

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAÍSO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO
CIVIL QUÍMICO

**DETERMINACIÓN DE LA DEGRADACIÓN
DE LA FASE ORGÁNICA DE PLANTAS DE
EXTRACCIÓN POR SOLVENTES DE COBRE A
TRAVÉS DE CROMATOGRFÍA POR CAPA
FINA MEDIANTE EL SOFTWARE “TLC
ANALYSER**

Pamela Velásquez Morales

Profesor guía:
Jaime Morales Saavedra

2015

AGRADECIMIENTOS

Debo agradecer a mi familia, por su apoyo incondicional en toda mi vida y más aún en mis duros años de carrera profesional. Especialmente a mi padre y mi madre.

A la familia Pizarro por convertirse en mi segunda familia.

A mi profesor guía, Jaime Morales, por su paciencia, tiempo y dedicación.

A FloMin por brindarme la oportunidad de crecer como profesional. Al personal de laboratorio, Pedro y José, grandes trabajadores y grandes amigos. A don Mauro, por traspasarme su conocimiento y experiencia. A don Rafael por sus grandes consejos y orientación.

A mi tío Francisco que con sus historias, hicieron de mí, la ingeniería un desafío personal.

Gracias a mis amigos, a todos los que pusieron su granito de arena, con un consejo, orientación, celebración y apoyo.

Gracias por todo, Pamela.

RESUMEN

En el presente trabajo se utilizó la cromatografía por capa fina (TLC) como técnica para identificar componentes en una mezcla de fase orgánica de extracción por solventes de cobre. Las técnicas como GC-MS (Cromatografía por gases) y RMN (Resonancia Magnética Nuclear) entregan análisis cuantitativos, pero desafortunadamente a altos costos. Este trabajo de tesis cuantifica la degradación de fases orgánicas combinando la técnica TLC con la fotografía digital reduciendo costos de hasta 72% a través del uso del software “TLC analyser”.

Se desarrolló un método experimental para detectar el grado de degradación de la fase orgánica de plantas de extracción por solventes mediante la técnica de cromatografía por capa fina, donde a través del software TLC analyser, se cuantificó la concentración molar de espectros de degradación de plantas de cobre. Para esto, se evaluó la estabilidad química de soluciones al 10% v/v de extractantes comerciales frescos del tipo hidroxioxima, CPM 3406 extractante de aldioxima y CPM 3206 extractante de cetoxima, ambos sin modificador. Se realizaron 6 experiencias, donde se contactaron fases orgánicas y fases acuosas, las fases orgánicas de aldioxima y cetoxima se mezclaron con fases acuosas de electrolito sintético de 35 [g/L] de cobre con una concentración de 160, 200 y 300 [g/L] de ácido sulfúrico a temperaturas de 25 y 46°C. En la mayoría de las experiencias, la aldioxima, CPM 3406, resultó con mayor degradación que las soluciones de cetoxima, extractante CPM 3206, llegando a 15,12% en contacto con electrolito sintético de 300 [g/L] de acidez. Esto refleja que las fases orgánicas no pueden trabajar a condiciones muy ácidas a temperaturas altas, ambos extractantes se degradan a estas condiciones, pero la cetoxima resulta más estable a condiciones extremas de 300 [g/L] de ácido.

Con el previo estudio de estabilidad de reactivos frescos se logró un comportamiento típico de soluciones orgánicas degradadas, con deterioro en las cargas máximas y con formaciones de aldehído y cetona. A través de la cromatografía por capa fina y el software como complemento, se obtuvieron porcentajes de degradación de las fases orgánicas de plantas de SX con valores bastantes cercanos a los resultados obtenidos con el método referencial RMN.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| AGRADECIMIENTOS..... | 2 |
| RESUMEN..... | 3 |
| ÍNDICE..... | 4 |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | 9 |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | 14 |
| CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN..... | 21 |
| CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES GENERALES EMPRESA | 25 |
| CAPÍTULO 3. OBJETIVOS | 27 |
| 3.1. Objetivo General | 27 |
| 3.2. Objetivos Específicos..... | 27 |
| 3.3. Alcances | 28 |
| CAPÍTULO 4. ANTECEDENTES PROCESO DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES..... | 29 |
| 4.1. Fundamentos y Principios de la Extracción por Solventes | 29 |
| 4.2. Fase Orgánica..... | 31 |
| 4.3. Fase Acuosa | 35 |
| 4.4. Conceptos Fundamentales de Extracción por Solventes..... | 39 |
| 4.4.1. Isotermas de McCabe-Thiele..... | 39 |
| 4.4.2. Equilibrio Químico..... | 39 |
| 4.4.3. Isotermas de Distribución..... | 41 |
| 4.4.4. Selectividad | 42 |
| 4.4.5. Continuidad de Fase | 43 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 4.4.6. | Tiempo de Separación de Fases | 44 |
| 4.4.7. | Arrastre..... | 45 |
| 4.4.8. | Borras (crud)..... | 45 |
| 4.5. | Formulación de Reactivos Extractantes | 45 |
| 4.5.1. | Reactivos CuPRO MEX™ (SNF-FloMin)..... | 49 |
| 4.6. | Antecedentes de la Degradación de Extractantes del tipo hidroxioxima en fase orgánica de Extracción por Solventes | 50 |
| 4.6.1. | Hidrólisis Química | 51 |
| 4.6.2. | Nitración | 54 |
| 4.6.3. | Presencia de Halógenos..... | 54 |
| 4.6.4. | Presencia de Manganeseo | 55 |
| 4.6.5. | Degradación Fotoquímica | 57 |
| 4.6.6. | Degradación Microbiológica..... | 57 |
| CAPÍTULO 5. TÉCNICAS DE IDENTIFICACIÓN DE COMPONENTES | | |
| | | 58 |
| 5.1. | Cromatografía | 58 |
| 5.1.1. | Cromatografía por Gases (CG)..... | 60 |
| 5.1.2. | Cromatografía en Columna (CC) | 61 |
| 5.1.3. | Cromatografía por Capa Fina (TLC)..... | 61 |
| 5.1.4. | Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (CLAE) | 61 |
| 5.2. | Espectrometría de Masas | 62 |
| 5.3. | Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear..... | 63 |
| 5.4. | Software “TLC analyser” | 63 |
| CAPÍTULO 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL..... | | 70 |
| 6.1. | Diseño Experimental: Estabilidad Química de los Reactivos de Extracción por Solvente | 70 |

| | |
|--|------------|
| 6.2. Materiales y Procedimientos | 76 |
| 6.2.1. Experiencia Degradación Acelerada A, B, C y D | 76 |
| 6.2.2. Experiencia Degradación Acelerada E, F, G y H..... | 77 |
| 6.2.3. Experiencia Degradación Acelerada α y β | 78 |
| 6.3. Cuantificación de la Degradación en la fase orgánica de Plantas de SX de cobre a través de TLC. | 79 |
| 6.3.1. Stripping muestra de fase orgánica de Planta de SX..... | 79 |
| 6.3.2. Cromatografía por Capa Fina | 80 |
| 6.3.3. Procedimiento propuesto con Software TLC Analyser..... | 84 |
| 6.4. Pruebas Metalúrgicas | 87 |
| 6.4.1. Carga Máxima | 87 |
| 6.4.2. Degradación..... | 88 |
| 6.4.3. Potencial | 89 |
| 6.4.4. Análisis de Fierro Total en solución acuosa..... | 90 |
| 6.4.5. Análisis de ferroso en solución acuosa..... | 91 |
| CAPÍTULO 7. RESULTADOS Y DISCUSIONES | 92 |
| 7.1. Parte 1: Estabilidad Química de los Reactivos de SX. | 92 |
| 7.1.1. Carga Máxima | 93 |
| 7.1.2. Degradación hidrolítica | 103 |
| 7.1.3. Potencial Redox, Eh. | 112 |
| 7.1.4. Análisis de Fierro Total y Ferroso en solución acuosa | 114 |
| 7.2. Parte 2: Cuantificación de Degradación en la fase orgánica de Plantas de SX de cobre a través de Cromatografía por capa fina..... | 115 |
| 7.2.1. Resultados de Degradación de Plantas de SX de cobre. | 115 |
| CAPÍTULO 8. ANÁLISIS ECONÓMICO | 127 |

| | |
|--|------------|
| 8.1. Situación Actual..... | 128 |
| 8.2. Costos de TLC y software “TLC analyser” | 128 |
| 8.2.1. Insumos y Equipos | 129 |
| 8.2.2. Costos Variables y Fijos..... | 131 |
| 8.3. Costos Proyectados | 132 |
| CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES..... | 136 |
| 9.1. Parte 1: Estabilidad Química de los Reactivos de SX. | 136 |
| 9.2. Parte 2: Cuantificación de la Degradación en las fases orgánicas de Planta de SX de cobre a través de la Cromatografía por capa fina. | 138 |
| BIBLIOGRAFÍA | 140 |
| ANEXOS A: Reactivos y Soluciones..... | 144 |
| Reactivos..... | 144 |
| Preparación de Soluciones | 145 |
| ANEXOS B: Fotografías de Placas de TLC | 149 |
| Fotografías de Placas de TLC de Reactivo hidroxioxima del tipo aldioxima a diferentes diluciones en base a 0,07142 M..... | |
| Fotografías de Placas de TLC de Reactivo hidroxioxima del tipo cetoxima a diferentes diluciones en base a 0,0497 M. | 152 |
| Fotografías de Placas de TLC de Plantas de SX de cobre. | 154 |
| Fotografías de Placas de TLC de Pruebas de Polaridad de fase móvil. | 157 |
| ANEXOS C: Análisis por TLC analyser de Fotografías de Placas de TLC.... | 158 |
| Análisis por TLC analyser de Fotografías de Placas de TLC de Reactivo Extractante Cetoxima para la construcción de ecuaciones de datos RGB y K a partir de una solución de 0,049736 M..... | 171 |
| Análisis por TLC analyser de Fotografías de Placas de TLC de Plantas de Extracción por Solventes de cobre..... | 18181 |

| | |
|--|------------|
| ANEXOS D: Acondicionamiento Experiencia..... | 195 |
| Polaridad fase móvil..... | 195 |
| Comparación de cámaras fotográficas / TLC analyser | 196 |
| ANEXOS E: Obtención de Patrón de comportamiento de fases orgánicas degradadas..... | 198 |
| Identificación de productos de degradados a través de la técnica Cromatografía por capa fina y software TLC analyser. | 198 |
| Relación altura curva versus concentración spot en placa TLC | 202 |
| Patrón de comportamiento | 203 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 4.1: Especies Problemas en el PLS..... | 37 |
| Tabla 4.2: Comparación de propiedades de extractantes del tipo hidroxioxima | 49 |
| Tabla 4.3: Formulaciones de extractantes de SNF-FloMin para el proceso de SX . | 50 |
| Tabla 6.1: Composición de Fases Acuosas E1 y E2 | 70 |
| Tabla 6.2: Composición de Fases Orgánicas | 71 |
| Tabla 6.3: Condiciones experimentales de cada A-H | 71 |
| Tabla 6.4: Composición Fase Acuosa E3 | 73 |
| Tabla 6.5: Condiciones experimentales α y β | 74 |
| Tabla 6.6: Toma de muestras pruebas metalúrgicas de experiencias A, B, C y D. ... | 75 |
| Tabla 6.7: Toma de muestras pruebas metalúrgicas de experiencias E, F, G y H.... | 75 |
| Tabla 6.8: Toma de muestras pruebas metalúrgicas de experiencias α y β | 75 |
| Tabla 6.9: Adsorbentes y disolventes más comunes en cromatografía. Orden de elución, actividad de adsorbentes y fuerza de elución de los disolventes | 82 |
| Tabla 6.10: Potencial del electrodo de Ag/AgCl en comparación con el electrodo de hidrógeno estándar..... | 90 |
| Tabla 7.1: Datos de Carga Máxima de figura 7.1 de gráfico de experiencia A, B, C y D. | 93 |
| Tabla 7.2: Factor de carga de las oximas, experiencia A, B, C y D | 95 |
| Tabla 7.3: Molaridad de extractante al 10% v/v del componente activo de la fase orgánica, experiencia A, B, C y D | 97 |
| Tabla 7.4: Datos de Carga Máxima de figura 7.2 de gráfico de experiencia E, F, G y H | 97 |
| Tabla 7.5: factor de carga de las oximas, experiencia E, F, G y H..... | 99 |
| Tabla 7.6: Molaridad de extractante al 10% v/v del componente activo de la fase orgánica, experiencia E, F, G y H..... | 99 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 7.7: Datos de Carga Máxima de la figura 7.3 de gráfico, experiencia α y β | 100 |
| Tabla 7.8: Factor de carga de las oximas, experiencia α y β | 103 |
| Tabla 7.9: Molaridad de extractante al 10%v/v del componente activo de la fase orgánica, experiencia α y β | 103 |
| Tabla 7.10: Degradación de fases orgánicas, experiencia A, B, C y D | 104 |
| Tabla 7.11: Degradación de fases orgánicas, experiencias E, F, G y H | 105 |
| Tabla 7.12: Degradación de fases orgánicas, experiencias α y β | 111 |
| Tabla 7.13: Medición de Potencial de Redox con electrodo Ag/AgCl | 113 |
| Tabla 7.14: Concentraciones de fierro en la solución electrolito, E3, experiencia α y β | 114 |
| Tabla 7.15: Tipos de Extractantes en las fases orgánicas de Planta de SX | 115 |
| Tabla 7.16: Degradación Planta 1 | 120 |
| Tabla 7.17: Degradación Planta 2 | 121 |
| Tabla 7.18: Degradación Planta 3 | 122 |
| Tabla 7.19: Degradación Planta 3, continuación tabla anterior | 122 |
| Tabla 7.20: Degradación Planta 4 | 123 |
| Tabla 7.21a: Degradación Planta 6 | 123 |
| Tabla 7.21b: Degradación Planta 6 | 124 |
| Tabla 7.22: Degradación Planta 7 | 125 |
| Tabla 7.23: Tabla comparativa RMN vs TLC/software TLC analyser | 126 |
| Tabla 8.1: Insumos para la técnica TLC/software “TLC analyser” | 129 |
| Tabla 8.2: Insumos en el Laboratorio FloMin | 130 |
| Tabla 8.3: Costos Variables TLC/software “TLC analyser” | 131 |
| Tabla 8.4: Costo Fijo TLC/software “TLC analyser” | 131 |
| Tabla 8.5: Estimación de número de muestras por año | 132 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 8.6: Proyección de Costos a 5 años de técnica TLC/software “TLC analyser” | 133 |
| Tabla 8.7: Costo anual de técnicas comparativas, GC-MS y RMN | 133 |
| Tabla 8.8: Costos técnica propuesta, TLC/software “TLC analyser” | 134 |
| Tabla 8.9: Costos totales de 2 técnicas comparativas con técnica propuesta | 134 |
| Tabla C1: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 1 | 158 |
| Tabla C2: Datos de RGBK de TLC analyser de 6 espectros de dilución 1,5 | 159 |
| Tabla C3: Datos de RGBK de TLC analyser de 4espectros de dilución 2 | 160 |
| Tabla C4: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 2,5 | 161 |
| Tabla C5: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 3 | 162 |
| Tabla C6: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 3,5 | 163 |
| Tabla C7: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 4 | 164 |
| Tabla C8: Datos de RGBK de TLC analyser de 5 espectros de dilución 4,5 | 165 |
| Tabla C9: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 5 | 166 |
| Tabla C10: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 5,5 | 167 |
| Tabla C11: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 6 | 168 |
| Tabla C12: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 6,5 | 169 |
| Tabla C13: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 7 | 170 |
| Tabla C14: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 1 | 171 |
| Tabla C15: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 1,5 | 172 |
| Tabla C16: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 2 | 173 |
| Tabla C17: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 2,5 | 174 |
| Tabla C18: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 3 | 175 |
| Tabla C19: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 3,5 | 176 |
| Tabla C20: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 4 | 177 |

