizar una asignación inequívoca de la misma sería necesario realizar experimentos bidimensionales HMBC y HSQC.

Tabla V.2. Asignación de las señales de RMN ¹H (ppm) para L1 y L2.^[9]



L1



L2

	L1	L2
H2	6,93 (d, 1H ⁺) ³ J = 8,6 Hz	7,19 (d, 1H ⁺) ⁴ J = 2,1 Hz
H3	7,26 (dd, 1H ⁺) ³ J = 8,6 Hz ⁴ J = 2,4 Hz	-
H4	-	6,92 (dd, 1H ⁺) ³ J = 8,4 Hz ⁴ J = 2,1 Hz
H5	7,15 (d, 1H ⁺) ⁴ J = 2,4 Hz	7,24 (d, 1H ⁺) ³ J = 8,5 Hz
H8	3,91 (t, 2H ⁺) ³ J = 7,3 Hz	3,92 (t, 2H ⁺) ³ J = 7,4 Hz
H9	3,55 (t, 2H ⁺) ³ J = 7,5 Hz	3,58 (t, 2H ⁺) ³ J = 7,5 Hz
H11	1,21 (2, 9H ⁺)	-
OH	-	-
NH	-	-

Abreviaturas: s: singlete, d: doblete, dd: doble doblete, t: triplete, a: ancha.

El espectro de carbono-13 del ligando L1 presenta nueve de las once señales esperadas a valores de δ (ppm) 35,87; 36,32; 39,0; 54,31; 121,54; 128,36; 131,90; 147,57; 154,37; mientras que el del ligando L2 presenta siete de las nueve esperadas a valores de δ (ppm) 30,77, 49,17, 116,58, 119,11, 128,18, 133,12, 153,21.

V.2. Complejos de Cu(II), Ni(II) y Co(II) derivados de L1

Al hacer reaccionar el ligando L1 con acetato de cobre (II), níquel(II) o cobalto(II) en relación molar 1:2 (M:L), de acuerdo con las condiciones descritas en la parte experimental, se obtuvieron en todos los casos sólidos color marrón oscuro solubles en diclorometano y estables al aire.

La espectroscopia de IR es una técnica de caracterización muy útil en la Química de la Coordinación que nos permite no sólo confirmar la formación de los ligandos orgánicos presentes, sino también en ocasiones, el modo de coordinación de estos en la esfera de coordinación del centro metálico. En nuestro caso, tras la formación del complejo deberíamos apreciar modificaciones sustanciales en las siguientes vibraciones activas en IR:

- Desaparición de las bandas de tensión y flexión (O–H) tras la desprotonación del grupo OH del fenol.
- Aparición de las bandas de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{S})$ gran intensidad asociadas a la formación de los grupos imina y tioéter derivadas de desprotonación del nitrógeno aromático del grupo tiouronio.
- Aparición de tensiones Metal–X (donde X= átomo dador N, O), aunque lamentablemente éstas aparecen generalmente a valores inferiores a 400 cm^{-1} y su estudio queda excluido en la presente memoria.

Cabe destacar que tras la coordinación al centro metálico y aparición de enlaces de hidrógeno intramoleculares (efecto *pseudomacroclícico*) es de esperar que se produzca un desplazamiento del valor de las tensiones descritas anteriormente respecto al valor que éstas presentarían en el ligando libre neutro, por lo que en la **tabla V.3.** sólo se recogen las variaciones más significativas y fácilmente reconocibles en los espectros registrados en KBr.

Tabla V.3. Principales bandas de IR para los complejos de cobre(II), níquel(II) y cobalto(II).

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$
Cu.L1	1588	1647	2959	1264	652
Ni.L1	1585	1643	2953	1283	653
Co.L1	1581	1642	2952	1283	651

La aparición de la banda característica de los grupos imino $\nu(\text{C}=\text{N})$ junto con los desplazamientos de las tensiones observadas en el ligando libre parecen sugerir la existencia de una interacción ligando –metal en los tres casos.

Los sólidos aislados fueron estudiados mediante espectrometría de masas ESI y FAB en modo positivo para su caracterización estructural. En todos los casos se encontraron picos correspondientes a la entidades $[\text{L1}]^+$ m/z 251 y al dímero $[(\text{L1})_2]^+$ m/z 499 (**tabla V.4.**). Los espectros ESI y FAB del sólido Cu.L1 presentan los picos correspondientes a las entidades $[\text{Cu}(\text{L1})_2]^+$ m/z 561 (100%) y $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\mu\text{-Cl})]^+$ m/z 661 (15%), monómero de estructura plano cuadrada y dímero binuclear con puente cloruro respectivamente. Este resultado parece indicar que la especie pseudomacrocíclica neutra $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ se forma, si bien otras estequiometrías con aniones coordinados actuando como puente entre dos centros metálicos también pueden estar presentes. En el caso de los sólidos Ni.L1 y Co.L1 se observan picos correspondientes a estequiometrías más complejas: $[\text{M}_2(\text{L1})_3]^+$ [m/z 865 (100%) Co.L1; m/z 863 (10%) Ni.L1] y $[\text{M}_4(\text{L1})_4]^+$ [m/z 1229 (25%) Co.L1; m/z 1227 (35%) Ni.L1].

Estos datos parecen indicar que las posibles especies presentes en disolución durante los ensayos de extracción líquido-líquido puedan ser diferentes dependiendo del catión a extraer. Hecho que puede modificar la selectividad y efectividad del proceso.

V.3. Determinación de la estequiometría del complejo de Cu(II) con L1 en disolución

El espectro de absorción electrónica del receptor L1 en metanol presenta dos bandas cuyos máximos de encuentra a 245 nm ($\epsilon_0= 12.500$) y 285 nm ($\epsilon_0= 9.000$) asociadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del esqueleto aromático del receptor. La valoración espectrofotométrica de L1 en metanol con CuSO_4 en presencia de trietilamina provoca las variaciones espectrales recogidas en la **figura V.2**.

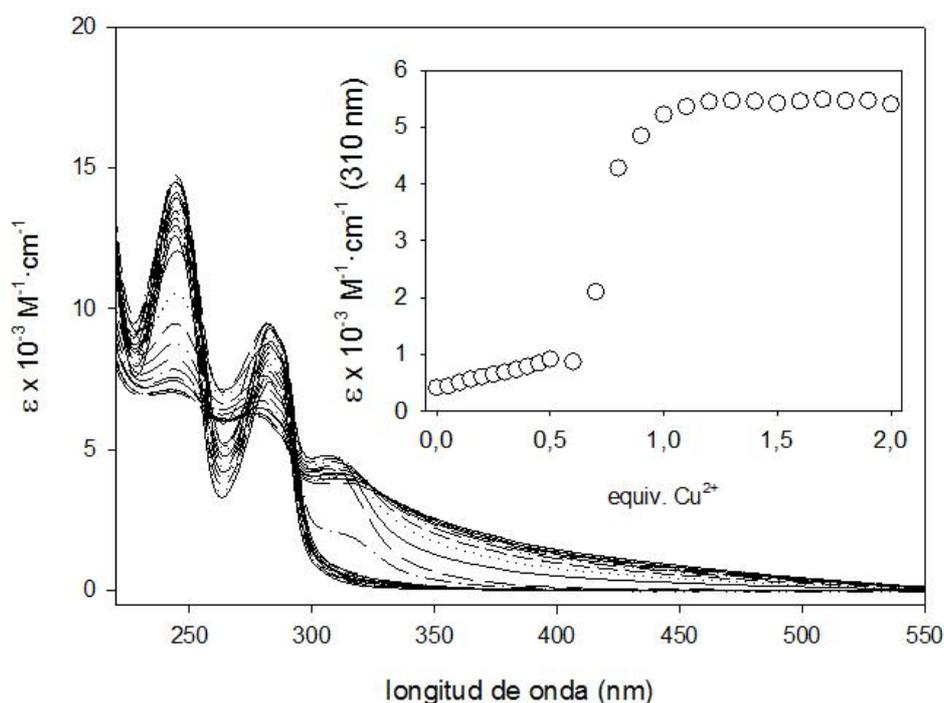
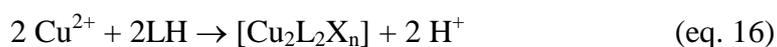
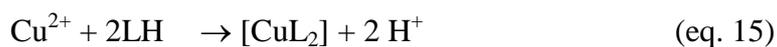


Figura V.2. Valoración espectrofotométrica del ligando L1 (10^{-4} M) con CuSO_4 (10^{-2} M) realizada en metanol en presencia de un equivalente de trietilamina y perfil de valoración a 310 nm.

El perfil de valoración en el máximo de la banda de transferencia de carga centrada a 310 nm nos indica la existencia en disolución de dos equilibrios correspondientes a la formación de dos especies de diferente estequiometría de acuerdo con las expresiones:



donde X= Cl^- , OH^- ($n=2$) o SO_4^{2-} ($n=1$) presentes en el medio acuoso.