| | |
|--|-----|
| Tabla C21: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 4,5 | 178 |
| Tabla C22: Tabla Resumen Valores promedios RGBK de hidroxioxima degradada del tipo Aldoxima, compuesto aldehído | 179 |
| Tabla C23: Tabla Resumen Valores promedios RGBK de hidroxioxima degradada del tipo Cetoxima, compuesto cetona | 180 |
| Tabla C24: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima, dilución 1 Planta n°1 | 181 |
| Tabla C25: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima, dilución 2 Planta n°1 | 182 |
| Tabla C26: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima, dilución 3 Planta n°2 | 183 |
| Tabla C27: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima, dilución 4 Planta n°2 | 184 |
| Tabla C28: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima de Planta n°3 | 185 |
| Tabla C29: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Cetoxima, dilución 1 Planta n°3 | 186 |
| Tabla C30: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima, dilución 2 Planta n°3 | 187 |
| Tabla C31: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Cetoxima, dilución 2 Planta n°3 | 188 |
| Tabla C32: Tabla de datos de TLC analyser de 3 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima de dilución 4 Planta n°4 | 189 |
| Tabla C33: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima de dilución 4 Planta n°7 | 190 |
| Tabla C34: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima de dilución 1 Planta n°6 | 191 |

| | |
|---|-----|
| Tabla C35: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Cetoxima de dilución 1 Planta n°6 | 192 |
| Tabla C36: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima de dilución 2 Planta n°6 | 193 |
| Tabla C37: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Cetoxima de dilución 2 Planta n°6 | 194 |
| Tabla D1: Resultados de estudio de polaridad de la fase móvil, Reactivos n-Hexano y Tolueno | 195 |
| Tabla D2: Desviaciones estándar de datos de RGBK de Planta 4 obtenidos con software TLC analyser, Cámara Digital Compacto | 196 |
| Tabla D3: Desviaciones estándar de datos de RGBK de Planta 4 obtenidos con software TLC analyser, Cámara Semi-Profesional | 197 |
| Tabla E1: Altura de pixeles promedios para concentración de aldehído, patrón de comportamiento | 204 |
| Tabla E2: Altura de pixeles promedios para concentración de cetona, patrón de comportamiento | 204 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1: Cadena Integrada de procesos unitarios en serie para la recuperación de un metal desde un mineral | 22 |
| Figura 4.1: : Partes esenciales del proceso de Extracción por Solventes y nomenclatura más corriente asociada a los flujos que participan | 30 |
| Figura 4.2: Isoterma de Distribución | 41 |
| Figura 4.3: : Coeficiente de Distribución D en función del pH..... | 42 |
| Figura 4.4: Representación de continuidad de fases..... | 44 |
| Figura 4.5: Estructura Química de molécula Hidroxioxima..... | 46 |
| Figura 4.6: Estructura general del complejo formado entre el cobre y las hidroxioximas | 47 |
| Figura 4.7: Fórmula general de una oxima | 51 |
| Figura 4.8: Mecanismo de hidrólisis química..... | 52 |
| Figura 4.9: Mecanismo de la oxima en presencia de modificador TDA | 53 |
| Figura 4.10: Mecanismo Nitración clásica de aldoxima | 54 |
| Figura 4.11: Cloración | 55 |
| Figura 4.12: Iodación..... | 55 |
| Figura 5.1: Captura de pantalla del software analyser | 66 |
| Figura 5.2: Placa de Sílica gel y cámara oscura con luz ultravioleta | 67 |
| Figura 5.3: Gráfico de una muestra analizado por TLC Analyser | 69 |
| Figura 5.4: Valores de Gráfico de figura 5.3 | 69 |
| Figura 6.1: Montaje Experiencia Degradación Acelerada (A, B,C y D) | 72 |
| Figura 6.2: Montaje Experiencia Degradación /agitación magnética (E, F, G y H) | 73 |
| Figura 6.3: Experiencia α y β con agitación magnética | 74 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.4: Aspas (imagen izquierda); soluciones de electrolito sintético y CPM 3406 10%v/v (imagen derecha) | 77 |
| Figura 6.5: Experiencia α y β | 78 |
| Figura 6.6: Placa de Sílica Gel con dimensiones para proceder al sembrado; punto rojos representan ubicación de spots de la muestra | 83 |
| Figura 6.7: Sembrado de muestras en placa sílica gel y cubeta con solventes n-hexano y tolueno | 84 |
| Figura 6.8: Análisis de TLC analyser al primer espectro de muestra | 85 |
| Figura 6.9: De Izquierda a Derecha cantidad de moles: 0,07142; 0,0476; 0,0357; 0,0286, misma muestra a diferentes diluciones | 87 |
| Figura 6.10: Imagen izquierda: embudo de decantación con solución acuosa y solución orgánica; imagen derecha: embudo de decantación, orgánico cargado y refino descartado..... | 88 |
| Figura 7.1: Gráfico Carga Máxima. Estabilidad Química a 46°C experiencias A, B, C y D | 94 |
| Figura 7.2: Gráfico Carga Máxima. Estabilidad Química a 25°C experiencia E, F, G y H | 98 |
| Figura 7.3: Gráfico Carga Máxima. Estabilidad Química a 25°C, experiencia α y β | 101 |
| Figura 7.4: Gráfico % de Degradación de la oxima. Estabilidad química a 46°C, experiencia A, B, C y D | 104 |
| Figura 7.5: Gráfico % de Degradación de la oxima. Estabilidad química a 25°C, experiencia E, F, G y H | 106 |
| Figura 7.6: Gráfico % de Degradación, Temperatura [°C] y Acidez [g/L], Minitab | 107 |
| Figura 7.7: Gráfico % de Degradación según la Acidez [g/L] y el tipo de oxima, Minitab | 108 |

| | |
|--|-----|
| Figura 7.8: Gráfico % de Degradación según temperatura [°C] y el tipo de oxima | 109 |
| Figura 7.9: Gráfico de barras con factores que afectan la Degradación, A: Acidez; B: Temperatura; C: tipo de oxima, Minitab..... | 110 |
| Figura 7.10: Gráfico % de Degradación de la oxima. Estabilidad química a 25°C, experiencia α y β | 111 |
| Figura B1: Dilución 1 y 2 de Reactivo 2-hidro-5-nonilsalicilaldoxima en Escaid 110 bajo luz UV | 149 |
| Figura B2: Dilución 2,5 y 3 de Reactivo 2-hidro-5-nonilsalicilaldoxima en Escaid 110 bajo luz UV | 149 |
| Figura B3: Dilución 3,5 y 4 de Reactivo 2-hidro-5-nonilsalicilaldoxima en Escaid 110 bajo luz UV | 150 |
| Figura B4: Dilución 4,5 y 5 de Reactivo 2-hidro-5-nonilsalicilaldoxima en Escaid 110 bajo luz UV | 150 |
| Figura B5: Dilución 5,5 y 6 de Reactivo 2-hidro-5-nonilsalicilaldoxima en Escaid 110 bajo luz UV | 151 |
| Figura B6: Dilución 6,5 y 7 de Reactivo 2-hidro-5-nonilsalicilaldoxima en Escaid 110 bajo luz UV | 151 |
| Figura B7: Dilución 1 y 1,5 de Reactivo 2-hidro-5-nonilacetofenonaoxima en Escaid 110 bajo luz UV | 152 |
| Figura B8: Dilución 2 y 2,5 de Reactivo 2-hidro-5-nonilacetofenonaoxima en Escaid 110 bajo luz UV | 152 |
| Figura B9: Dilución 3 y 3,5 de Reactivo 2-hidro-5-nonilacetofenonaoxima en Escaid 110 bajo luz UV | 153 |
| Figura B10: Dilución 4 y 4,5 de Reactivo 2-hidro-5-nonilacetofenonaoxima en Escaid 110 bajo luz UV | 153 |
| Figura B11: Dilución 1 y 2 de fase orgánica de Extractante del tipo Aldoxima de Planta de SX N°1 | 154 |

| | |
|---|-----|
| Figura B12: Dilución 1 y 2 de fase orgánica de Extractante del tipo Aldoxima de Planta de SX N°2 | 154 |
| Figura B13: Dilución 3 y 4 de fase orgánica de Extractante del tipo Aldoxima de Planta de SX N°2 | 155 |
| Figura B14: Dilución 1 y 2 de fase orgánica de Extractante del tipo mezcla de aldoxima y cetoxima de Planta de SX N°2 | 155 |
| Figura B15: Dilución 4 de fases orgánicas de Extractante del tipo aldoxima de Planta de SX N°7 y N°4 | 156 |
| Figura B16: Dilución 1 y 2 de fase orgánica de Extractante del tipo mezcla aldoxima y cetoxima de Planta de SX N°7 y N°4 | 156 |
| Figura B17: Placas de Polaridad de n-hexano y tolueno, Polaridades 2,02; 1,83; 1,63; 1,25, orden de Placa n°1 a Placa n°4 | 157 |
| Figura B18: Placas de Polaridad de n-hexano y tolueno, Polaridades 0,87; 0,48, orden izquierda a derecha de Placa n°5 y Placa n°6 | 157 |
| Figura C1: Análisis por TLC analyser al espectro 6; dilución 1=concentración 0,07142 M | 158 |
| Figura C2: Análisis por TLC analyser al espectro 8; dilución 1,5=concentración 0,04760 M | 159 |
| Figura C3: Análisis por TLC analyser al espectro 3; dilución 2=concentración 0,03571 M | 160 |
| Figura C4: Análisis por TLC analyser al espectro 7; dilución 2,5=concentración 0,028568 M | 161 |
| Figura C5: Análisis por TLC analyser al espectro 3; dilución 3=concentración 0,023783 M | 162 |
| Figura C6: Análisis por TLC analyser al espectro 5; dilución 3,5=concentración 0,0203904 M | 163 |
| Figura C7: Análisis por TLC analyser al espectro 2; dilución 4= concentración 0,01786 M | 164 |

| | |
|--|-----|
| Figura C8: Análisis por TLC analyser al espectro 7; dilución 4,5= concentración 0,015855 M | 165 |
| Figura C9: Análisis por TLC analyser al espectro 2; dilución 5= concentración 0,01428 M | 166 |
| Figura C10: Análisis por TLC analyser al espectro 6; dilución 5,5= concentración 0,012963 M | 167 |
| Figura C11: Análisis por TLC analyser al espectro 3; dilución 6= concentración 0,01189 M | 168 |
| Figura C12: Análisis por TLC analyser al espectro 6; dilución 6,5= concentración 0,010998 M | 169 |
| Figura C13: Análisis por TLC analyser al espectro 3; dilución 7= concentración 0,010213 M | 170 |
| Figura C14: Análisis por TLC analyser al espectro 5 de cetona; dilución 1= concentración 0,049746 M | 171 |
| Figura C15: Análisis por TLC analyser al espectro 1 de cetona; dilución 1,5= concentración 0,033149 M | 172 |
| Figura C16: Análisis por TLC analyser al espectro 6 de cetona; dilución 2= concentración 0,02486 M | 173 |
| Figura C17: Análisis por TLC analyser al espectro 2 de cetona; dilución 2,5= concentración 0,0198944 M | 174 |
| Figura C18: Análisis por TLC analyser al espectro 6 de cetona; dilución 3= concentración 0,0165621 M | 175 |
| Figura C19: Análisis por TLC analyser al espectro 6 de cetona; dilución 3,5= concentración 0,0142245 M | 176 |
| Figura C20: Análisis por TLC analyser al espectro 7 de cetona; dilución 4= concentración 0,012434 M | 177 |
| Figura C21: Análisis por TLC analyser al espectro 2 de cetona; dilución 4.5= concentración 0,011041 M | 178 |