Esto estaría de acuerdo con la formación inicial de un complejo de estequiometría 1:2 (M:L) que evolucionaría a un complejo binuclear de estequiometría 1:1 (M:L) en exceso de Cu(II), en la que ligandos coordinantes estarían actuando como puente entre los iones metálicos (**figura V.3.**)

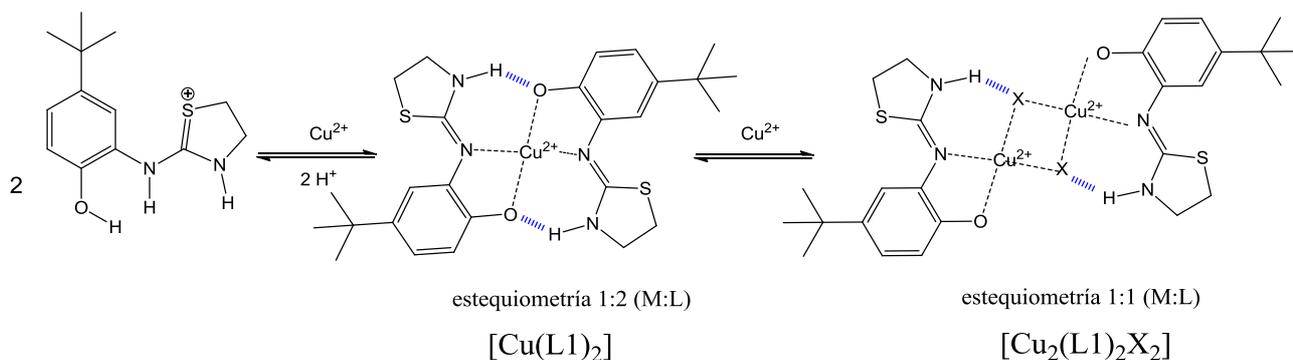


Figura V.3. Equilibrios presentes en disolución durante la coordinación al ion cobre(II) con el ligando L1.

El análisis de *Job's Plot* realizado a 310 nm para un sistema $CuSO_4:L1$ en metanol (**figura V.4.**) en presencia de un equivalente de trietilamina resulta difícil de interpretar. Esta técnica no es la más adecuada cuando en disolución se encuentran en equilibrio varias especies de diferente estequiometría. Tal y como sugiere la valoración espectrofotométrica, es posible encontrar estequiometrías M:L (1:1) y (1:2) y el perfil obtenido mediante *Job's Plot* sugiere la presencia de estas especies al apreciarse dos inflexos a 0,5 y a 0,67, respectivamente.

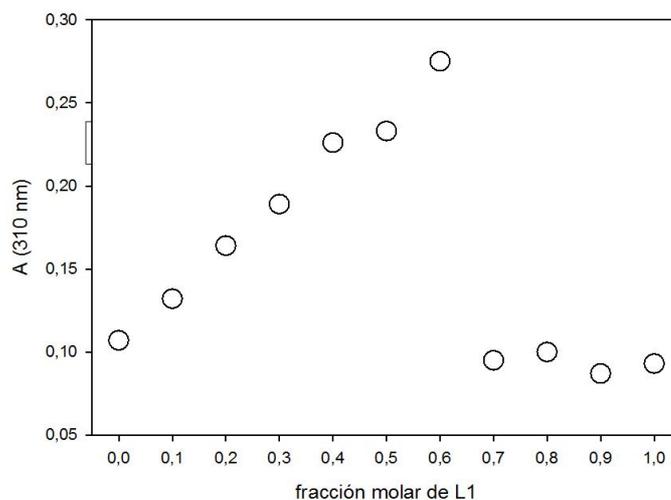


Figura V.4. Representación de *Job's Plot* para el sistema Cu(II):L1

Otra técnica que se ha utilizada para apoyar los estudios espectrofotométricos ha sido la determinación de la relación Cu:L mediante una extracción líquido-líquido monitorizada mediante ICP-MS, a partir de varias disoluciones de ligando y complejo, en las cuales, la concentración de ligando varía desde $2 \cdot 10^{-4}$ M hasta 10^{-3} M, mientras mantiene constante la concentración de la sal metálica empleada (CuSO_4 y $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CMe})_2$) a 10^{-3} M (**figura V.5.**).

De acuerdo con lo descrito en el **apartado IV.2.5.3** de la presente memoria, a partir de la representación del $\log[L1]$ frente a $\log D$ (definido como $[\text{Cu}_{(\text{org})}/\text{Cu}_{(\text{ac})}]$) y según la expresión:

$$\log D = n \log[L] + \log K_e$$

podemos determinar la relación molar M:L (valor de **n**) a partir de la pendiente obtenida mediante la regresión lineal de los valores experimentales.

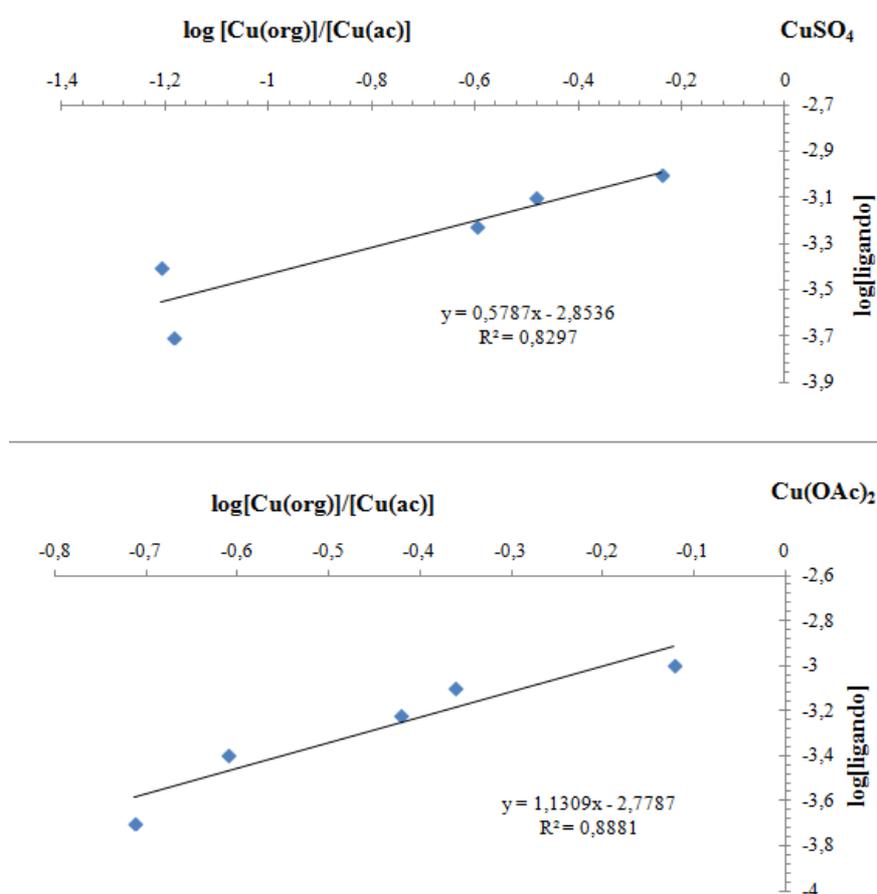


Figura V.5. Representación de los datos obtenidos para los estudios de relación molar M:L mediante extracción líquido-líquido monitorizada mediante ICP-MS.

Se puede observar como la presencia de un anión coordinante de carácter básico como el acetato, promueve la migración de la especie de estequiometría M:L (1:1), lo cual estaría de acuerdo con la formación de un complejo binuclear neutro de fórmula $[\text{Cu}_2(\text{L}1)_2\text{X}_2]$, donde $\text{X} = \text{OH}^-$ o CH_3COO^- , tal y como sugerían los resultados obtenidos a partir de los datos espectroscópicos. En el caso de emplear el anión sulfato, menos básico, se produce una situación completamente diferente, en la cual se favorece la migración de especies mononucleares neutras de estequiometría M:L (1:2) de acuerdo con un complejo de fórmula $[\text{Cu}(\text{L}1)_2]$. Resulta interesante destacar que el pH del medio puede ser determinante a la hora de promover la formación de una u otra estequiometría.

V.4. Estudios de extracción

Entre los objetivos del presente trabajo se encuentra el análisis de la selectividad de un agente de extracción hacia cobre(II) frente a cobalto(II) y níquel(II). Para que un agente de extracción muestre una elevada eficacia, éste debe de cumplir una serie de requisitos:^[13]

- **Estabilidad:** La constante de formación del complejo debe ser elevada, ya que de lo contrario, la selectividad del ligando es irrelevante y además, los complejos formados tienen que ser estables frente a hidrólisis y resistentes a la oxidación.
- **Velocidad:** La eficacia de la extracción radica en que ésta pueda realizarse rápidamente, tanto la formación del complejo como su transferencia a la fase orgánica.
- **Separación:** Al concluir la extracción, es necesario que las fases alcancen el equilibrio rápidamente.
- **Solubilidad:** Los complejos formados han de ser solubles en la fase orgánica.
- **Síntesis:** Para que el proceso sea rentable económicamente la síntesis de los ligandos ha de ser lo más sencilla y barata posible.

En nuestro caso, podemos decir que el receptor fenólico con grupo tiouronio sintetizado L1 y los complejos de él derivados cumplen con estos requisitos.

En un proceso de extracción tradicional, una disolución acuosa de la sal metálica se pone en contacto con un disolvente orgánico que contiene el agente complejante. De esta manera, el ligando transfiere selectivamente al ión metálico a la fase orgánica por medio de la formación de un complejo neutro, tal y como se recoge en la ecuación 13. Durante el proceso de complejación al ion metálico en la fase acuosa es de esperar que el ligando ceda protones al medio y se originen especies neutras cuya solubilidad en el medio orgánico se ha visto incrementada gracias a la incorporación del grupo terc-butilo en el esqueleto del ligando (elevada velocidad de migración). Por otro lado, es de esperar que los grupos NH y fenolato coordinado interaccionen preorganizando la estructura, generando compuestos de estructura *pseudomacrocíclica*, lo cual incrementa la estabilidad de las especies extraídas.

Debido a la ausencia de patrones para ICP correspondientes, las concentraciones de Cu(II), Ni(II) y Co(II) en fase orgánica se determinaron por diferencia a partir de las concentraciones inicial y final (tras extracción) para cada valor de pH, y la eficiencia del proceso de extracción se calculó según la expresión:

$$\% E = \frac{[M_{(org)}^{2+}]}{[M_{(ac)}^{2+}]_i} \times 100 = \frac{[M_{(ac)}^{2+}]_i - [M_{(ac)}^{2+}]_f}{[M_{(ac)}^{2+}]_i} \times 100 \quad (\text{ec. 17})$$

La representación gráfica de %E frente a pH es lo que se conoce como curva-S, debido a su forma característica. Una forma rápida de conocer la selectividad y eficacia de un receptor frente a diferentes iones consiste en la determinación del valor de $pH_{1/2}$, que se define como el valor de pH para el que la mitad del ión metálico presente ha sido transferido a la fase orgánica, es decir, cuando el coeficiente de distribución D es igual a 1.^[13]

$$D = \frac{[M_{(org)}^{2+}]}{[M_{(ac)}^{2+}]} \quad (\text{ec. 18})$$

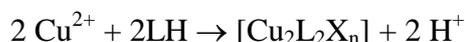
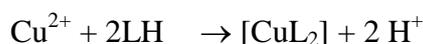
El valor de $pH_{1/2}$ se determina a partir de la representación gráfica del pH frente al %E para cada metal, representando el valor de $\log(\%E)$ frente a pH. El punto de corte del gráfico resultante con el eje abscisas será el valor de $pH_{1/2}$. Como las constantes de equilibrio son distintas para cada metal, se puede controlar la selectividad en un proceso de extracción con el ajuste de pH, de tal manera que D tenga un valor elevado para un metal y pequeño para otro.^[13] La comparación del valor de $pH_{1/2}$ para cada metal nos permitirá conocer la selectividad del receptor, de forma que aquel metal que presente un

valor de $pH_{1/2}$ más bajo será el que forme un complejo más estable con el agente de extracción. Hay que recordar que en el proceso de extracción hidrometalúrgico los agentes utilizados coordinan y extraen los iones de acuerdo con un mecanismo “*pH-swing*” (pH-oscilante) y que la fase acuosa o lixiviado puesto en contacto con la fase orgánica suele encontrarse a valores de pH muy bajos. Así, entre varios iones presentes y a pH bajos, el agente de extracción únicamente transferirá a la fase orgánica aquel ion metálico que presente un valor de $pH_{1/2}$ más bajo.

V.3.1. Estudio de extracción del ion cobre(II) con L1

Se realizaron experimentos de extracción líquido-líquido en un sistema bifásico agua/diclorometano de acuerdo con el protocolo descrito en la parte experimental en relaciones molares metal:ligando 1:1 y 1:2.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la valoración espectrofotométrica del ligando L1 con Cu(II) es posible que el ion Cu(II) pueda coordinarse al receptor para originar dos especies descritas según los siguientes equilibrios:



donde $X = Cl^-, OH^-$ ($n=2$) o SO_4^{2-} ($n=1$) presentes en el medio acuoso.

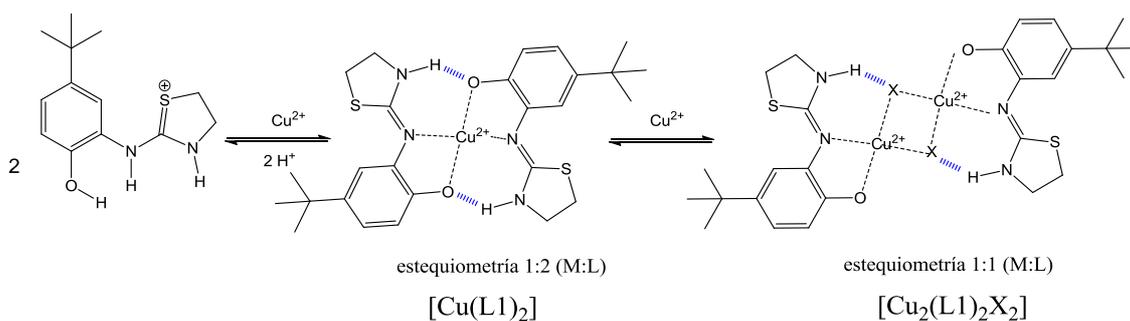


Figura V.6. Equilibrios presentes en disolución durante la coordinación al ion cobre(II) con el ligando L1.

El estudio de las curvas-*S* obtenidas nos permite realizar un análisis de la estequiometría de las especies de cobre(II) transferidas a la fase orgánica una vez que el ion metálico es complejoado por el agente de extracción.

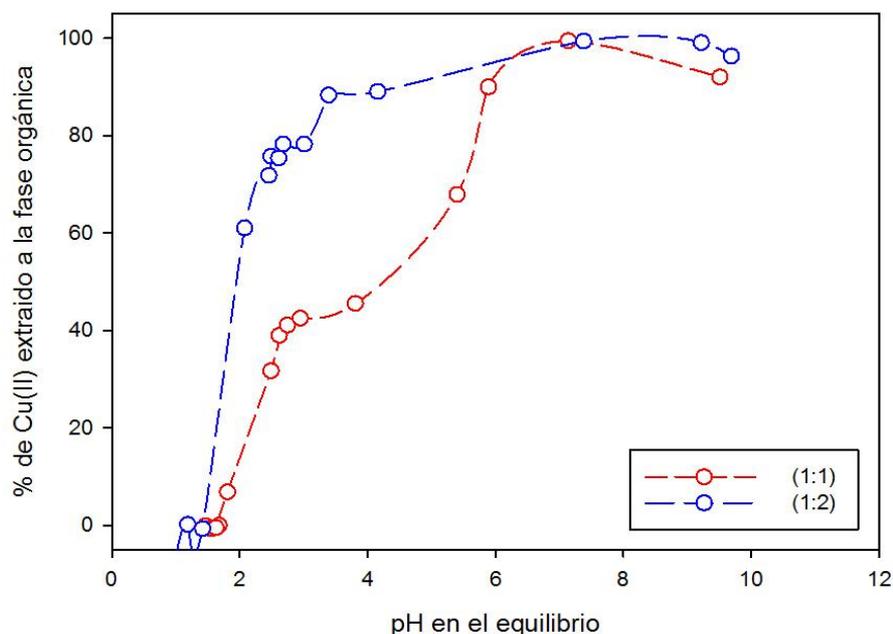


Figura V.6. Curvas-S de extracción líquido-líquido en cloroformo para Cu(II) para relaciones molares iniciales M:L (1:1) y (1:2)

El perfil de las curvas parece sugerir que en exceso de receptor (curva-S relación 1:2 (M:L)) el ion Cu(II) es transferido a la fase acuosa de acuerdo con la formación de una especie planocuadrada *pseudomacroclícica* con un valor de $pH_{1/2}$ de 2,01. Cuando el experimento se realiza en relación (1:1) la curva-S presenta dos inflexos de acuerdo con dos estequiometrías diferentes en función del pH del medio. Así, podemos ver como en medio ácido se transfiere aproximadamente un 40% del Cu(II) de por formación de la especie planocuadrada $[Cu(L1)_2]$. Un aumento de pH permite observar como se alcanza una extracción del 100% a un valor aproximad de pH 6,5. La estequiometría de la especie extraída debe mantener una relación estequiométrica 1:1, por lo que se propone la formación de un compuesto binuclear de cobre(II) en la que sendos aniones hidroxilo actúan como puente entre los centros metálicos. Recordemos que en el espectro de masas FAB de sólido Cu.L1 se registró un pico asociado a la especie dímera $[Cu_2(L1)_2(\mu-Cl)]^+$ m/z 661 (15%). El hecho de que sea a pH básico cuando se produce la extracción según una estequiometría $[Cu(L1)_2X_2]$ parece indicar que es el OH^- el que actúa como puente, ya que de ser el anión Cl^- la extracción del 100% de Cu(II) se produciría independientemente del pH del medio.

V.3.2. Estudio de extracción de los iones níquel(II) y cobalto(II) con L1

Se realizaron experimentos de extracción líquido-líquido en un sistema bifásico agua/diclorometano de acuerdo con el protocolo descrito en la parte experimental empleando sulfatos de Ni(II) y Co(II) en relación molar metal:ligando 1:2.

El análisis de las curvas-S obtenidas nos permite concluir, al igual que comentamos anteriormente para el ion Cu(II), la existencia de especies de Ni(II) y Co(II) neutras de diferente estequiometría en función del pH (**Figura V.7**). Los espectros de masas FAB sugerían la presencia de especies $[M_2(L1)_3]^+$ [m/z 865 (100%) Co.L1; m/z 863 (10%) Ni.L1] que podrían migrar a la fase orgánica transfiriendo uno de los aniones presentes en medio acuoso, presumiblemente el Cl^- por su menor energía de solvatación. Un aumento del pH del medio permite una extracción cuantitativa de ambos metales a valor de pH 7 y 8 para Ni(II) y Co(II), respectivamente.