| | |
|--|-----|
| Figura C22: Análisis por TLC analyser al espectro 7 de Fase orgánica degradada del tipo Aldoxima; dilución 1 Planta SX n°1 | 181 |
| Figura C23: Análisis por TLC analyser al espectro 2 de Fase orgánica degradada del tipo Aldoxima; dilución 2 Planta SX n°1 | 182 |
| Figura C24: Análisis por TLC analyser al espectro 7 de Fase orgánica degradada del tipo Aldoxima; dilución 3 Planta SX n°2 | 183 |
| Figura C25: Análisis por TLC analyser al espectro 3 de Fase orgánica degradada del tipo Aldoxima; dilución 4 Planta SX n°2 | 184 |
| Figura C26: Análisis por TLC analyser al espectro 5 de Fase orgánica degradada de Aldoxima; dilución 1 Planta SX n°3 | 185 |
| Figura C27: Análisis por TLC analyser al espectro 4 de Fase orgánica degradada de Cetoxima; dilución 1 Planta SX n°3 | 186 |
| Figura C28: Análisis por TLC analyser al espectro 5 de Fase orgánica degradada de Aldoxima; dilución 2 Planta SX n°3 | 187 |
| Figura C29: Análisis por TLC analyser al espectro 3 de Fase orgánica degradada de Cetoxima; dilución 2 Planta SX n°3 | 188 |
| Figura C30: Análisis por TLC analyser al espectro 2 de Fase orgánica degradada de Aldoxima; dilución 4 Planta SX n°4 | 189 |
| Figura C31: Análisis por TLC analyser al espectro 4 de Fase orgánica degradada de Aldoxima; dilución 4 Planta SX n°7 | 190 |
| Figura C32: Análisis por TLC analyser al espectro 6 de Fase orgánica degradada de Aldoxima; dilución 1 Planta SX n°6 | 191 |
| Figura C33: Análisis por TLC analyser al espectro 7 de Fase orgánica degradada de Cetoxima; dilución 1 Planta SX n°6 | 192 |
| Figura C34: Análisis por TLC analyser al espectro 4 de Fase orgánica degradada de Aldoxima; dilución 2 Planta SX n°6 | 193 |
| Figura C35: Análisis por TLC analyser al espectro 5 de Fase orgánica degradada de Cetoxima; dilución 2 Planta SX n°6 | 194 |

| | |
|---|-----|
| Figura E1: Fotografía de Placa de TLC de fase orgánica de Planta de SX n°1 con zonas importantes marcadas | 199 |
| Figura E2: Fotografía de Placa de TLC de fase orgánica de Planta SX n°5 y reactivo nonilsalicilaldehído..... | 200 |
| Figura E3: Fotografías de Placas sobrepuestas de fase orgánica de Planta de SX n°1 y n°2 | 201 |
| Figura E4: Análisis con el software TLC para una concentración de 0,07142 M, 8 spots | 202 |
| Figura E5: Relación altura curvas para los máximos y mínimos de G, verde. Regresión Polinómica, $R^2=0,9789$, aldehído..... | 205 |
| Figura E6: Relación altura curvas para los máximos y mínimos de K, negro. Regresión Polinómica, $R^2=0,9755$, aldehído | 205 |
| Figura E7: Relación altura curvas para los máximos y mínimos de G, verde. Regresión Polinómica, $R^2=0,9847$, cetona | 206 |
| Figura E8: Relación altura curvas para los máximos y mínimos de K, negro. Regresión Polinómica, $R^2=0,9684$, cetona | 207 |

1. Introducción

Extracción por Solventes (SX) es un proceso físico químico de separación, purificación y concentración, en el cual se obtiene la especie de interés, a través del contacto entre una fase acuosa y una fase orgánica (mezcla extractante y diluyente), fases inmiscibles entre sí. La especie metálica está disuelta en la fase acuosa, la que reacciona con un reactivo orgánico para formar un complejo organometálico. En la extracción las especies metálicas abandonan la fase acuosa y forman parte de la fase orgánica, esto depende del tipo de extractante como se verá más adelante. La Re-extracción o descarga del reactivo orgánico, es la reacción química inversa de la extracción, resultando indispensable la inmiscibilidad entre las fases participantes¹.

La extracción por solventes para el cobre se inició en 1968 en el sur oeste de los Estados Unidos cuando la mina Bluebird de Ranchers Exploration dio comienzo a sus operaciones. Previo a esto en el tiempo, el único metal recuperado por SX en grandes cantidades fue el uranio. La mayor parte de la tecnología de SX se obtuvo como consecuencia de la experiencia adquirida en la SX de uranio. En 1970 se procedió a la construcción de la planta Bagdad de SX. Ambas plantas Bluebird y Bagdad fueron operaciones relativamente pequeñas, que producían 7000 toneladas/año de cátodos de cobre. En 1974 la extracción por solventes dio un gran paso en la escala de tamaño, cuando la planta de lixiviación de colas de Nchanga ZCCMM comenzó sus operaciones. La planta fue verdaderamente grande, en comparación de las nombradas anteriormente, con un tonelaje de diseño de 60.000 toneladas/año².

En Chile, la primera aplicación comercial de SX para cobre se realizó en 1980¹, en la Mina Lo Aguirre, de la Sociedad Minera Pudahuel. En 1985 se incorporó para el tratamiento de aguas mina del mineral en El Teniente, pasando a ser una de las aplicaciones de extracción de cobre desde soluciones más diluidas, del orden de 0,5 a 1,0 g/L de cobre. En Chuquicamata se implementó el proceso de SX recién en 1988, con el Proyecto Ripios, tratando soluciones de lixiviación de ripios y bateas, con concentraciones muy elevadas, 10 a 12 g/L. En la actualidad existen alrededor de 30 plantas de extracción por solventes, la mayoría de las cuales son utilizadas para recuperar cobre de las soluciones de lixiviado y aguas mina en circuitos hidrometalúrgicos que incluyen etapas de lixiviación, extracción

por solventes y electroobtención para producir cátodos. Junto a lo anterior, es posible encontrar plantas SX que han sido diseñadas y constituidas para recuperar elementos valiosos como oro, molibdeno, renio y yodo, entre otros.

La Extracción por Solventes no constituye un sistema independiente y, por lo tanto, no puede analizarse aislada de los procesos que le proceden y le siguen¹. Se debe mantener la adecuada compatibilidad con el proceso de lixiviación, etapa que precede, y luego, debe ser muy complementaria con el proceso de recuperación final del metal. Figura 1.1.

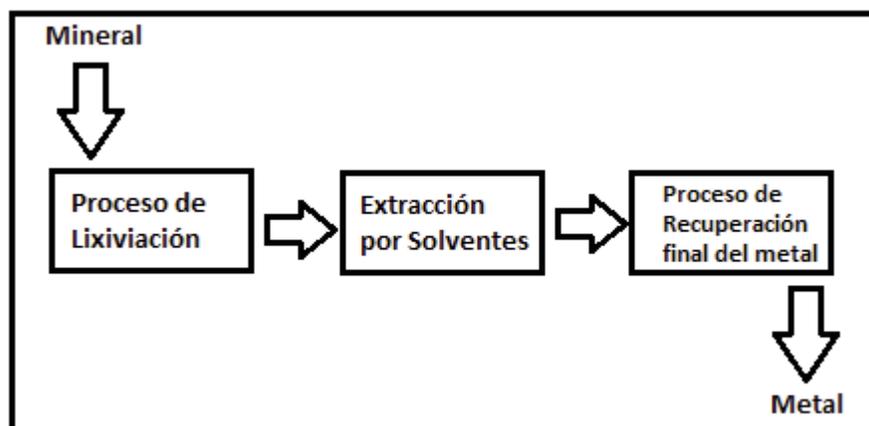


Figura 1.1: Cadena Integrada de procesos unitarios en serie para la recuperación de un metal desde un mineral¹.

El desarrollo de los reactivos ha ido progresando desde la partida de la planta SX de Ranchers, usando como reactivo orgánico LIX 64 (Liquid Ion eXchange), una versión mejorada de LIX 63 inicial. Este reactivo fue posteriormente reemplazado por una versión más depurada, conocida como LIX 64N. Estos reactivos son conocidos como los “reactivos de primera generación” y tuvieron una intensa aplicación comercial durante más de una

década. LIX es una marca registrada del Grupo Cognis, Cognis Corporation de los U.S.A., Tucson, Arizona.

El rango de reactivos usados actualmente para la extracción por solventes están basados en las dos moléculas primarias de oxima (aldoxima y cetoxima) de las cuales están operativas en las plantas de SX en un amplio número de alternativas. Esto es posible mediante el uso adecuado de modificadores, mezclas de oximas, oximas por sí solas o mezcla de aldoxima y cetoxima modificadas. La formulación escogida debería optimizar la recuperación, la producción, la selectividad, la estabilidad y las características físicas del orgánico. El reactivo que cumpla dependerá de las necesidades de la alimentación y configuración de planta.

En todos los circuitos industriales de extracción por solvente, después de un tiempo de operación, la fase orgánica comienza a acumular algunos productos de degradación, normalmente del reactivo o de los modificadores que la conforman. Estos productos varían según el tipo de reactivo y son extraños al sistema, por lo cual su acumulación suele alterar las características físicas propias de la fase orgánica complicando el comportamiento de esta fase. Normalmente el proceso de degradación es lento, por lo que es difícil notar cuando sucede, ya que al haber reposición de reactivo debido a arrastres físicos diluye los productos de degradación. Sin embargo, también existe el caso contrario en que la degradación ha sido muy rápida y hasta violenta y, prácticamente todo el inventario del orgánico se ha visto afectado por los productos de degradación, suceso ocurrido en compañía minera Lomas Bayas por efecto del nitrato el año 1999³.

La degradación del orgánico ocurre principalmente por la alta acidez en las soluciones, por la presencia de nitratos y cloruros y por ciertas especies presentes en el PLS. El manganeso, por ejemplo, puede oxidarse a permanganato, que puede oxidar tanto al extractante como al diluyente, provocando una degradación que puede ser severa. Los nitratos se deben manejar en rangos no superiores a 5-10 g/L en la solución rica a pH menor que 1.5³. El par Fe^{+3}/Fe^{+2} en el electrolito debe mantenerse entre 0,8 y 2 g/L, se transfiere por carga química del Fe^{+3} y por atrapamiento de acuoso de solución de lixiviación en el orgánico cargado, se debe monitorear el potencial en el PLS de manera de evitar aumento de potencial. El ácido concentrado es otro causante de la pérdida de

estabilidad química del orgánico, resultando en la formación de sulfonatos o sulfotaso orgánicos que degradan el extractante⁹.

Por lo anterior se hace necesario el estudio de degradación en plantas mineras de SX. Este estudio de tesis cuantifica la degradación en plantas mineras de extracción por solventes a través de la técnica de cromatografía por capa fina con la incorporación de un softwar a través de la fotografía digital. A demás incluye la experimentación de extractantes frescos sometidos a diversas situaciones que se asemejan a los parámetros operacionales de planta, con el objetivo de obtener referencias de oximas degradadas para ser utilizadas como patrón en el análisis de degradación de las oximas en plantas de extracción por solventes de cobre.

2. Antecedentes Generales Empresa

SNF-FloMin, Inc.

SNF-FloMin⁴ es una compañía orientada al servicio con capacidades de fabricación, entrega de productos, servicio técnico y atención personalizada a sus clientes, dispuesto a hacer cambios de acuerdo a las necesidades de los usuarios. FloMin es una subsidiaria del grupo SNF Group, que produce reactivos basados en la calidad y provee servicios para la industria de procesamientos de minerales y extracción de metales.

SNF-FloMin es una importante empresa proveedora de productos orgánicos para la minería en Chile. Hoy es altamente conocida por el alto nivel de sus profesionales y personal especializado. La empresa tiene una activa participación en las decisiones de sus clientes, tomando muestras representativas de los procesos de SX para obtener un perfil metalúrgico del comportamiento, estado físico y químico de la empresa cliente, y cumpliendo con el compromiso de apoyo en terreno con ingenieros especialistas.

SNF-FloMin tiene oficinas a lo largo del mundo, siendo su sede central en USA, con centros de producción en Chile, Europa, Perú, Australia, Canadá, China y Brasil. La Planta de manufactura de extractantes de cobre está localizada en Baytown, Houston, TX, USA.

Actualmente, SNF FloMin, Inc. Produce un amplio rango de extractantes para las plantas de extracción por solvente con laboratorio de análisis en Santiago de Chile, contando con un profesionales especializados en el área de SX.

UBICACIÓN

Sus oficinas y laboratorios en Chile están ubicados en Santiago de Chile, Huechuraba, Calle Nueva 1661-A.

LABORATORIO SNF FLOMIN SANTIAGO DE CHILE

El laboratorio Químico de FloMin South America S.A. se especializa en el análisis físico químico de extractantes de la toma de muestras asociadas al proceso de Extracción por Solventes de Plantas de cobre de SX. Los reactivos extractantes están constituidos por oximas de aldoximas, cetoximas y modificadores. Los extractantes pueden estar conformados por oximas puras, como así mismo, de oximas puras con modificadores.

La solicitud de muestrear un perfil metalúrgico en plantas clientes nace de la necesidad de obtener una fotografía de su estado en términos físicos y químicos para luego del análisis en laboratorio, se obtienen resultados que se da a conocer a través de ingenieros especialistas entregando recomendaciones, aproximaciones, evaluaciones futuras y proposiciones de mejoras de las plantas.

3. Objetivos

3.1. Objetivo General

Evaluar un método experimental para cuantificar el grado de Degradación de la fase orgánica de plantas de extracción por solventes de cobre mediante el método de cromatografía por capa fina (TLC) con la incorporación del software TLC analyser.

3.2. Objetivos Específicos

- Reconocer las formulaciones de extractantes de la fase orgánica del tipo hidroxioxima aldoxima y cetoxima.
- Identificar factores que influyen en la degradación de la fase orgánica del proceso de extracción por solventes.
- Identificar técnicas de análisis instrumental para la cuantificación de la degradación del extractante en la fase orgánica de extracción por solventes.
- Evaluar la estabilidad química de los extractantes comerciales del tipo aldoxima y cetoxima sin modificador sometiendo a la fase orgánica del proceso a factores de acidez y temperatura.
- Identificar la degradación de la fase orgánica mediante la técnica de análisis instrumental seleccionada.
- Analizar el comportamiento de la estabilidad química de los extractantes mediante el software “TLC analyser”.
- Obtener la degradación de fases orgánicas de plantas de extracción por solventes de cobre mediante el método de TLC y los patrones de comportamientos de referencia obtenidos con el software “TLC analyser”.