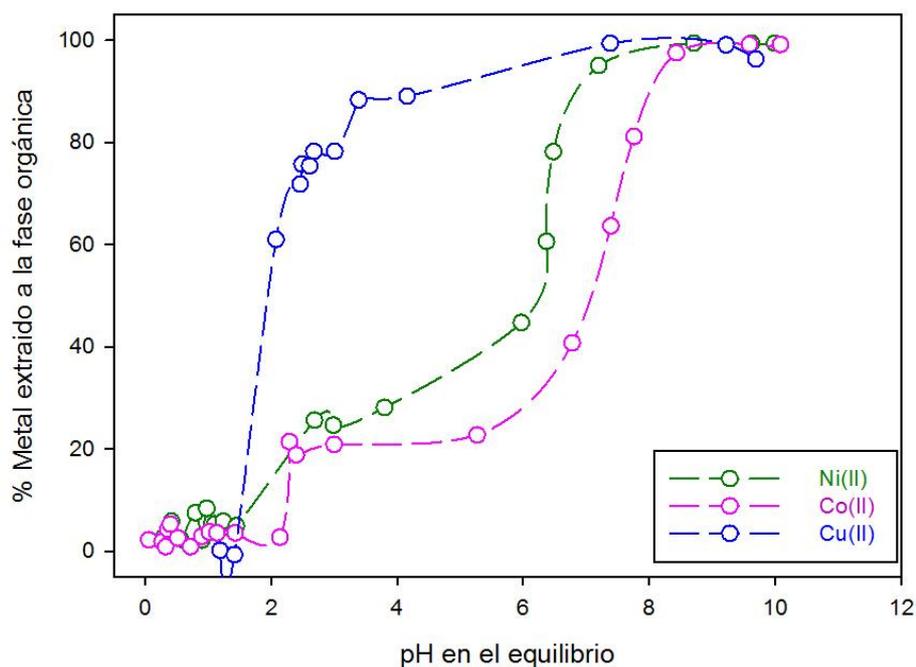


Figura V.7. Curvas-S de extracción líquido-líquido para Ni(II) y Co(II)

De acuerdo con lo comentado anteriormente, cuanto menor es el valor de $pH_{1/2}$ más efectiva es la extracción del ion metálico en cuestión. La comparación de los valores de $pH_{1/2}$ obtenido para estos tres cationes recogidos en la **tabla IV.5** nos permite definir la siguiente secuencia de eficacia en la extracción:



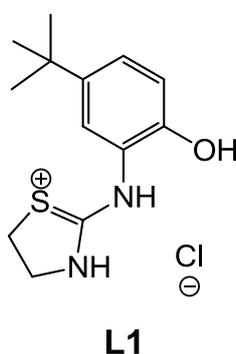
así como concluir que el receptor L1 manifiesta una clara selectividad hacia el ion Cu(II).

Tabla V.5. Valores de $\text{pH}_{1/2}$ obtenidos en las extracciones, y la diferencia de pH medios de cada metal estudiado respecto al Cu(II) 2:1

	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)
pH_{1/2}	2,01	6,25	7,03
ΔpH_{1/2}	-	4,24	5,02

VI. Conclusiones

Se han sintetizado y caracterizado tres agentes de extracción (L1, L2 y L3) basados en un esqueleto fenólico sustituido que contiene el grupo funcional tiouronio y se ha estudiado las propiedades coordinativas del receptor L1 (**Figura VI.1**), frente a los iones cobre(II), níquel (II) y cobalto (II). Asimismo, se han realizado estudios espectrofotométricos en disolución para determinar la estequiometría de los posibles complejos derivados de L1 con estos tres cationes y realizados los correspondientes ensayos de extracción líquido-líquido frente a estos metales.



Cloruro de 2-((5-(terc-butil)-2-hidroxifenil)amino)-4,5-dihidro-3H-tiazol-1-io (L1).

Se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. El receptor L1 reacciona con el ion Cu(II) para formar un complejo neutro plano cuadrado que responde a la fórmula $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$. Esta especie se encuentra estabilizada por efecto *pseudomacrocíclico* y es soluble en disolventes orgánicos.
2. Los estudios espectrofotométricos realizados revelan que también pueden existir complejos de cobre de una estequiometría 1:1 (M:L) en disolución, lo cual se podría justificar con la presencia de aniones actuar como puente entre dos centros metálicos dentro de una estructura binuclear $[\text{Cu}(\text{L1})_2\text{X}_2]$.
3. Los ensayos de extracción realizados a diferente relación molar M:L (Cu:L1) confirman que el ion Cu(II) es transferido a la fase orgánica como especie $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ a valores de pH ácidos, mientras que un aumento de pH sugiere que la transferencia se produce a través de la formación de especies $[\text{Cu}(\text{L1})_2(\mu\text{-OH})_2]$.
4. Los valores de $\text{pH}_{1/2}$ obtenidos tras los ensayos de extracción para Cu(II), Ni(II) y Co(II) en relación molar M:L (1:2) indican que el receptor L1 extrae selectivamente al Cu(II) frente a Co(II) y Ni(II). A $\text{pH}=4,2$, el 89% del Cu(II) se transfiere a la fase orgánica, mientras que sólo el 20% de Ni(II) y Co(II) se transfiere bajo las mismas condiciones.

VI. Conclusions

Three extractants (L1, L2 and L3) were synthesized, and the coordinative properties of one of the ligands (Figure VI.1) related to copper (II), nickel (II) and cobalt (II) were studied, and also the selectivity in the extraction of copper (II) in front of the metals mentioned above were studied.

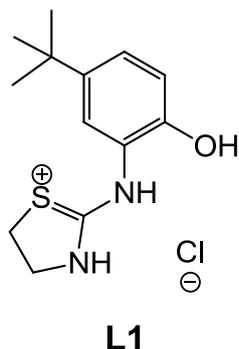


Figure VI.1. Thiouronium salt (L1) with a tert-butyl substituent.

Reaching the following conclusions:

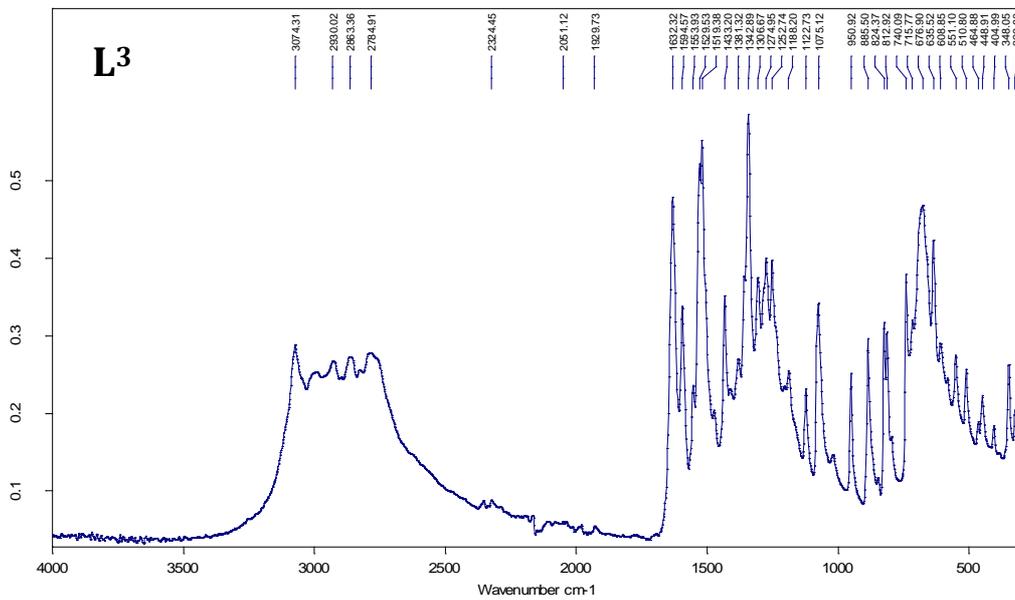
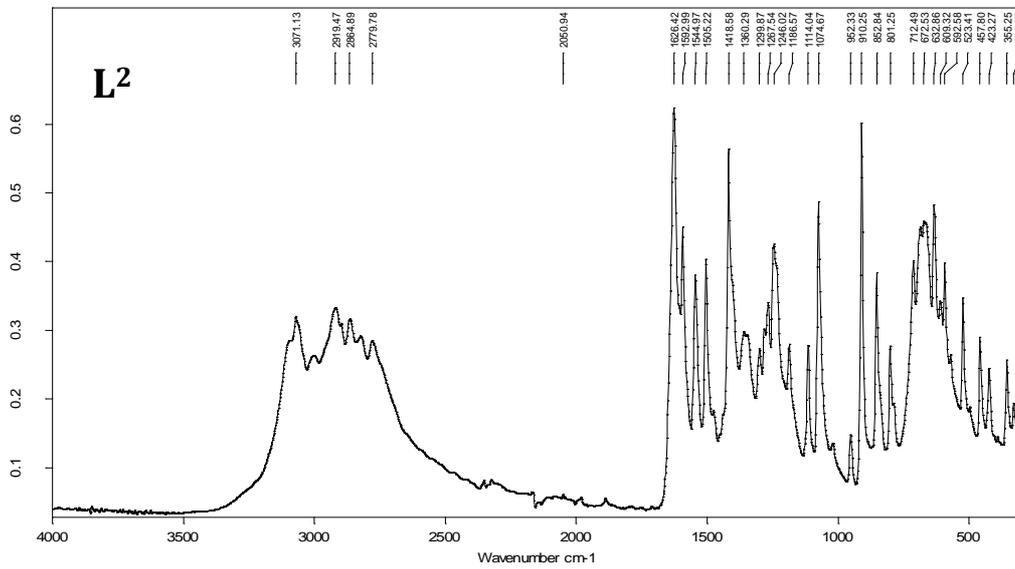
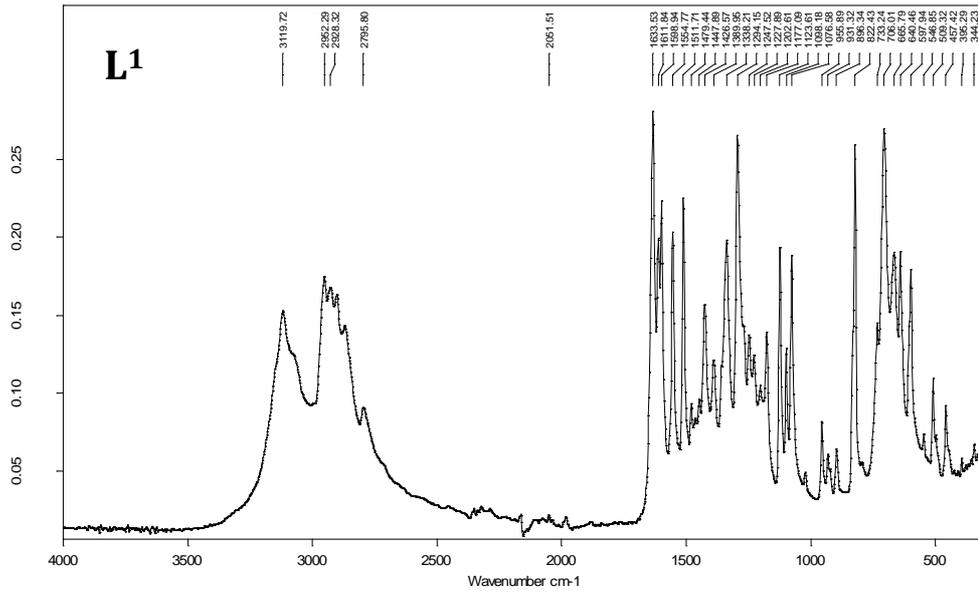
1. L1 receptor reacts with Cu (II) ion, obtaining a square-planar neutral Complex, corresponding with the formula $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$. This complex is stabilized by pseudomacrocyclic effect, and it's soluble in organic solvents.
2. Spectrofotometrical studies realized reveals than stochiometry 1:1 (M:L) in complex of Cu(II) can also exist in solution, which could be justified by the presence of anions who acts like bridges between both metallic centres in a binuclear structure $[\text{Cu}(\text{L1})_2\text{X}_2]$.
3. Extraction essays made at different molar relation M:L (Cu:L1) confirms that Cu(II) ion is transferred to organic phase as $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$ species in acid pH, whereas an increasement in pH suggest than transference is produced by the formation of $[\text{Cu}(\text{L1})_2(\mu\text{-OH})_2]$ species.
4. $\text{pH}_{1/2}$ values obtained after extraction essays for Cu(II), Ni(II) and Co(II) indicates than L1 extracts selectively Cu(II) in front of Ni(II) and Co(II). At $\text{pH}=4,2$, 89% of Cu(II) is transferred to organic phase, while only 20% of Ni(II) and Co(II) is transferred under the same conditions.

VII. Bibliografía

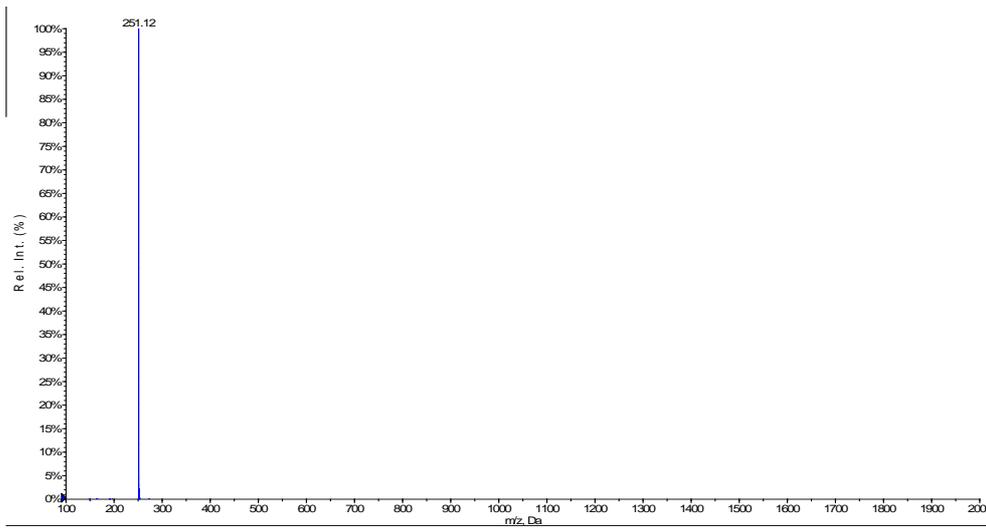
- [1] G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva* ; Ed. Pearson Hill, 2º Edición; **2000**.
- [2] Stuart G. Galbraith, Peter A. Tasker, *The Design of Ligands for the Transport of Metal Salts in Extractive Metallurgy*; *Supramolecular Chemistry*; **2005**, 17, 191-207.
- [3] Peter A. Tasker, Christine C. Tong, Arjan N. Westra, *Co-extraction of cations and anions in base metal recovery*; *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, 251, 1868-1877.
- [4] Stuart G. Galbraith, Qiang Wang, Li Li, Alexander J. Blake, Claire Wilson, Simon R. Collinson, Leonard F. Lindy, Paul G. Plieger, Martin Schröder, Peter A. Tasker, ; *Anion Selectivity in Zwitterionic Amide-Functionalised Metal Salt Extractants*; *Journal of Chemical Education*, **2007**, 13, 6091-6107.
- [5] Ross S. Forgan, Peter A. Wood, John Campbell, David K. Henderson, Fiona E. McAllister, Simon Parsons, Elna Pidcock, Ronald M. Swart, Peter A. Tasker; *Supramolecular chemistry in metal recovery; H-bond butterssing to tune extractant strength*; *Chem. Commun.*, **2007**, 4940-4942.
- [6] G. Socrates; *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*; Ed. Wiley; 3º Edición.
- [7] P. Atkins, *Química Inorgánica*; Ed. McGraw Hill, Cuarta Edición.
- [8] Andrés E. Luengo, “*Medición del poder de mercado en la industria del cobre de Estados Unidos: Una aproximación desde la perspectiva de la Nueva Organización Industrial Empírica*”. Universitat Autònoma de Barcelona, **2011**.
- [9] L. G. Wade; *Química Orgánica*; Ed. Pearson Hill; 5º edición.
- [10] Peter A. Tasker: *Exploiting supramolecular chemistry in metal recovery: novel zwitterionic extractants for nickel(II) salts*; *Dalton Trans.*, **2003**, 1932-1940.
- [11] A. R. Burkin, *Chemical Hydrometallurgy – Theory and Principles*, Imperial College, London, **2001**.
- [12] Feng He, Jane Howe, Wei Y. Wang, Liyuan Liang, Baohua Gu, Eric Pierce, *Patente 69PKPL*, **2012**.
- [13] Raquel Ferreirós Martínez, *Tesis Doctoral de la UDC*, **2009**.
- [14] P. A. Tasker, P. G. Plieger, L.C. West; *Compr. Coord. Chem. II*, **2004**, 9.
- [15] R. Mecke; *Spektroskopische Untersuchungen an organischen Ionen-III*; *Spectrochimica Acta*, **1961**, 17, 530-544.
- [16] a) Ross S. Forgan, James E. Davidson, Stuart G. Galbraith, David K. Henderson, Simon Parsons, Peter A. Tasker, Fraser J. White, *Transport of metal salts by zwitterionic ligands; simple but highly efficient salicylaldehyde extractants*, *Chem. Commun.*, **2008**, 4049-4051.