3.3. Alcances

Las oximas usadas como extractante en las plantas de extracción por solventes de cobre experimentan lentamente la degradación química en condiciones de operación normales. La hidrólisis de la oxima genera un aldehído o cetona, que son formados de la degradación de aldoximas y cetoximas, respectivamente.

La degradación en Plantas de extracción por solventes de cobre es causada principalmente en la re-extracción, principalmente por los arrastres de orgánico en la fase acuosa. La fase orgánica después de un tiempo de operación acumula productos orgánicos de degradación de reactivo o modificadores. La importancia de identificar la degradación radica en que los productos suelen alterar el equilibrio químico de la reacción, alterando el comportamiento de la fase orgánica y las características físicas de esta fase.

Sin embargo, es difícil de notar la degradación ya que es un proceso lento, además de la constante reposición de orgánico. Es trascendental mantener el % de degradación y estar al tanto del posible aumento de este, ya que existen casos donde la degradación ha sido muy violenta, perdiendo una gran parte del inventario de orgánico, causando pérdidas importantes de costos.

Este trabajo de título busca proponer e implementar métodos experimentales de laboratorio para cuantificar la degradación presente en las plantas de extracción por solventes de cobre, específicamente incorporar la cromatografía por capa fina en combinación de la fotografía digital en la identificación de productos orgánicos degradados con el uso del software TLC Analyser.

4. Antecedentes Proceso de Extracción Por Solventes

4.1. Fundamentos y Principios de la Extracción por Solventes

La Extracción por Solventes (SX), es uno de los procesos más efectivos y económicos para purificar, concentrar y separar los metales valiosos que se encuentran en las soluciones enriquecidas. SX es la sigla que se le asigna a un proceso físico químico o químico de separación, en el cual las especies solubles que están en una fase líquida se distribuye en una segunda fase líquida, siendo ambas fases inmiscibles entre sí. Las fases participantes en este proceso están constituidas por una fase acuosa y la otra fase de naturaleza orgánica, conocida como fase extractante.

En la industria del cobre, el proceso de extracción por solventes perteneciente a la hidrometalurgia consiste en un proceso químico, en el cual la solución acuosa proveniente de lixiviación, contiene disuelta especies metálicas las cuales reaccionan con un extractante, para formar un quelato. Este quelato está constituido por las especies metálicas que abandonan la fase acuosa para formar parte de la fase orgánica. La separación de metales finalmente se recupera en electroobtención, el proceso final en la producción del de los cátodos de cobre.

Objetivos del proceso de extracción por solventes¹

El proceso de extracción por solventes pertenece al sistema integral de recuperación de hidrometalurgia. Los objetivos necesarios para cumplir con este círculo metalúrgico son los siguientes:

- La **separación y purificación** de uno o más metales de interés de las impurezas que les acompañan, extractando el o los metales de interés desde soluciones o a la inversa, extractando impurezas y dejando el o los metales deseados en la solución.
- La **concentración de los metales** disueltos con el objetivo de disminuir los volúmenes a procesar y así reducir los costos para el proceso siguiente.
- **Transferencia de los metales disueltos** entre fase acuosa y fase orgánica.

La incorporación de la extracción por solventes en la metalurgia del cobre es de gran interés, por ejemplo, en la lixiviación del cobre, la SX se realiza en las soluciones de lixivitaciones diluidas e impuras, con el fin de traspasar el cobre a una solución de electrolito puro y concentrado, que permita realizar la electroobtención.

En la figura 4.1 se muestra un esquema simple de extracción por solventes, donde se muestra las dos operaciones fundamentales del proceso, ya sea, la **Extracción**, en el que el reactivo extractante orgánico captura el o los metales desde la fase acuosa, y la **descarga**, también llamada **re-extracción** o en inglés **stripping** del reactivo orgánico, donde se realiza el proceso inverso y se regenera el reactivo orgánico.

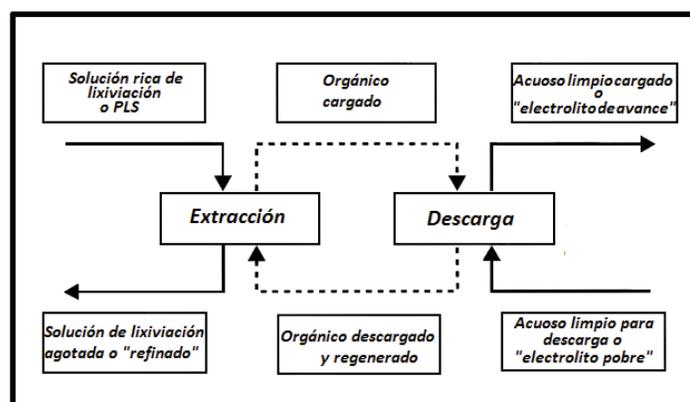


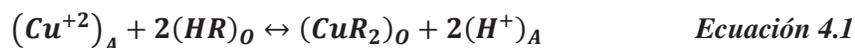
Figura 4.1: Partes esenciales del proceso de Extracción por Solventes y nomenclatura más corriente asociada a los flujos que participan¹.

En el proceso global de la extracción por solventes se distinguen tres momentos fundamentales que se presentan en la figura anterior, estos son:

- El líquido **extractante** se agrega a la solución primaria y se conecta con el ion metálico, que queda formando parte del extractante.
- El **orgánico cargado**, que es el complejo extractante-ion metálico es separado de la solución y llevado a una solución secundaria (**electrolito pobre**) en el ion metálico.

- En esta solución secundaria se produce la *re-extracción* o *descarga*, es decir, el elemento de interés es nuevamente devuelto a una solución acuosa, pero exenta de impurezas, óptima para el proceso siguiente de electroobtención.

Este proceso puede describirse en forma simple, por la siguiente ecuación.



En la ecuación, el subíndice “O” define a la fase orgánica y “A” a la fase acuosa. El reactivo orgánico se representa por “HR” (sin reaccionar) y por “CuR₂” el complejo formado producto del intercambio con el ion metálico, en la fase orgánica. Al formar el complejo metálico orgánico “CuR₂” se libera protones de ácido en el acuoso y constituirá el refino que vuelve a lixiviación; En este caso el equilibrio químico está desplazado hacia la derecha y representa la etapa de extracción.

La segunda etapa, la fase orgánica que ahora contiene el ion metálico de interés, es contactado con una nueva fase acuosa con mayor contenido de ácido, de modo de lograr transferir el ion metálico desde la fase orgánica a la solución acuosa.

Esta etapa denominada de reextracción o stripping es inversa de la primera, y por lo tanto requiere que el equilibrio de la ecuación 4.1, esté desplazado hacia la izquierda. Por lo general, en la etapa de reextracción, además de recuperar la especie metálica, se regenera el reactivo orgánico, resultando apto para una nueva etapa de reextracción.

4.2. Fase Orgánica

El reactivo orgánico o extractante es el principal constituyente del solvente o fase orgánica, en un circuito de SX la fase orgánica normalmente está conformada por uno, dos o tres componentes: el extractante, el diluyente y algún modificador; es aquel que tiene la capacidad de formar complejos orgánicos con el elemento que se desea extraer.

Existe una amplia gama de propiedades que son usadas como patrón para seleccionar un extractante en particular. Para que un reactivo pueda ser económicamente

aceptable en Hidrometalurgia, debe contar con una buena combinación de la mayor parte de las siguientes características ideales para un reactivo extractante orgánico.

1. Extraer el o los metales deseados con la máxima selectividad posible desde la solución que los contiene.
2. Ser descargable hacia una solución desde donde pueda ocurrir en forma sencilla la recuperación del metal.
3. Ser de fácil regeneración, para una expedita recirculación a la etapa de extracción.
4. Estabilidad química, necesaria porque cualquier pérdida por degradación debe ser repuesta con el consiguiente costo de operación, además que los productos de degradación pueden interferir en el proceso mismo de extracción.
5. Ser no inflamable, no tóxico, no volátil, no cancerígeno, no contaminante.
6. Ser lo más inmisible posible de las soluciones acuosas que contiene el metal de interés.
7. Ser lo más estable a las condiciones del circuito de manera de ser reciclado.
8. Ser soluble en diluyentes orgánicos económicos.
9. Cumplir con una capacidad de carga aceptable para lograr una transferencia neta eficaz del metal extraído.
10. Cargar y descargar el metal con facilidad, lo bastante rápido como para que los tiempos de mezclamiento resulten en equipos razonablemente económicos.

11. Ser de fácil separación de la fase acuosa, es decir, que su inmiscibilidad sea efectiva y que la separación se logre eficientemente en tiempos razonablemente breves.
12. No debe promover emulsiones.
13. Baja viscosidad. Poseer una apropiada diferencia de densidad con las soluciones acuosas.
14. No debe transferir especies nocivas desde la descarga a la extracción y viceversa.
15. Debe tener un costo económicamente aceptable.

Diluyente

El diluyente derivado del proceso del petróleo, también es un reactivo orgánico en el cual se disuelve el extractante. Es el componente mayoritario de la fase orgánica (70-80%), reduce la viscosidad de la fase orgánica y otorga condiciones favorables al proceso.

Las características más importantes que debiera cumplir un buen diluyente son:

1. Solubilizar al extractante y al complejo organometálico formado por la reacción del metal con el extractante.
2. Tener baja viscosidad para favorecer la separación de fases y reducir los arrastres de una fase en la otra.
3. Tener baja solubilidad en la fase acuosa, para evitar o disminuir al máximo las pérdidas por disolución en la fase acuosa, o ser insoluble en la fase acuosa.

4. Tener una pureza adecuada y estar libre de componentes extraños, con el objeto de minimizar la formación de borras.
5. Mezclarse bien con el reactivo de extracción para disminuir su viscosidad y facilitar el contacto entre fases, permitiendo una buena separación en el sedimentador (settler).
6. Ser químicamente estable bajo las condiciones de operación del circuito.
7. Tener un alto punto de inflamación⁵ (Flash Point, FP) de 25°C o más, por sobre la temperatura más alta prevista para la operación del circuito de extracción por solvente (se recomienda mayor a 80°C). Esto es fundamentalmente por razones de seguridad. Se debe tener presente, también, la disminución del FP por altura geográfica por sobre los 3000 m.s.n.m. (metros sobre nivel del mar), aproximadamente 10°C por cada 1000 m de altura.
8. Tener bajas pérdidas por evaporación, baja tensión de vapor.
9. Baja toxicidad.
10. No interferir perjudicialmente en la química de las reacciones de extracción y descarga del metal.
11. Tener un costo reducido para favorecer la economía del proceso.
12. Estar disponible con facilidad y en grandes cantidades.

El mejor diluyente para un determinado sistema de SX puede no ser el más recomendable para otro sistema de SX diferente. Cada operador de planta debe preocuparse de solicitar asesoría de especialistas, para estudiar varios diluyentes, antes de determinar cuál es el más adecuado para sus propias condiciones de operación y localización de la

planta. El diluyente, como es el caso de extracción de cobre, influye en el comportamiento del reactivo y puede ser un partícipe esencial en el éxito o eventuales dificultades operacionales del proceso.

Modificadores

Son reactivos orgánicos que se usan en algunos sistemas y actúan alterando algunas características físicas y químicas de la fase orgánica (separación de fases, efectos sinérgicos o como catalizadores, aumentando la velocidad de extracción y mejorando la transferencia neta del metal). Cualquier producto orgánico que al ser añadido a la fase orgánica altera el comportamiento del reactivo extractante, puede ser considerado un modificador.

Así, se tienen modificadores que intervienen desplazando los equilibrios de extracción y reextracción. Otros actúan sobre la separación de fases, facilitando la coalescencia y disminuyendo los arrastres. En otros casos su acción está dirigida al control de la generación de borras (CRUD) y/o terceras fases, favoreciendo la solubilidad del complejo organometálico en la fase orgánica cargada.

En el proceso de extracción por solvente para cobre, existen varios ejemplos del beneficio de los modificadores. Así se han añadido a la oxima, diversas sustancias que actúan como modificadores. Por ejemplo, se tiene el caso de modificadores que pueden ser: otra oxima (mezcla de aldoximas y cetoximas), alcoholes de cadena larga, fenoles, ésteres, éteres o cetonas.

4.3. Fase Acuosa

La solución acuosa, normalmente una solución rica proveniente de lixiviación, es la fase portadora del metal que interesa procesar por SX. Usualmente se le denomina con la abreviatura PLS, que significa en inglés, “Pregnant Leach Solution”. En SX la solución rica una vez procesada en la etapa de extracción, suele ser enviada de regreso a lixiviación, con una concentración pobre de cobre y pasa a llamarse refino o solución de refino, que se abrevia como RF, que significa, del inglés “raffinate”.

La solución acuosa posee 5 propiedades que pueden ser controladas o modificadas para así lograr una mejor eficiencia de separación y/o purificación. Estas características son:

- a) Acidez libre, pH
- b) Potencial de óxido-reducción, Eh
- c) Concentración de aniones
- d) Temperatura
- e) Impurezas naturales o artificiales

En un proceso de extracción por solventes, es de suma importancia la caracterización de la fase acuosa, conocer el tipo y concentración del metal de interés, las impurezas, el pH, potencial de oxidación y temperatura de la solución.

La caracterización del PLS es de suma importancia, ya que, con todos sus factores se determinará el tipo de extractante a usar y las condiciones en que debe realizarse el proceso de extracción.

En solución en el PLS existen varios elementos que pueden presentar estados de oxidación diferentes, estos pueden ser cationes, aniones o compuestos neutro, dependiendo del pH y la naturaleza de las especies presentes. Es de gran utilidad el uso de diagramas Pourbaix o diagramas potencial-pH para visualizar las especies estables en diferentes condiciones.

Se debe tener especial cuidado con las impurezas provenientes de lixiviación, ya que pueden alterar el proceso de extracción, dañando los equipos y extractante. A continuación en la tabla 4.1 se describen las especies más comunes que encontramos en la solución rica proveniente de lixiviación.