VIII. Apéndice

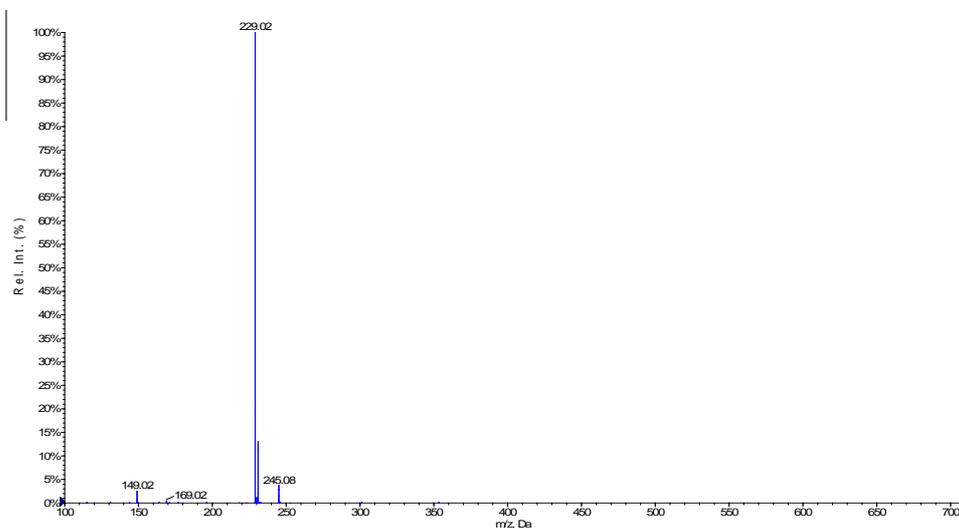
Espectros IR de L1, L2 y L3



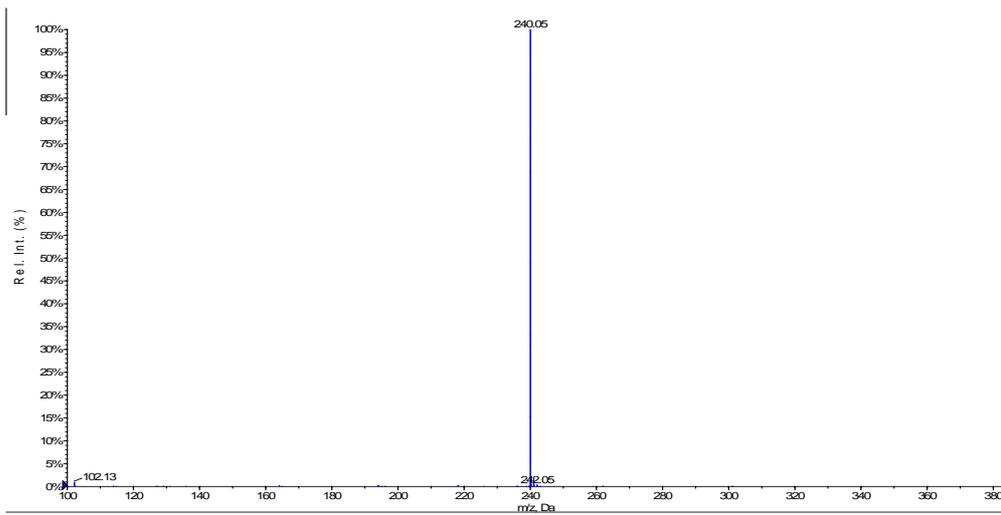
Espectros ESI(+) de L1, L2 y L3



L¹



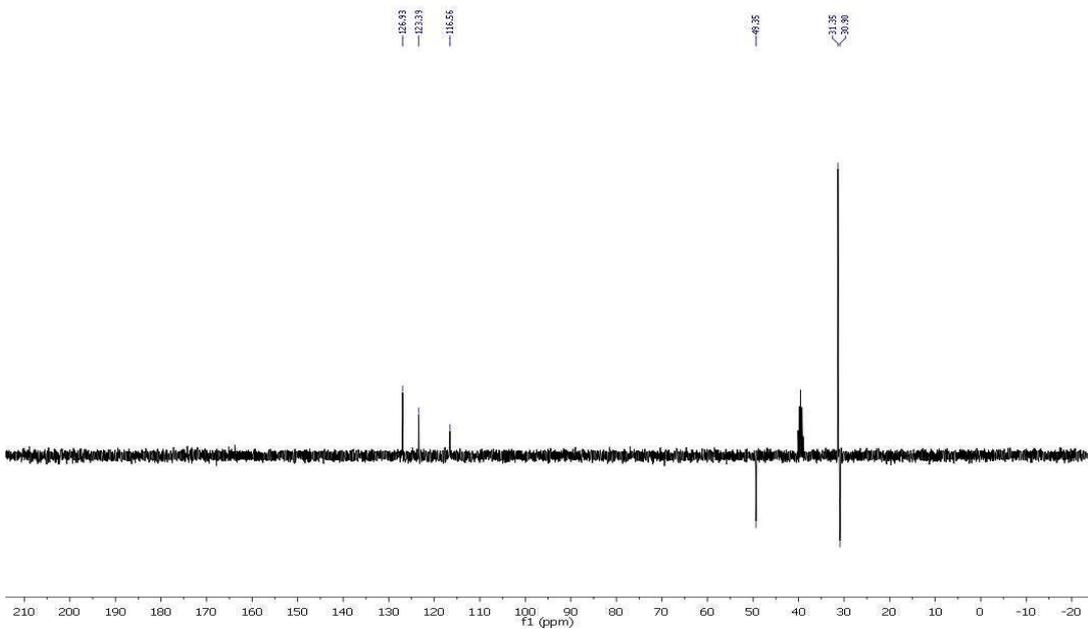
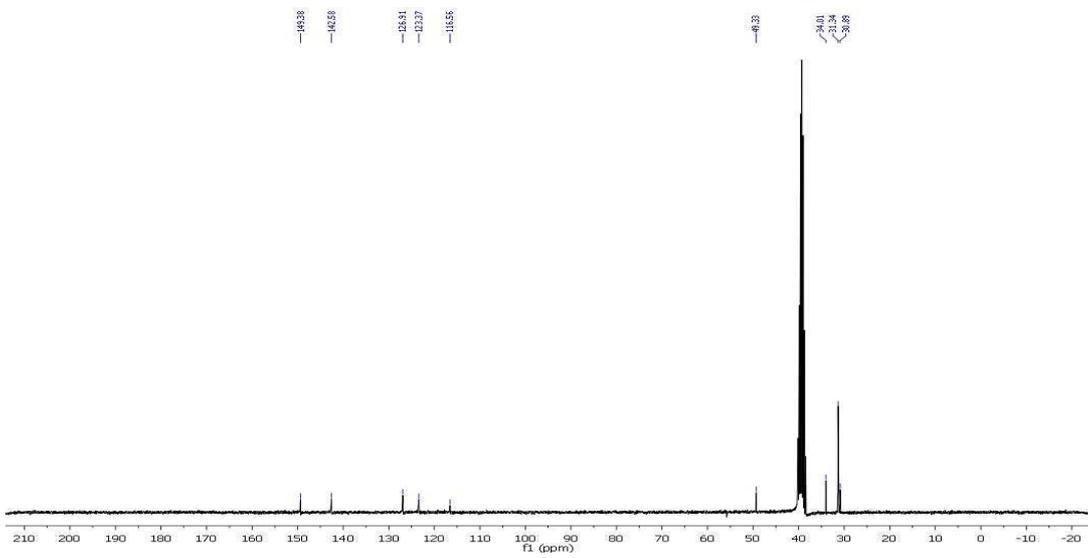
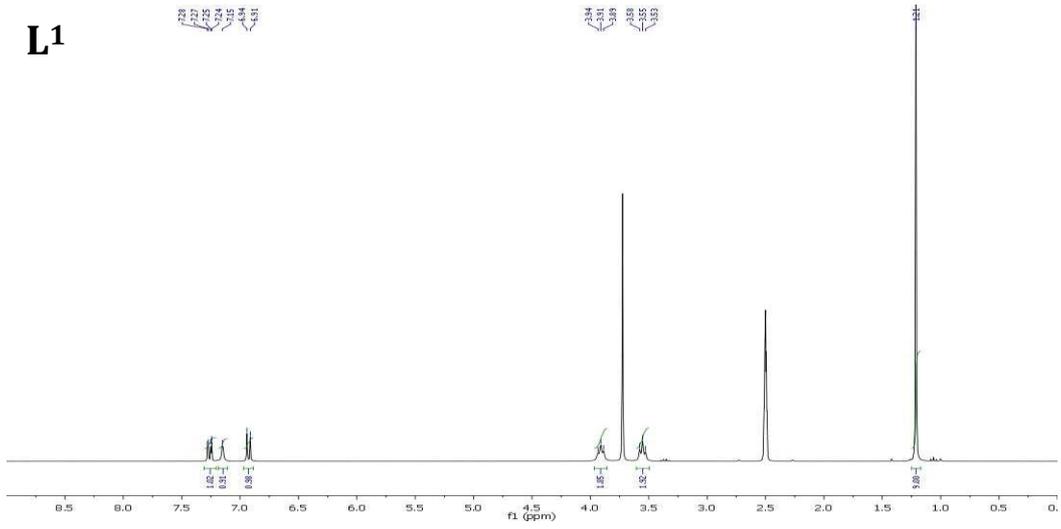
L²



L³

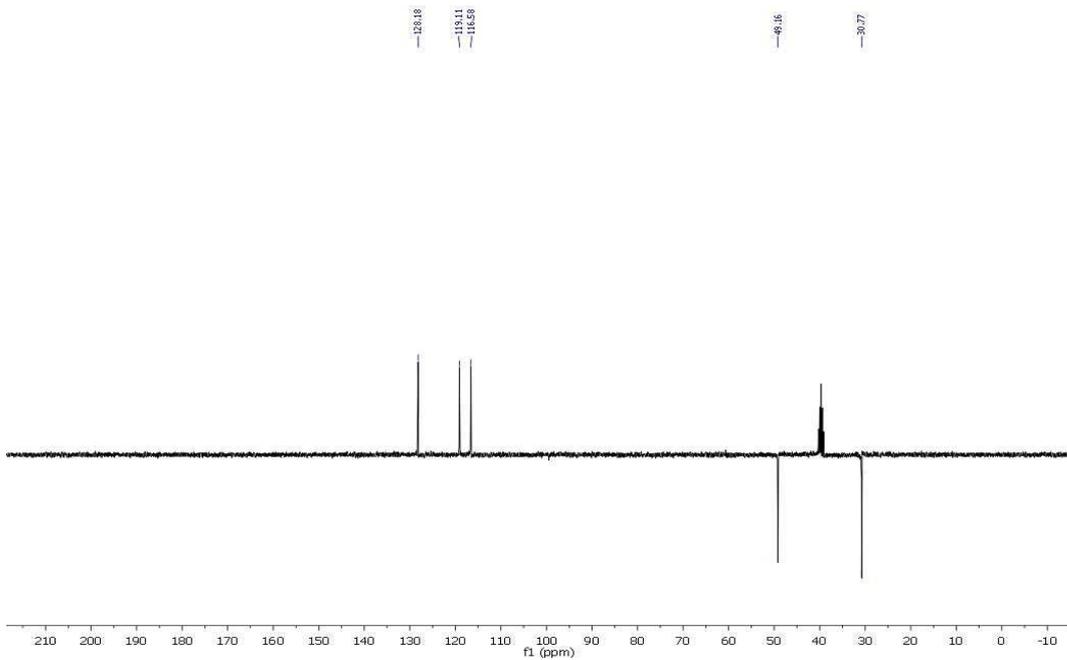
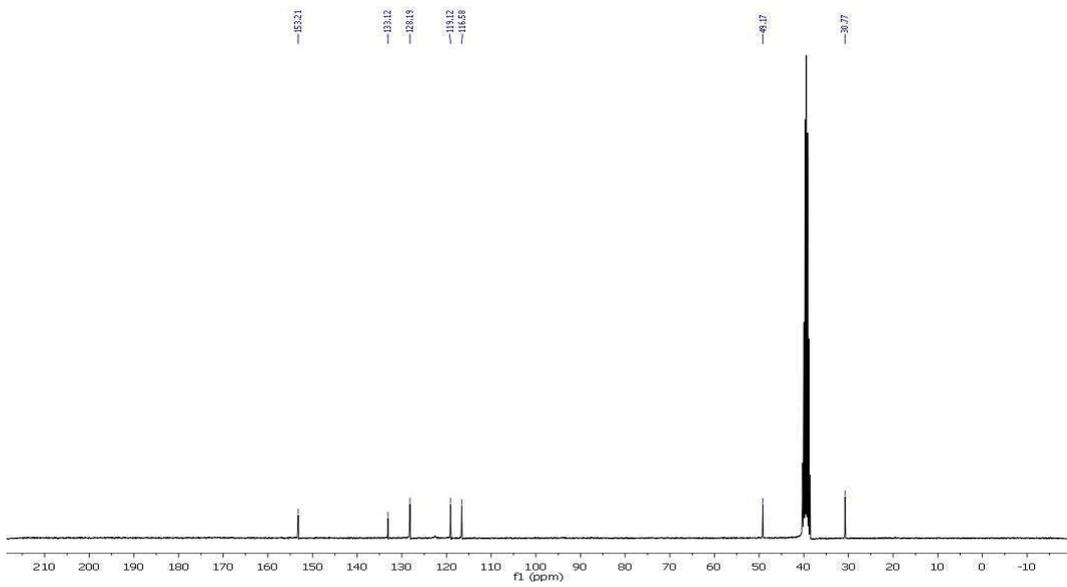
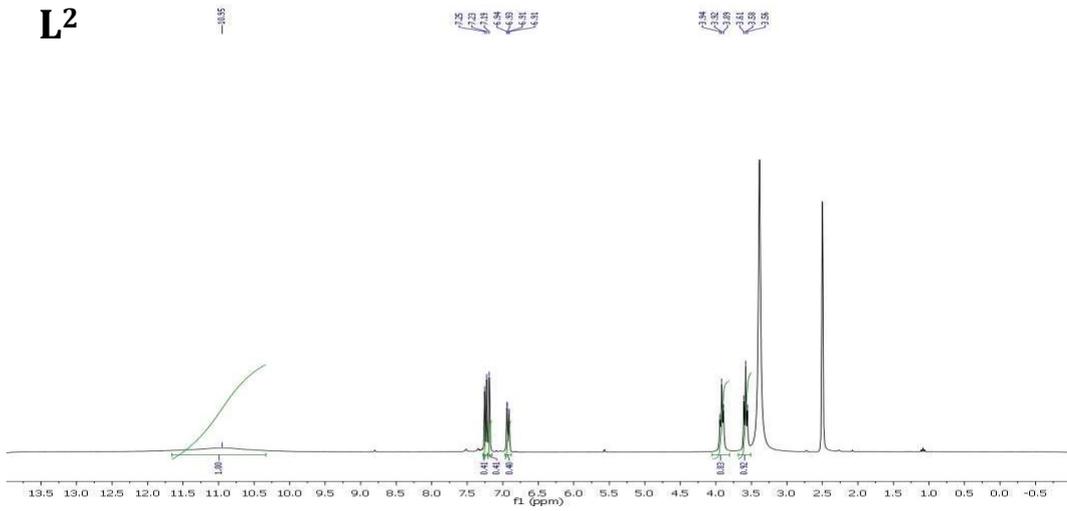
Espectros RMN ^1H , ^{13}C y DEPT de L1