Tabla 4.1: Especies Problemas en el PLS²

| Especies | Potenciales Problemas |
|------------------------------------|--|
| Cl ⁻ | Se extrae muy levemente o casi nada por las oximas, pero puede transferirse vía arrastre en el orgánico cargado. Forma Cl ₂ gas en EW. Causa corrosión severa y porosidad en las placas de acero inoxidable, en la interfase de las celdas, lo que a su vez ocasiona problemas en el despegue de los cátodos. El Cloro puede afectar adversamente el crecimiento de los cristales, la calidad y la decoloración del cátodo. |
| Mn ⁺² | No lo extraen las oximas, pero puede transferir a la nave por arrastres acuoso en el orgánico cargado. En EW puede oxidarse a MnO ₄ ⁻ , que puede oxidar tanto al extractante como al diluyente. El nivel de “degradación puede ser severo”. Los productos de degradación, inhiben la separación de las fases y la cinética de extracción, complicando el problema. La oxidación puede controlarse mediante mantención del hierro sobre 1000 ppm. |
| Fe ⁺³ /Fe ⁺² | El hierro se transfiere por carga química del Fe ⁺³ y por atrapamiento acuoso de solución de lixiviación en el orgánico cargado. La pareja Fe ⁺³ /Fe ⁺² es útil para controlar el potencial del electrolito, sin embargo, la eficiencia de corriente baja a medida que la concentración de hierro en el electrolito aumenta. Por esta razón se debe controlar en la nave concentraciones entre 0,8 y 2 g/l. En muchos casos el hierro que se transfiere por arrastre excede al de la carga química. |

Tabla 4.1: Especies Problemas en el PLS². Continuación.

| | |
|--|--|
| <p style="text-align: center;">NO₃⁻</p> | <p>Los nitratos en licores de lixiviación, causarán severa degradación de las oximas, dependiendo de la concentración de cloruro y del pH. Los nitratos se pueden transportar al electrolito por arrastre de la solución de lixiviación en el orgánico cargado. Nitratos en el electrolito conducirán a problemas de calidad en el cobre y degradación del reactivo, dependiendo de su concentración en el electrolito. Este es un problema relativamente nuevo, producido en Lomas Bayas el año 1999 en Chile.</p> |
| <p style="text-align: center;">Alkil y Aril sulfatos (RSO₄), sulfonatos (ROSO₃) y Carboxilatos (RCOOH) ácidos húmicos.</p> | <p>Adsorbidos en la interfase orgánico - acuoso, resultan retardadores de la separación de fases y de la cinética de extracción. Derivados de materia orgánica en el mineral, de agua procesada o de derrames de aceites lubricantes, fluidos hidráulicos y fluidos de limpieza. Los sulfatos orgánicos, sulfonatos y carboxilatos orgánicos tienen el potencial de actuar como extractantes y de transferir metales como el hierro al electrolito, pero, esto no se ha observado como problema significativo. Los sulfatos orgánicos solubles y los sulfonatos pueden causar un significativo aumento de la degradación del reactivo².</p> |
| <p style="text-align: center;">Surfactantes Fluoroquímicos, de uso en lixiviación como humectante y en la nave como supresor de la neblina ácida.</p> | <p>Los surfactantes Fluoroquímicos son muy eficientes para reducir la tensión superficial aire-agua, pero son virtualmente insolubles en los diluyentes de SX. A altas concentraciones ellos aumentan los tiempos de separación de fases, pero, no son solubles en la fase orgánica y serán lavados del sistema, en un tiempo relativamente corto. Se usan en la etapa de curado de la lixiviación y en la nave en dosis de 3-10 ppm, teniendo pequeño efecto en SX. Podría haber algún problema con el solvente usado para estos productos².</p> |

4.4. Conceptos Fundamentales de Extracción por Solventes

4.4.1. Isotermas de McCabe-Thiele

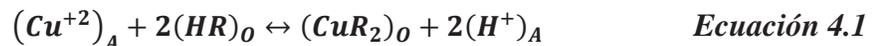
El análisis McCabe-Thiele es un procedimiento gráfico que se usa para resolver muchos problemas de ingeniería química en la destilación y extracción. El método de análisis de McCabe-Thiele se usa para responder interrogantes de diseño del circuito y sus gráficos también se usan para medir el rendimiento de un circuito de operación⁶.

La búsqueda de solución a un problema de diseño usando las técnicas McCabe-Thiele es un proceso iterativo que tiene las siguientes etapas:

1. Establecer los límites de la operación usando la información dada.
2. Proponer posibles soluciones para una parte del proceso (por ejemplo Extracción).
3. Verificar si esta solución propuesta es posible en la segunda parte del proceso (por ejemplo Re-extracción).
4. Proponer una solución revisada con expectativas de cumplir más adecuadamente con las necesidades de todas las condiciones.
5. Proponer y verificar repetidamente la solución hasta que se cumplan todas las condiciones.

4.4.2. Equilibrio Químico

Las isotermas definen las capacidades del extractante para extracción y re-extracción del proceso de Extracción por Solventes. Éstas se definen por la constante de equilibrio⁵, (K) del extractante, la cual está definida en la ecuación 4.2.



$$K = \frac{[H^+]_A^2 \cdot [R_2Cu]_O}{[Cu^{+2}]_A \cdot [HR]_O^2} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

El equilibrio químico se logra al mezclarse ambas fases inmiscibles produciéndose la transferencia del ion metálico de interés disuelto en la fase acuosa, el que se desplaza asociándose químicamente con el reactivo extractante en la fase orgánica hasta alcanzar el respectivo equilibrio.

El concepto de “equilibrio”⁶ refuerza la importancia, ya que es indispensable llegar a éste antes de efectuar las mediciones para realizar comparaciones correctas, por lo que a nivel industrial no se alcanza dicho equilibrio y se trabaja en condiciones de pseudo equilibrio, lo que hace muy difícil obtener conclusiones de diferentes orígenes.

Es importante destacar la definición de “Carga Máxima” de un reactivo o capacidad de carga. Ésta se refiere a la máxima transferencia neta del ion metal cargado en el extractante en un tiempo razonable, teniendo en cuenta el retorno que trae el mismo extractante (carga circulante). Se debe tener en cuenta que después de obtener con facilidad cierto nivel de carga empieza a resultar cada vez más difícil aproximarse al equilibrio químico. Es recomendable no forzar los equipos de mezclado para obtener dicha carga, obteniendo un nivel de carga aceptablemente menor resulta obtener con relativa facilidad la separación de fases.

Al reordenar la ecuación de la constante termodinámica de equilibrio 4.2 con el coeficiente de Distribución (D) definido en la ecuación 4.3, la expresión queda definida como (ecuación 4.4):

$$D = \frac{\text{Concentración en la fase orgánica que se carga}}{\text{Concentración en la fase que se extrae}} = \frac{[R_2Cu]_O}{[Cu^{+2}]_A} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

$$K = \frac{D \cdot [H^+]_A^2}{[HR]_O^2} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

La capacidad de extracción de una determinada sustancia se suele medir por la razón o coeficiente de distribución, D , que no es más que la relación entre las concentraciones en condiciones de equilibrio, de las sustancia de interés en la fase orgánica y en la fase acuosa, para condiciones fijas de temperatura y presión. Cuanto mayor sea el valor de D , más eficiente será la transferencia.

4.4.3. Isotermas de Distribución

Las isotermas de distribución (figura 4.2) pueden ser de extracción o de descarga. En ambos casos, se coloca la concentración de la fase receptora en el eje vertical, de las ordenadas, dejando el eje horizontal de las abscisas, la concentración de la fase portadora de la transferencia. Así, para las isotermas de extracción el eje vertical corresponderá a la fase orgánica que extrae y el eje horizontal deberá ser la fase acuosa que se extrae.

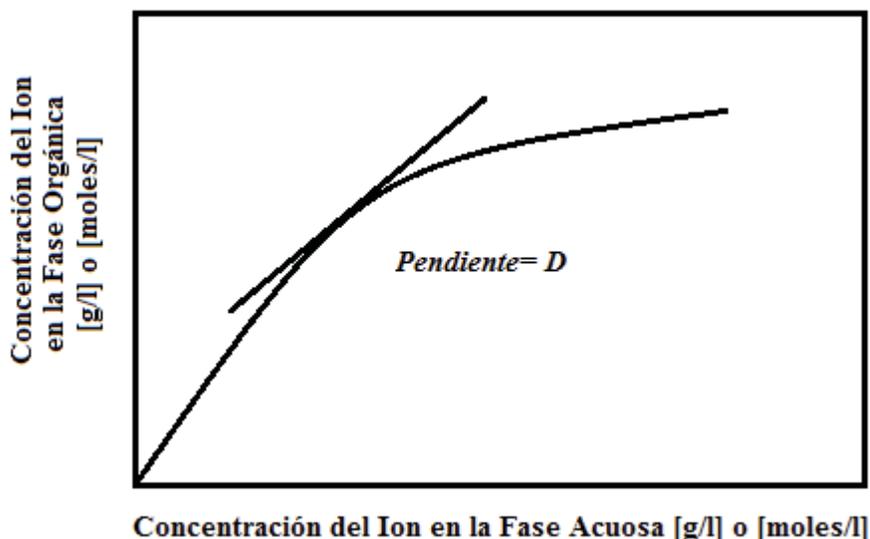


Figura 4.2¹: Isoterma de Distribución¹.

Un aspecto a considerar es el intercambio entre cobre y ácido sulfúrico que corresponde a 1,54 gramos de H_2SO_4 por cada gramo de cobre transferido ($PM H_2SO_4/PM Cu = 98/63,54=1,54$), esto revela un aumento de la acidez a medida que se transfiere cobre, vale decir, es importante considerar la relevancia del pH en la reacción.

En la figura 4.3 se representada gráficamente el pH, donde demuestra el comportamiento para la extracción y la re-extracción, siendo el punto de inflexión donde se logra un valor de D y pH_{50} que corresponde al pH donde el metal se distribuye 50% en cada fase y el coeficiente de distribución donde se pasa de Extracción a Re-extracción.

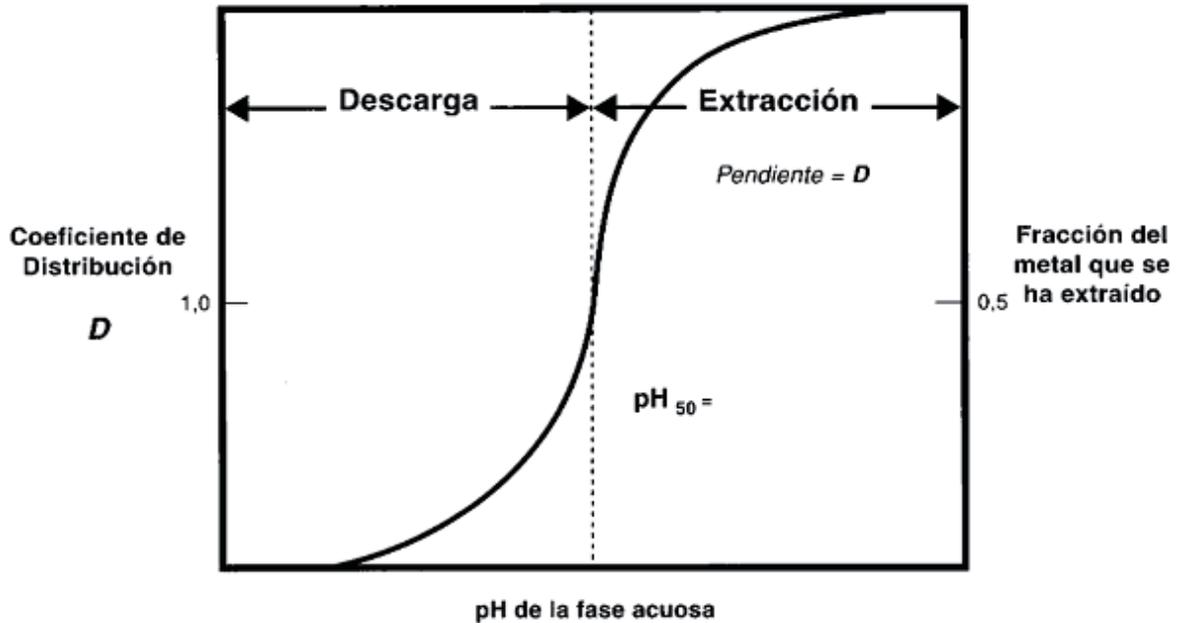


Figura 4.3¹: Coeficiente de Distribución D en función del pH.

4.4.4. Selectividad

La Selectividad es una relación del Cobre sobre el Hierro⁶. En Plantas mineras de SX la mayor parte de la transferencia de Fe desde el PLS al electrolito se realiza a través de medios químicos más que por arrastre. La concentración del fierro en el electrolito se realiza a través de purgas de una parte del electrolito pobre reemplazándola con ácido y agua fresca. Esto puede causar una pérdida importante de costos anuales, debido a que el electrolito contiene cobre aún y otros metales, causado principalmente por un extractante poco selectivo.

Un alto contenido de manganeso en el PLS requiere de una adición de fierro a la nave, de manera de evitar la oxidación del Mn. En estos casos puede ser necesario un reactivo menos selectivo para que se transfiera más fierro a la nave.

La relación que describe la Selectividad (S) (Ecuación 4.5) de Cu a Fe es:

$$S \frac{Cu}{Fe} = \frac{(Concentración\ de\ Cobre\ Org.Cargado - Concentración\ de\ Cu\ Org.Descargado)}{(Concentración\ de\ Fe\ Org.Cargado - Concentración\ de\ Fe\ Org.Descargado)} \text{Ecuación 4.5}$$

4.4.5. Continuidad de Fase

En la mezcla de dos fases inmiscibles, como ocurre en la operación del proceso de extracción por solventes, una de las dos fases mantiene su continuidad, mientras que la otra se divide finamente en pequeñas gotitas cuyo tamaño estará de acuerdo al grado de agitación empleado en la mezcla. Este concepto se entiende mejor al considerar una fase constituida por un volumen mucho mayor que la otra. Si se comienza a agitar en ese instante las dos fases, inevitablemente, la fase mayoritaria se mantendrá rodeando a las gotas formadas con la otra fase que se está agitando. A la fase mayoritaria que rodea en forma continua a la otra se la conoce con el nombre de “fase continua”, mientras que la segunda se le conoce como “fase dispersa”.

En estos sistemas la fase que se distribuye en forma de gotitas finamente divididas, se llama fase dispersa o interna y la que constituye la matriz en la cual se suspenden estas gotas, se llama fase continua o externa. De este modo cuando la fase dispersa es la orgánica, se habla de continuidad acuosa, en la figura 4.4 se distinguen los dos tipos de continuidad.

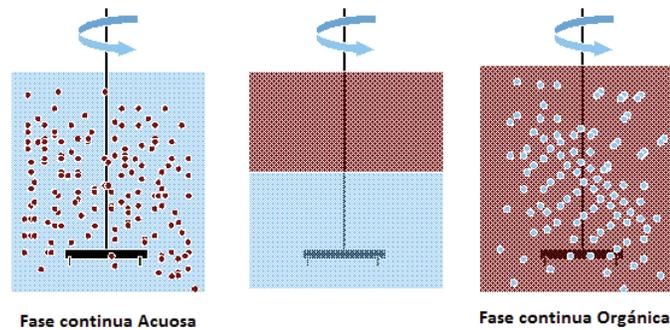


Figura 4.4: Representación de continuidad de fases

Cuando se mezclan mecánicamente las dos fases y se detienen la agitación, la separación de fases ocurre por “sedimentación y coalescencia”. La coalescencia es el mecanismo de mayor relevancia en la separación de fases y corresponde a la agregación de las gotas en una sola fase, lo cual requiere la perforación de la película que rodea las gotas. Algunos de los factores más importantes que influyen en esta separación son: Tamaño de las gotitas de la dispersión, diferencia de densidades entre las fases, viscosidad, pH de la fase acuosa, temperatura del sistema y presencia o ausencia de sólidos.

4.4.6. Tiempo de Separación de Fases

El tiempo que las fases orgánica y acuosa se demoran en separarse se llama el tiempo de separación de fases y se mide en segundos⁶. Si la separación de fases es muy rápida, el arrastre de la fase dispersa hacia la fase continua será alto, ya que no habrá suficiente tiempo para que las partículas alcancen a coalescer. Por el contrario si el tiempo es muy bajo, el área que no se ha separado se moverá ya sea sobre el vertedero de orgánico o bajo el vertedero acuoso.

El tiempo que tomen las dos fases para separarse está determinado por varios factores, incluyendo el grado de contaminación o degradación de la fase orgánica, la presencia de sólidos que se desplazan en el circuito y la presencia de contaminantes activos en la interfase.

4.4.7. Arrastre

Este término muy utilizado en minería, se refiere a las pérdidas de una fase en otra, ya sea, pérdida de orgánico en refino, de orgánico en electrolito, de acuoso en orgánico cargado y de acuoso en orgánico descargado. Tanto los arrastres de orgánico en acuoso como los de acuoso en orgánico provocan pérdidas de reactivo en daño a cátodos y contaminaciones principalmente del electrolito, respectivamente. En consecuencia, se debe decidir si se adoptará alguna medida de contención y, en caso afirmativo, cuál sería la forma de hacerlo.

4.4.8. Borrás (crud)

Las borras, consisten en emulsiones estables de acuoso, orgánico, sólidos y aire (ocasionalmente), son de ocurrencia muy difícil de evitar en una Planta de extracción por solventes, por las múltiples causas de formación, normalmente asociadas a la aparición de superficies con cargas eléctricas en las soluciones. Las borras favorecen los arrastres de una fase en otra y aumentan las contaminaciones entrecruzadas y desestabilizan la continuidad de fases de los equipos, con otros efectos secundarios y deben ser removidas.

4.5. Formulación de Reactivos Extractantes

Los agentes de extracción empleados para la extracción del cobre de disoluciones acuosas ácidas son las hidroxioximas, que presentan la estructura general que se muestra en la figura 4.5.

En la práctica en la industria de extracción por solventes, se suelen utilizar 4 formulaciones básicas, tanto cetoximas como aldoximas con o sin modificador y mezclas de ambas para la extracción de cobre de disoluciones ácidas.

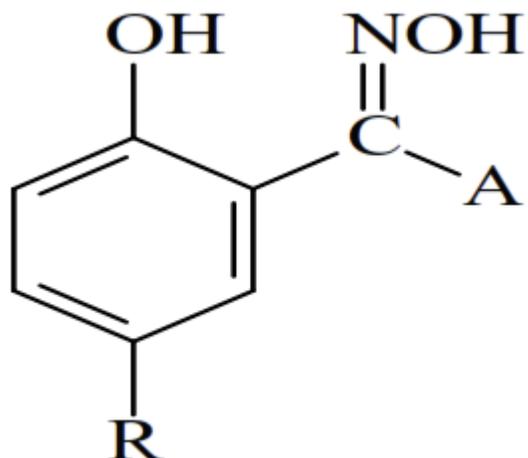


Figura 4.5: Estructura Química de molécula Hidroxioxima (Donde *R* puede ser un radical C_9H_{19} (nonill) o $C_{12}H_{25}$ (dodecil), *A* puede ser un hidrógeno *H* para la aldoxima y CH_3 (metil) para la cetoxima.)

Las hidroxioximas, como las representadas en la figura 4.5 tienen dos grupos activos, uno es el OH del grupo fenólico, que presenta una acidez baja y otro es el grupo oximino en el que existe un átomo de nitrógeno con un par de electrones libres. Como resultado de la extracción de cobre, se forma un complejo con el cobre que presenta la estructura de la figura 4.6.

En esta estructura, el grupo hidróxilo de los grupos oximino forma enlaces de hidrógeno intermoleculares con los oxígenos de los grupos fenólicos.

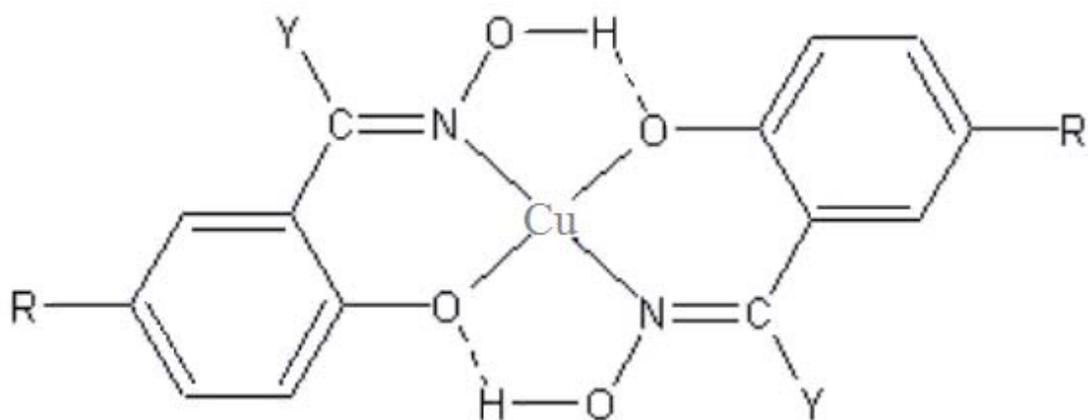


Figura 4.6: Estructura general del complejo formado entre el cobre y las hidroxioximas.

Aldoximas Modificadas

Las aldoximas se denominan reactivos “fuertes”⁶ porque extraen el cobre incluso con un pH bajo y/o alto contenido de cobre. Sin embargo las aldoximas son raramente usadas como reactivos de cobre debido a la dificultad de re-extraer el cobre del ligando.

Con el propósito de posibilitar la efectiva re-extracción de las aldoximas, se agregan modificadores para debilitar el complejo. Estas aldoximas alteran la fuerza de los enlaces de hidrógeno que estabilizan el complejo aldoxima/metal, lo que permite que el cobre sea removido más fácilmente.

Una correcta modificación, variando la cantidad de modificador a la oxima, producirá buenas características de re-extracción, las que maximizarán la transferencia neta de cobre, dando como resultado una excelente extracción de cobre desde la solución de lixiviación.

Cetoxima

La Cetoxima es considerada como un reactivo “débil”⁶ porque presenta una capacidad de extracción menos eficiente que los otros tipos de reactivos de hidroxioximas,

especialmente de soluciones con un pH bajo de soluciones provenientes de lixiviación. Es por esto, que la cetoxima es raramente usada sola. Sin embargo, la cetoxima tiene un poder de re-extracción mayor.

Mezclas de Aldoxima/Cetoxima

Las mezclas de Aldoxima/Cetoxima aún son ampliamente usadas en la industria de SX porque presenta características con una menor capacidad de extracción en consideración a otro tipo de reactivo. La mezcla de cetoxima-aldoxima que no contiene modificador, refleja las propiedades más deseables de sus componentes: la fuerza extractiva y rápida cinética de las aldoximas, combinada con el probado excelente comportamiento físico y estabilidad química de las cetoximas⁷.

Una característica interesante de estas mezclas, es su mayor transferencia de cobre que la esperada, debido a que el valor del cobre del orgánico es menor es menor que el esperado. Se percibe que esta propiedad resulta porque el componente cetoxima de la mezcla, funciona como un modificador de equilibrio para el componente aldoxima, en las etapas de re-extracción del circuito.

Mezclas modificadas Aldoxima/Cetoxima

Este tipo de formulaciones representa una nueva oferta a la industria, por lo que aún no se usa de manera extensa. Sin embargo, pruebas con estas nuevas mezclas muestran ventajas metalúrgicas relativas a las mezclas no modificadas de Aldoxima/Cetoxima, cuando se usa modificador adecuado en la concentración que corresponde. Al agregar el modificador este optimiza la actividad de la aldoxima, de misma manera como lo hace en la mezcla aldoxima/modificador. La incorporación de un modificador es ventajosa en cuanto la cetoxima no modifique significativamente a la aldoxima⁷.

La tabla 4.2 compara las propiedades de los agentes de extracción basados en cetoximas, aldoximas o mezcla de ambas.

Tabla 4.2: Comparación de propiedades de extractantes del tipo hidroxioxima⁸.

| Propiedad | Cetoxima | Aldoxima | Mezcla |
|--|-----------------|--------------------------|-------------------|
| Extracción | Moderada | Muy buena | Según composición |
| Reextracción | Muy buena | Buena | Según composición |
| Selectividad Cu-Fe | Excelente | Excelente | Excelente |
| Cinética | Muy buena | Excelente | Muy buena |
| Separación de fases | Rápida | Rápida | Rápida |
| Estabilidad | Muy buena | Muy buena ^(*) | Muy buena |
| Formación de lodos^(**) | Lenta | Variable | Lenta |

^(*) Según el modificador empleado; ^(**) Dependiente de la disolución de PLS a tratar y del modificador empleado en la fase orgánica.

4.5.1. Reactivos CuPRO MEXTM (SNF-FloMin)

En SNF-FloMin el rango de reactivos es muy amplio, con alternativas del uso de modificadores. De acuerdo a la configuración de plantas de SX, la utilización de plantas piloto con la configuración específica puede ofrecer como opción el reactivo que cumpla con las necesidades de la alimentación de la Solución Rica, optimizando la recuperación, la producción, selectividad, la estabilidad de acuerdo a las características físicas del orgánico recomendado.

La tabla 4.3 describe algunas formulaciones extractantes CuPRO MEXTM para la extracción por solventes de cobre.

Tabla 4.3: Formulaciones de extractantes de SNF-FloMin para el proceso de SX.

| Reactivo | Tipo |
|------------------------|--|
| CuPRO MEX™ 3206 | Cetoxima sin modificador |
| CuPRO MEX™ 3302 | Aldoxima fuerte modificada con éster |
| CuPRO MEX™ 3304 | Aldoxima moderada modificada con éster |
| CuPRO MEX™ 3309 | Aldoxima débil modificada con éster |
| CuPRO MEX™ 3310 | Aldoxima modificada con tridecanol |
| CuPRO MEX™ 3350 | Aldoxima modificada con mezcla de modificadores |
| CuPRO MEX™ 3406 | Aldoxima sin modificador |
| CuPRO MEX™ 3506 | Mezcla Aldoxima CuPRO MEX™ 3406 / Cetoxima CuPRO MEX™ 3206 |
| CuPRO MEX™ 3280 | Cetoxima sin modificar |
| CuPRO MEX™ 3590 | Mezcla Aldoxima CuPRO MEX™ 3406 / Cetoxima CuPRO MEX™ 3280 |

4.6. Antecedentes de la Degradación de Extractantes del tipo hidroxioxima en fase orgánica de Extracción por Solventes

Una oxima es una clase de compuestos orgánicos cuya fórmula general es $RR'C=NOH$, como lo muestra la figura 4.7. Donde R es un residuo orgánico y R' puede ser un hidrógeno o un grupo orgánico⁹. Una oxima es el resultado de la condensación de la hidroxilamina con un aldehído, entonces se le puede llamar aldioxima, o una cetona, pudiéndose denominar en este caso cetoxima.

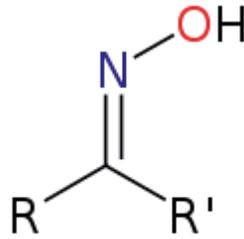


Figura 4.7: Fórmula general de una oxima

El nombre que se le asigna a las oximas depende del sustituyente (R') que acompañe el compuesto con nitrógeno unido por dobles enlaces, la presencia de H (hidrógeno) y CH₃ (metil) para la aldoxima y cetoxima respectivamente.

Las oximas utilizadas como agentes de extracción por solventes de cobre experimentan lentamente degradación química en condiciones operativas normales, las reacciones de degradación implican tanto el grupo oximino y el anillo aromático. El control de este fenómeno debe ser una consideración de suma importancia para el éxito de la operación, ya que además de incrementar las pérdidas de orgánico se reduce la eficiencia del circuito.

Algunas de las causas más reconocidas⁵ y difundidas de degradación de las hidroxioximas utilizadas en los circuitos de cobre son:

- Degradación química, debido a:
 - Hidrólisis Química
 - Presencia de Nitratos
 - Presencia de Halógenos
 - Presencia de Manganeso
- Degradación Fotoquímica: Por efecto de la Radiación ultravioleta (uv)
- Degradación Microbiológica: Debido a la acción microbiana

4.6.1. Hidrólisis Química

La hidrólisis química es la reacción de degradación más común en las plantas de SX. Los aldehídos o cetonas se forman a partir de aldoximas o cetoexas, según el

mecanismo ilustrado en la figura 4.8. La descomposición se ve favorecida por una alta concentración de ácido, una temperatura alta y por la presencia de modificadores.