L1

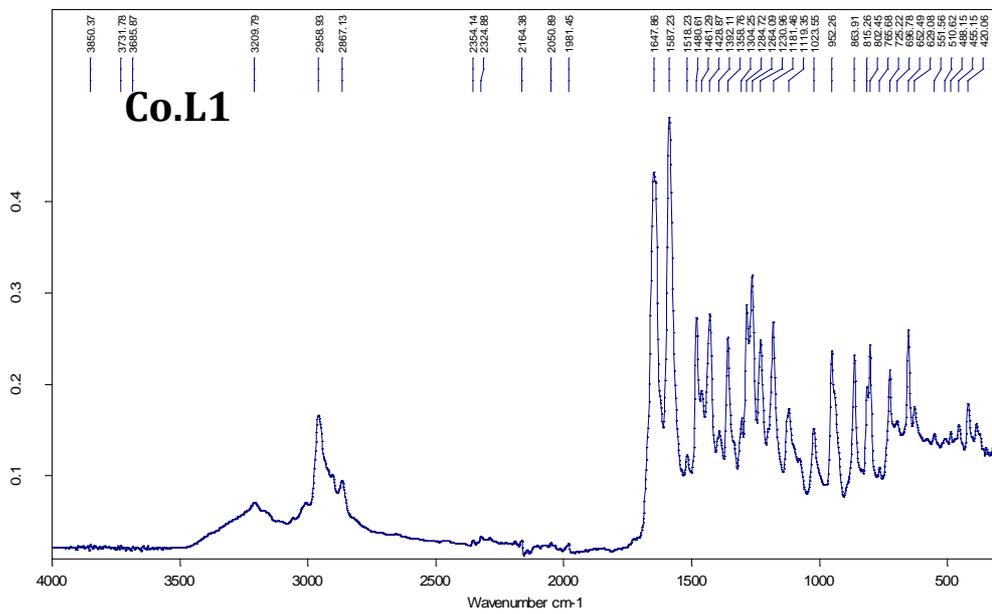
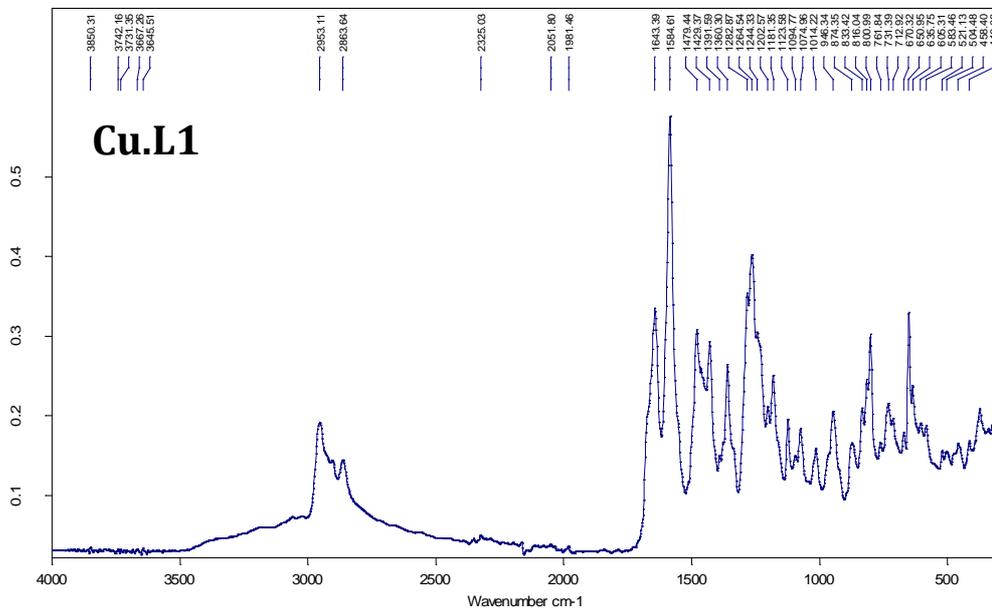
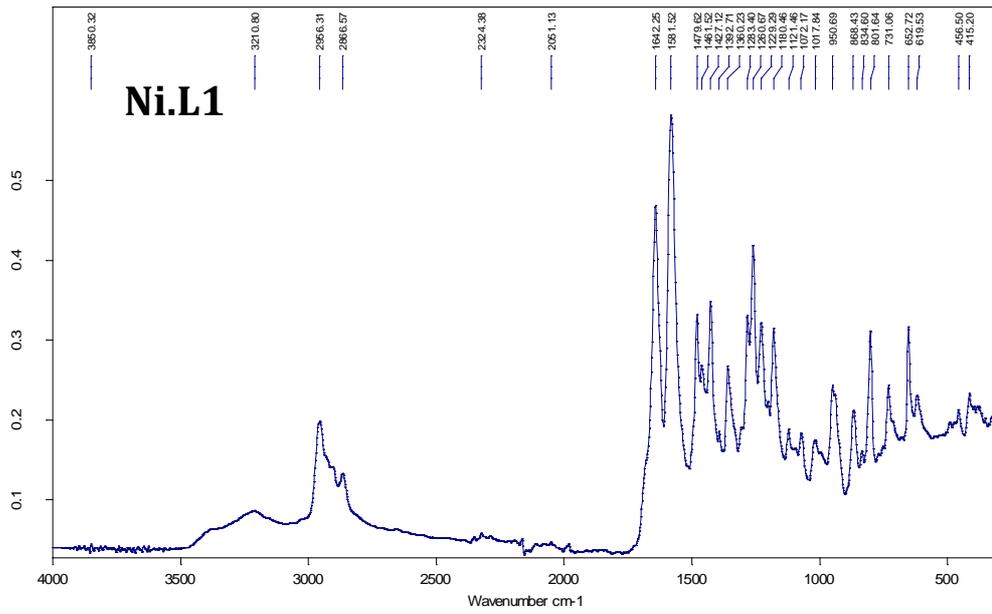