- a) **Reacción de Hidrólisis Ácida:** La figura 4.8 muestra el mecanismo de reacción más probable que explica cómo se degrada la hidroxioxima por efecto de la presencia de ácido en un medio acuoso.

En la figura 4.8 se puede observar la pérdida del grupo oximino quedando como producto la estructura de aldehído teniendo características diferentes a la estructura original, esto debido a la menor cantidad de producto activo presente.

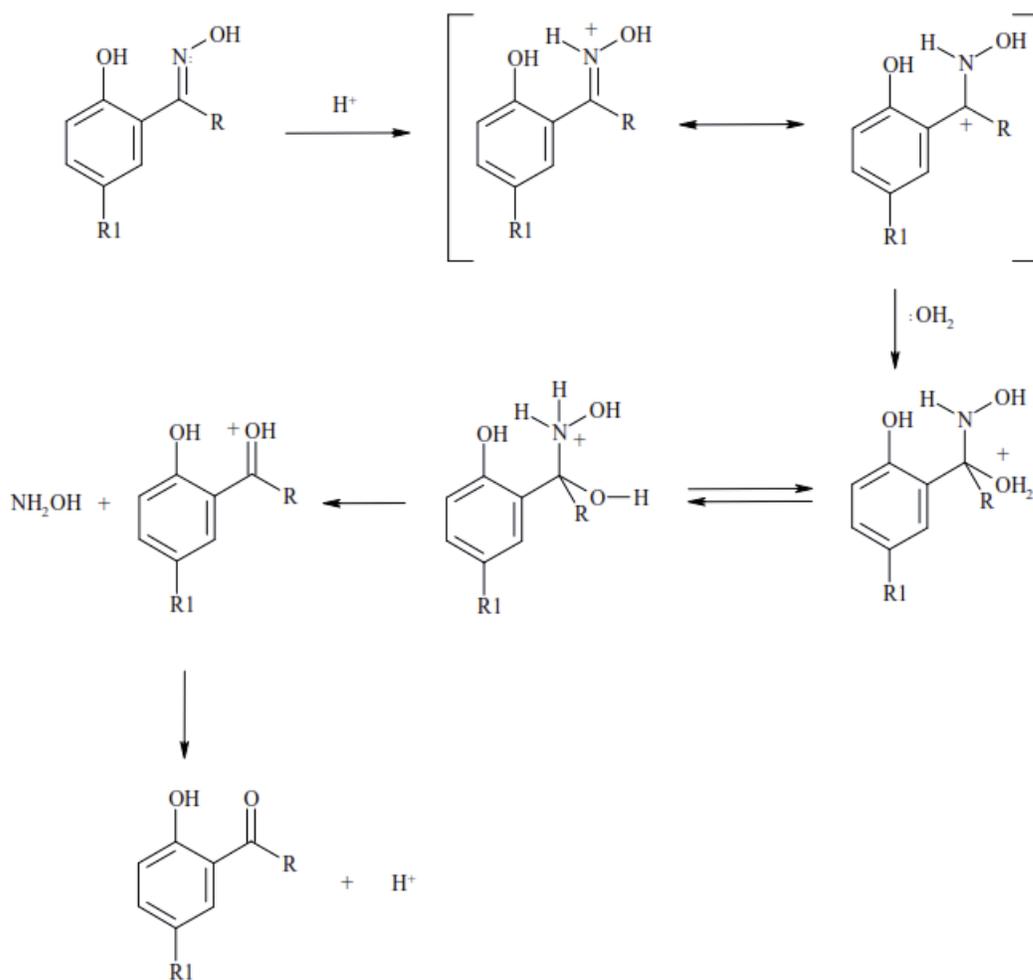


Figura 4.8: mecanismo de hidrólisis química. (R1= nonil o dodecil)

Es ampliamente aceptado que en condiciones normales, la estabilidad química de la cetoxima es mayor que la aldoxima, además la aldoxima dodecil a menudo es más estable que la aldoxima nonil³.

Se ha establecido en estudios realizados con hidroxioximas que a concentraciones altas de ácido (300-500 g/l) se pierde estabilidad química.³

b) Efecto Temperatura: A temperatura ambiente la degradación es considerablemente baja. No así, a temperaturas superiores de 45°C, donde la degradación es considerablemente mayor. Este estudio de hidroxioximas sometidas a temperaturas elevadas se demuestra en “*Estudio de la Estabilidad Química de los Reactivos de Extracción por Solventes de cobre del tipo Hidroxioximas en Presencia y Ausencia de Modificador de Fase*” de acuerdo a Sergio Valladares⁵ refleja cómo aumenta la degradación con temperaturas de 45°C versus temperatura de 25°C.

c) Presencia de Modificadores: Los modificadores también afectan a la estabilidad de oximas, donde en presencia de tridecanol (TDA) o nonilfenol como agente modificador aumenta la degradación de las oximas. En la figura 4.9 se demuestra la decadencia cinética de 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima con TDA.

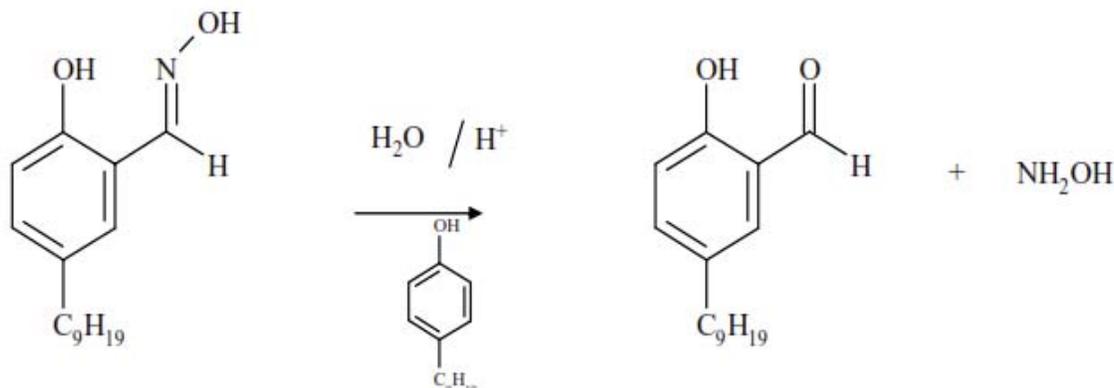
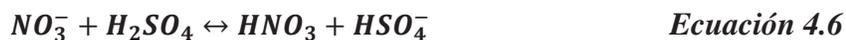


Figura 4.9: Mecanismo de la oxima en presencia de modificador TDA.

En la figura 4.9 se puede notar que el alcohol se hidroliza, con la diferencia que en la fase acuosa los reactantes principales (aldoxima y tridecanol) están en la misma fase, por lo que el agua se hidroliza en la interfase.

4.6.2. Nitración

La nitración de las oximas se produce en un grado significativo en los circuitos industriales cuando la concentración de nitrato en el PLS es mayor a 10 g/l y el pH está por debajo de 1,5. También la presencia de nitratos en el electrolito en el orden de 200 ppm a una alta acidez. El mecanismo de nitración se explica en las ecuaciones 4.6 y 4.7 donde se requiere el ion nitronio, NO_2^+ .



El mecanismo de nitración de la oxima aceptada se describe en la figura 4.10.

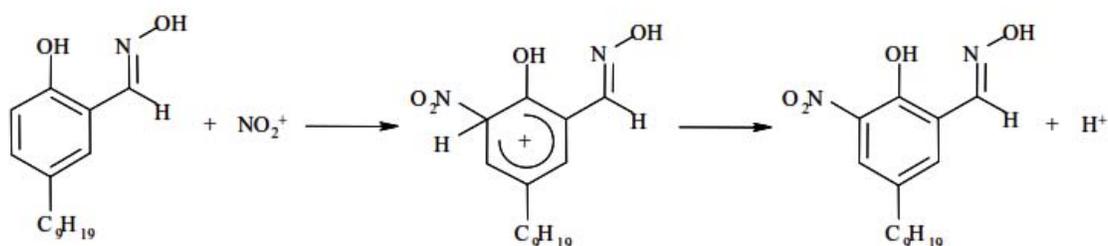


Figura 4.10: Mecanismo Nitración clásica de aldoxima¹⁰.

La oxima resultante, oxima nitrada, formará un complejo más estable que la oxima al asociarse con el cobre, de manera que dificulta la re-extracción⁵, es por esto que el control de nitratos es más estricto y el uso de cetoxima soluciona la presencia de ion nitronio, NO_2^+ .

4.6.3. Presencia de Halógenos

En los circuitos de Extracción por Solventes la presencia de halógenos como, cloro y yodo, tienen efectos perjudiciales en la fase orgánica, ya que la estructura inevitablemente

deja de cumplir con las funciones que debería cumplir una estructura de hidroxioxima sin alterar⁴.

Las Figuras 4.11 y 4.12 describen la estructura resultante de la presencia de halógenos en la solución.

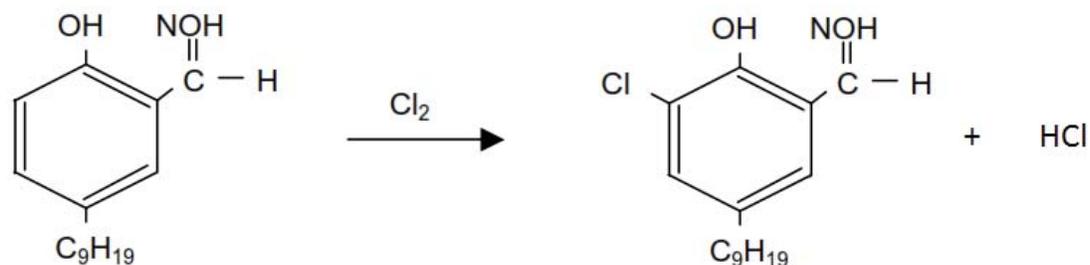


Figura 4.11: Cloración¹⁰

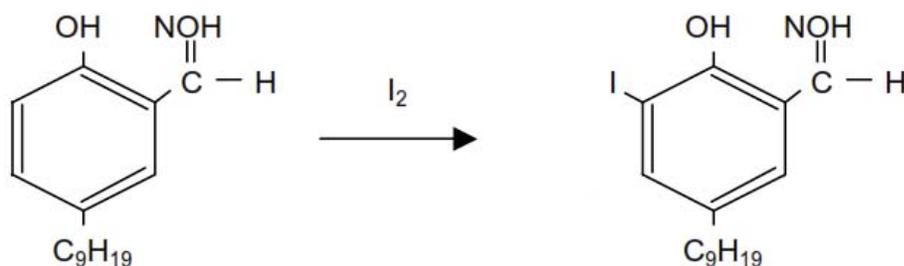


Figura 4.12: Iodación¹⁰

4.6.4. Presencia de Manganeso

En Chile hay varias plantas de lixiviación en pilas-SX-EW para el procesamiento de minerales de óxido de cobre, de sulfuro de cobre y minerales mixtos. La presencia de manganeso en los minerales es variable, ya que puede contener entre 0,01-1 % y como resultado en la solución de lixiviación la concentración de manganeso [Mn⁺²] puede variar de 0,1 hasta 15 [g/L].¹¹

Un análisis de los problemas del manganeso en SX de cobre según Miller¹² se describe a continuación.

Problemas

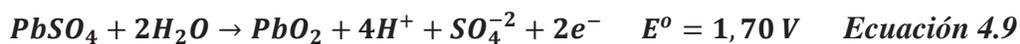
- Reducción de la capacidad de carga del extractante en SX
- Cinética de extracción afectada
- Generación de cloro en las celdas de electrolito
- Corrosión en los cátodos de acero inoxidable
- Precipitación del MnO_2

Estos problemas son causados principalmente por el alto potencial de oxidación del Mn^{+7} , el cual es formado por el ambiente altamente oxidativo en las celdas de EW, resultando la degradación de la oxima del extractante en la fase orgánica.

El efecto del manganeso sobre los ánodos de plomo se describe en la ecuación 4.8:



El manganeso junto al estable PbO_2 corroe la superficie del ánodo, lo que lo hace menos adherente e inestable y causa que el MnO_2 se acumule en la capa del ánodo, el $PbSO_4$ se convierte de nuevo a PbO_2 , pero ahora se deposita en capas astillosas causando contaminación en el cátodo de cobre, ecuación 4.9.



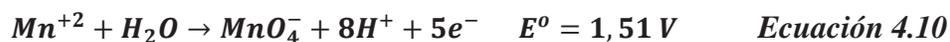
Los siguientes son los potenciales estándar de los sistemas involucrados:

$$E_{Mn^{+2}/MnO_2}^o = 1,23 V$$

$$E_{Mn^{+2}/MnO_4^-}^o = 1,51 V$$

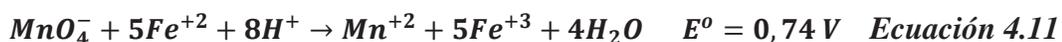
$$E_{MnO_2/MnO_4^-}^o = 1,70 V$$

Dado que todos son inferiores al potencial anódico del electrodo de plomo, se tiene en la ecuación 4.10 que en el ánodo, el Mn^{+2} se oxida a MnO_2 (Mn^{+4}) y el Mn^{+2} se oxida a permanganato, según (Mn^{+7}).



El ion permanganato MnO_4^- es un oxidativo muy energético y provoca problemas de corrosión de ánodos y oxidación del orgánico (degradación).

Las medidas utilizadas convencionalmente para mantener el manganeso bajo control se basa principalmente en la evitación de oxidación del Mn^{+2} . En consecuencia, lo que se hace en las plantas de electro-obtención de cobre que tienen problemas con el manganeso es reducir el ion permanganato a ion manganeso con ion ferroso agregando sulfato ferroso al electrolito, la ecuación 4.11 describe cómo se comporta el Mn^{+2} en presencia de ferroso.