Espectros RMN 1H, 13C y DEPT de L2

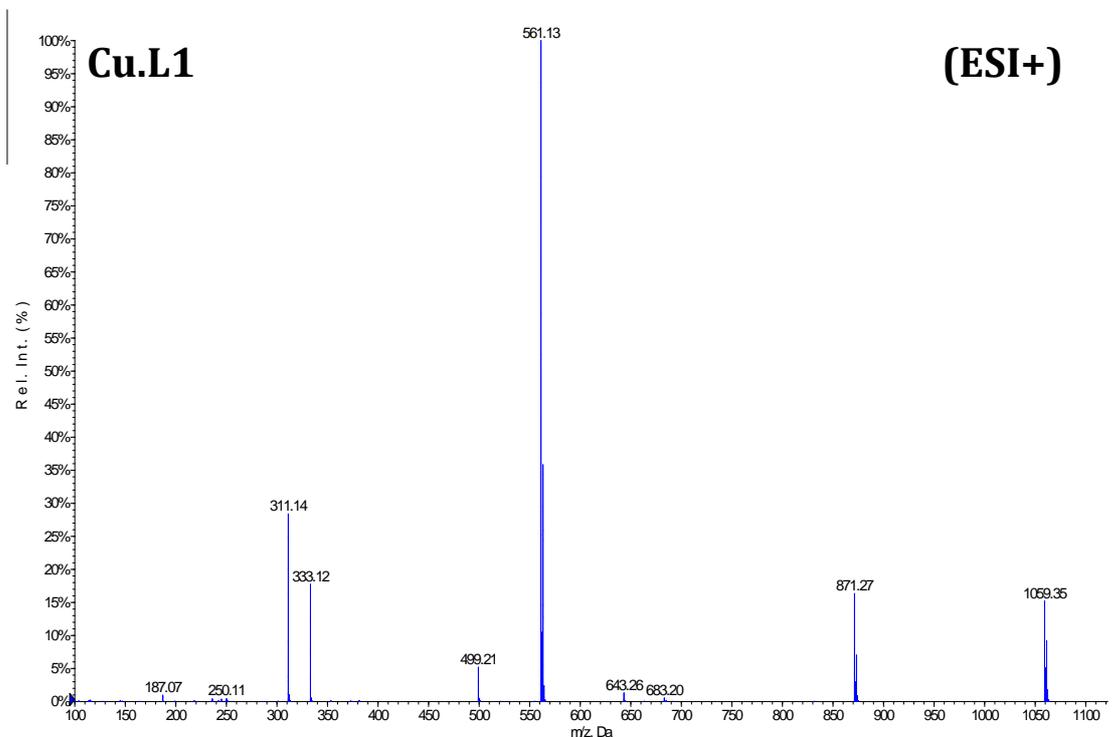
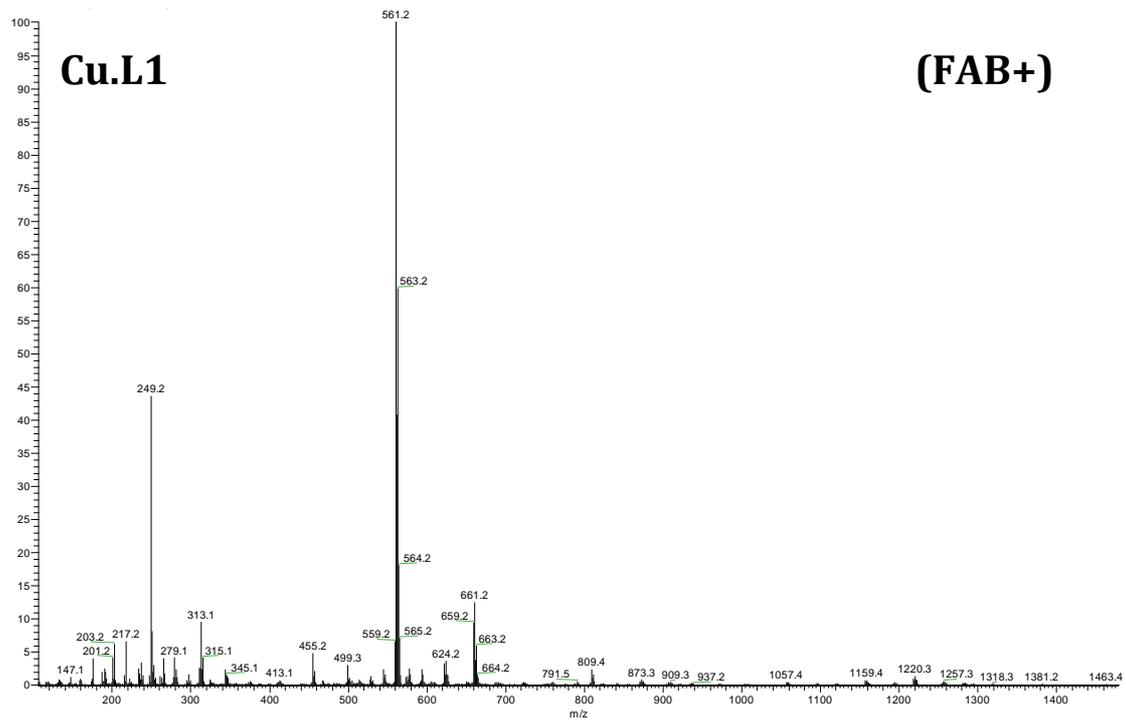
L²



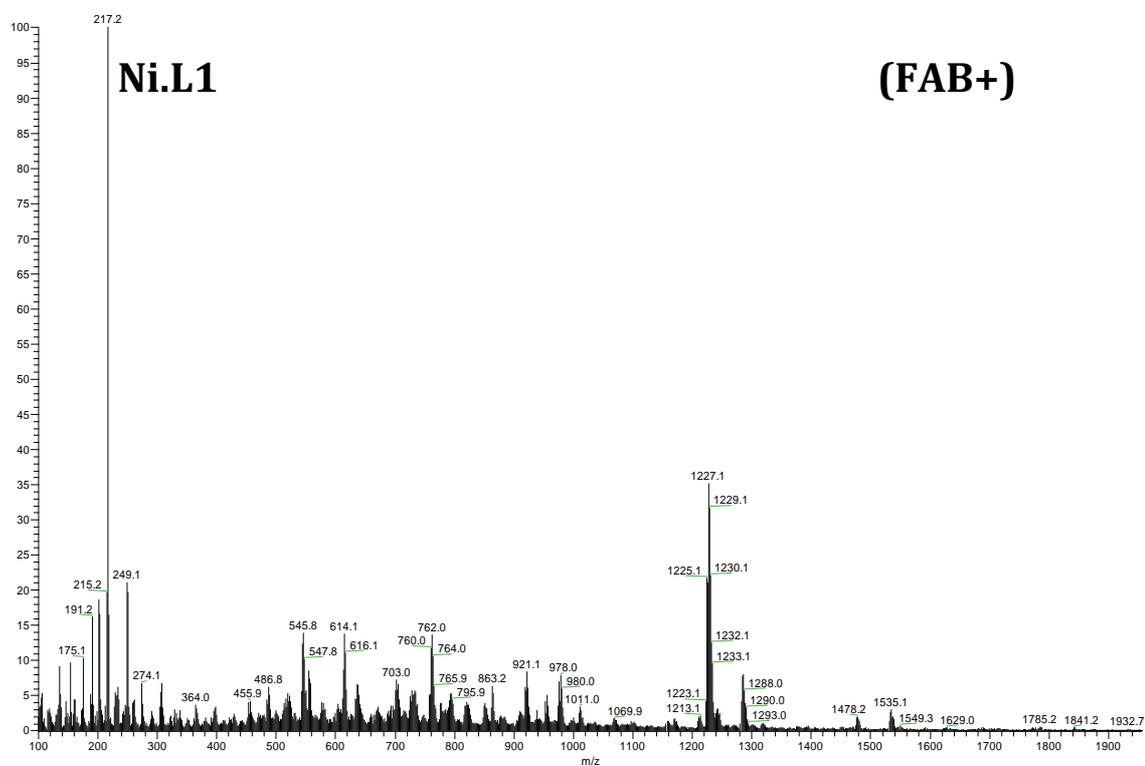
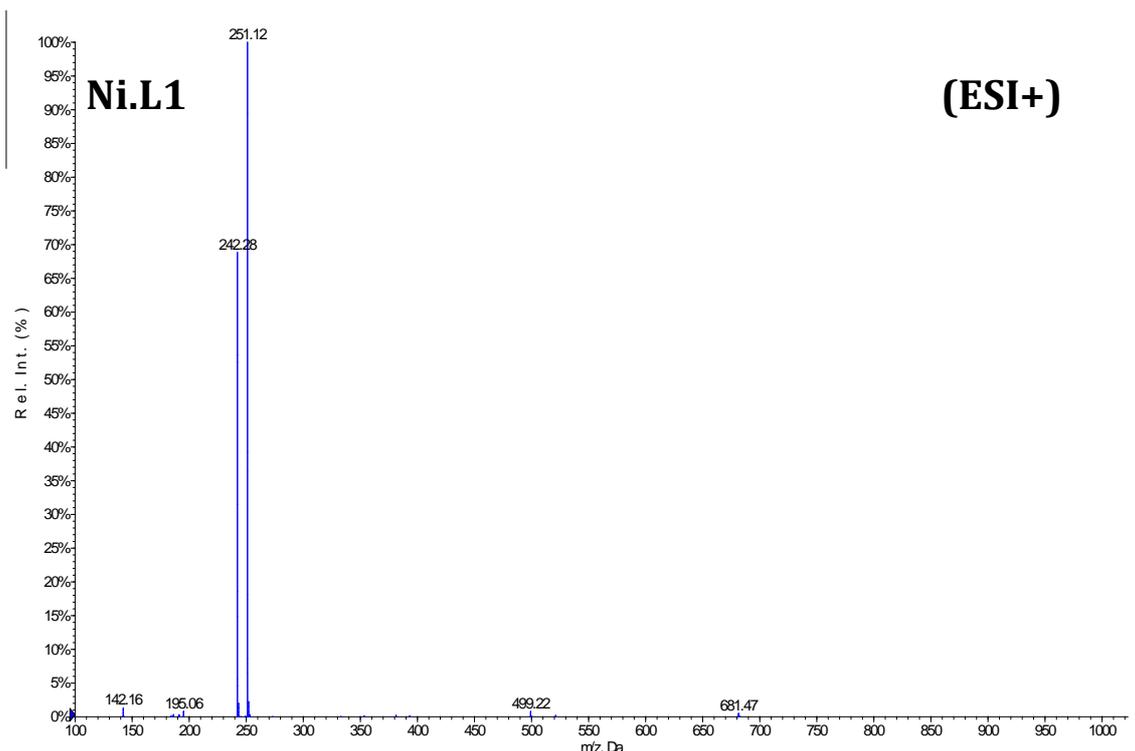
Espectros IR de Ni.L1, Cu.L1 y Co.L1



Espectros de masas ESI y FAB (+) de Cu.L1



Espectros de masas ESI y FAB(+) de Ni.L1



Espectros de masas ESI y FAB(+) de CoL1