Además, el ion permanganato puede termodinámicamente oxidar el agua a oxígeno y el ion cloruro a cloro gas, según la ecuación 4.12:



El cloro se encuentra en el electrolito como ion cloruro Cl^- , en el ánodo se produce la oxidación anódica del ion a cloro gas, el cual es un oxidante energético y genera problemas de corrosión en los ánodos de plomo y cátodos de acero inoxidable.

4.6.5. Degradación Fotoquímica

Estas reacciones toman lugar por efecto de la exposición del reactivo extractante a la luz solar (radiación ultravioleta). El resultado es la pérdida de cobre, altos tiempos de separación de fases y altas pérdidas por arrastre.

La degradación fotoquímica⁵ se produce principalmente en las piletas de refinados, donde la fase orgánica permanece expuesta a la radiación ultravioleta por algún tiempo y desde donde se recupera la fase orgánica a través de medios mecánicos.

4.6.6. Degradación Microbiológica

La presencia de bacterias u hongos ha causado inquietudes con respecto a la posible degradación del reactivo extractante o del diluyente por acción de estos microorganismos⁵.

5. Técnicas de Identificación de Componentes de Mezclas

5.1. Cromatografía

La Cromatografía es esencialmente un método físico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una inmóvil (lecho estacionario), y otra móvil (fase móvil) la cual percola a través de la primera. El proceso cromatográfico se da como resultado del movimiento de los componentes de la mezcla arrastrados por la fase móvil a lo largo del lecho estacionario (elución), produciéndose la separación debido a las diferencias en las constantes de distribución de los componentes de la mezcla entre la fase estacionaria y la móvil. A la distribución final de los componentes en función de su posición sobre el lecho estacionario, o del tiempo en que eluyen se le denomina cromatograma.

Las técnicas cromatográficas pueden clasificarse en función del Mecanismo de Separación de los componentes entre las fases, o bien por la forma de operar del sistema.

Mecanismos de Operación¹³

En función del mecanismo de separación, las técnicas de cromatografía pueden clasificarse en:

- **Cromatografía de adsorción:** La separación depende de los equilibrios de adsorción-desorción de los componentes de la mezcla, entre la fase estacionaria sólida y la fase móvil líquida o gaseosa. La fuerza con que es absorbido un componente depende de la polaridad de este, de la actividad del adsorbente y de la polaridad de la fase móvil. En general cuanto más polar es un compuesto más fácilmente será adsorbido. La cromatografía de adsorción, es una técnica que está particularmente bien adaptada para la separación de compuestos de polaridad baja y media.
- **Cromatografía de reparto:** Está basada en la separación de una mezcla de sustancias mediante el reparto existente entre la fase móvil (líquido o gas) y la fase

estacionaria (líquida) soportada o ligada sobre un sólido adecuado. La cromatografía de reparto es utilizable para la separación de mezclas de compuestos de polaridad media y alta.

- **Cromatografía por tamaño molecular:** También llamada de permeación de gel de tamiz molecular. Consiste en la separación de las moléculas basándose en su tamaño en lugar de su solubilidad o polaridad.
- **Cromatografía de cambio iónico:** Las separaciones por intercambio iónico, se llevan a cabo con materiales insolubles y de textura porosa, los cuales presentan grupos reactivos asociados a iones capaces de intercambiarse con los del medio que les rodea, por lo que inevitablemente este tipo de cromatografía ha de realizarse en medio líquido. En general, se utilizan tres tipos de materiales de cromatografía de cambio iónico: resinas, geles y celulosas.

Formas de separación¹³

Otra posible clasificación de las técnicas cromatográficas, está basada en la forma de operar del sistema cromatográfico. Existen cuatro formas de separación:

- **Análisis por desarrollo:** El cromatograma se desarrolla hasta que el frente de disolvente alcanza el final del lecho estacionario, de forma que los constituyentes de la mezcla una vez separados permanecen sobre el lecho al finalizar la separación. La técnica de análisis por desarrollo presenta la ventaja de que es analizable la totalidad de la muestra, incluyendo los compuestos de muy baja o muy alta retención. Se utiliza fundamentalmente en Cromatografía de papel y capa fina (TLC).
- **Análisis por elución:** Es la técnica utilizada en casi todas las separaciones cromatográficas analíticas y en muchas preparativas. En ella, el paso de la fase móvil se continúa indefinidamente hasta que los componentes separados de la mezcla emergen al final del lecho cromatográfico. Esta técnica presenta la desventaja de que los compuestos con retenciones muy altas pueden no ser observados.

- **Análisis frontal:** Este método está basado en la diferencia de afinidad del adsorbente por cada una de las sustancias a separar. Se utiliza una pequeña columna, que es saturada sucesivamente por cada una de las sustancias a separar, emergiendo de ella el primer componente puro hasta que la columna se satura del segundo componente, momento en el que empezará a emerger éste mezclado con el primero.
- **Análisis por desplazamientos:** En este caso, la sustancia desplazante va incorporada dentro de la fase móvil. Este método se utiliza tanto para separaciones analíticas como preparativas, siendo muy utilizadas en cromatografía de intercambio iónico.

5.1.1. Cromatografía por Gases (CG)

La Cromatografía por Gases¹³ es probablemente la técnica de más amplia utilización, ninguna técnica analítica puede ofrecer su capacidad de separación o su sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles. Por otra parte, el hecho de que con esta técnica las mezclas sean separadas en fase gaseosa, establece los límites de su utilización, que estarán marcados fundamentalmente por la estabilidad térmica de los compuestos a separar. Por lo general, la utilización de la cromatografía de gases está restringida a la separación de compuestos con un peso molecular menor de 1000 a una temperatura máxima de trabajo de aproximadamente 400°C; dentro de estos límites, la única limitación será la estabilidad térmica de la muestra.

Para realizar una separación mediante cromatografía de gases, se inyecta una pequeña cantidad de la muestra a separar en una corriente de un gas inerte a elevada temperatura; esta corriente de gas, atraviesa una columna cromatográfica que separará los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas líquido), de adsorción (cromatografía gas sólido) o, en muchos casos, por medio de una mezcla de ambos. Los componentes separados, emergerán de la columna a intervalos discretos y pasarán a través de algún sistema de detección adecuado, o bien serán dirigidos hacia un dispositivo de recogida de muestras.

5.1.2. Cromatografía en Columna (CC)

Es una técnica de purificación, permite aislar los compuestos deseados en una mezcla. La cromatografía en columna utiliza una columna de vidrio vertical que se llena con un soporte sólido adsorbente¹⁴. La muestra que se quiere separar se deposita en la parte superior de este soporte, el resto de la columna se llena con el eluyente (fase móvil) que, por efecto de la gravedad hace mover la muestra a través de la columna. Se establece un equilibrio entre el soluto adsorbido en la fase estacionaria y el disolvente eluyente que fluye por la fase estacionaria y la móvil, serán transportados a diferentes velocidades y se conseguirá su separación. Así, de manera similar a otros tipos de cromatografía, las diferencias en las velocidades de desplazamiento a través del medio sólido corresponden a tiempos diferentes de elución por la parte inferior de la columna para cada uno de los componentes de la muestra original, que se recogerán en fracciones diferentes.

5.1.3. Cromatografía por Capa Fina (TLC)

En la cromatografía por capa fina¹³ (CCF) o Thin layer chromatography (TLC), es un método ampliamente usado para el análisis cualitativo para determinar el número de componentes en una mezcla. En TLC la fase estacionaria consiste en una capa delgada de un adsorbente (gel sílice, alúmina o celulosa) depositada sobre un soporte plano como una placa de vidrio, o una lámina de aluminio o de plástico. El proceso es similar a la cromatografía por papel con la ventaja de que se desarrolla más rápidamente, proporciona mejores separaciones y se puede elegir entre diferentes adsorbente. La TLC es una técnica estándar en el laboratorio de química orgánica, debido a su simplicidad y velocidad, se utiliza a menudo para monitorear las reacciones químicas y también para el análisis cualitativo de los productos de una reacción, puesto que permite conocer de manera rápida y sencilla cuántos componentes hay en una mezcla.

5.1.4. Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (CLAE)

La cromatografía líquida de alta eficacia¹³ se encuadra dentro de la cromatografía de elución. En ésta, un líquido (fase móvil) circula en íntimo contacto con un

sólido u otro líquido inmisible (fase estacionaria); al introducir una mezcla de sustancias (analitos) en la corriente de fase móvil, cada analito avanzará a lo largo del sistema con una velocidad diferente que dependerá de su afinidad por cada una de las fases. Esto supone que después de terminado el recorrido de la muestra por la columna, cada una de las sustancias introducidas en el sistema eluirá con un tiempo diferente, es decir, están separadas.

Los diferentes tipos de cromatografía líquida se pueden clasificar dependiendo del tipo de interacciones que se producen y cuál de ellas es la predominante; por esta razón, se atiende a la polaridad de la fase estacionaria:

- Cromatografía de fase normal, la fase estacionaria presenta punto de alta polaridad, el soporte puede ser un sólido adsorbente al que se unen químicamente moléculas orgánicas que presentan grupos funcionales de alta polaridad.
- Cromatografía de fase reversa (HPLC), la fase estacionaria tiene una naturaleza apolar y las interacciones que se producen son inespecíficas.

5.2. Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas¹³, es una técnica de análisis cualitativo, de amplia utilización para la determinación de estructuras orgánicas, por si sola o en combinación con otras técnicas. Está basada en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa, una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo con su masa y su carga, y finalmente se detectan por medio de un dispositivo adecuado. Un espectro de masas será, en consecuencia, una información bidimensional que representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos.

5.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Se trata de una de las técnicas más potentes con la que los químicos pueden dilucidar las estructuras de las especies químicas. La Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se basa en medir la absorción de la radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias, de alrededor de 4 a 900 MHz. Los núcleos de los átomos son los que participan en el proceso de absorción, además, para que los núcleos formen los estados de energía que hagan posible la absorción, es necesario colocar el analito en un intenso campo magnético.

La RMN se sustenta en tres elementos¹⁵.

- a) El carácter magnético de los núcleos de las moléculas en estudio: Muchos núcleos atómicos, debido al espín nuclear presentan características magnéticas. En cierta manera se pueden considerar que los núcleos se comportan como pequeños imanes.
- b) La aplicación de un campo magnético intenso: Cuando las moléculas están inmersas en un campo magnético, los niveles nucleares se desdoblan en varios niveles de energía. Cada uno de los niveles de energía corresponden a diferentes orientaciones de los espines de los núcleos respecto al campo magnético.
- c) La iluminación de la muestra con radiación electromagnética: Como en otras técnicas espectroscópicas la iluminación de la muestra con la frecuencia adecuada de radiación hará que los núcleos pasen de un nivel a otro. La frecuencia de la radiación necesaria para producir este nivel, dependerá del tipo de núcleo, del entorno químico, del tipo de núcleos presentes en sus cercanías y del campo externo aplicado.

5.4. Software “TLC analyser”

Anteriormente se presentaron técnicas para identificar los espectros de los componentes de una mezcla, la elección de la técnica en este estudio se basó en la facilidad

del método con la intención de optimizar a través de la innovación de un software de aplicación de uso público. Amber Irish¹⁶, publicó un estudio de innovación de la Cromatografía por capa fina (TLC), adaptando esta técnica con la fotografía digital y el uso del software de análisis para identificar los espectros en valores de brillo de R, G, B y K. El estudio de la autora Amber Irish¹⁶ se utilizó como base de esta investigación de tesis, aplicando esta nueva técnica con espectros de degradación de fase orgánica de Plantas de extracción por solvente de cobre.

La identificación de oximas degradadas de extracción por solvente de cobre en la cromatografía trae consigo numerosos estudios de investigación, siendo la técnica de HPLC (Reversed-Phase Liquid Chromatography), RMN (Resonancia Magnética Nuclear) y GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) las más utilizadas en la industria de SX. Estudios de L.C. Stone¹⁷ y Argune Ocio¹⁸ determinaron oximas del tipo hidroxioximas de extracción por solvente a través de HPLC y GC-MS, respectivamente. El estudio de L.C. Stone identificó los espectros degradados de las oximas de aldoxima, 2-hidroxi-5-nonilbenzaldehído, así como también 4-nonilfenol, afirmando que a través de la cromatografía HPLC y luz ultravioleta, estos componentes son de oximas degradadas.

Para la cuantificación de la degradación de reactivos extractantes presentes en las fases orgánicas de SX de cobre, se realizó un estudio con la técnica de cromatografía por capa fina (TLC) y la fotografía digital a través del uso del software “TLC analyser”, con la intención de mejorar el método, aprovechando la simplicidad del mismo y apuntando a los costos en comparación de los métodos anteriormente mencionados.

TLC analyser¹⁹ es un programa computacional de uso público que analiza imágenes digitales de placas de Cromatografía por capa fina donde crea un gráfico a través de un escáner simulado de la placa sílica gel.

La cromatografía por capa fina es un método ampliamente utilizado para el análisis cualitativo para determinar el número de componentes en una mezcla o para monitorear el progreso de una reacción. Si la fotografía digital se combina con TLC es posible obtener un análisis cuantitativo a través de este software.

Una placa de sílica gel con la muestra en cuestión es iluminada con luz Ultravioleta, con cámara digital se toma una imagen de la placa, luego en un ordenador utilizando el software TLC analyser se puede producir rápidamente escaneos multispectrales.

La figura 5.1 corresponde a una captura de pantalla del software TLC analyser, donde el usuario cargó una imagen digital, como se muestra en la imagen el escáner es representado por la línea blanca donde el primer dato requerido corresponde a los números verticales y los dos siguientes datos requeridos corresponden al margen izquierdo y derecho de píxeles. El dato “Eye Dropper Size” es el tamaño del ojo que determina el número de píxeles promedios. Los valores R, G, B y K son el resultado del análisis de los píxeles de la imagen en la línea indicada.

Para entender mejor el funcionamiento del software a continuación se explican 4 aspectos principales, entre estos¹⁶:

- Principios que ocurren sobre la placa de TLC bajo luz ultravioleta
- Procedimientos necesarios para convertir de una técnica cualitativa a una técnica cuantitativa.
- Tecnología de imágenes digitales para la transformación de imágenes a gráficos y descripción ecuaciones del programa TLC analyser.

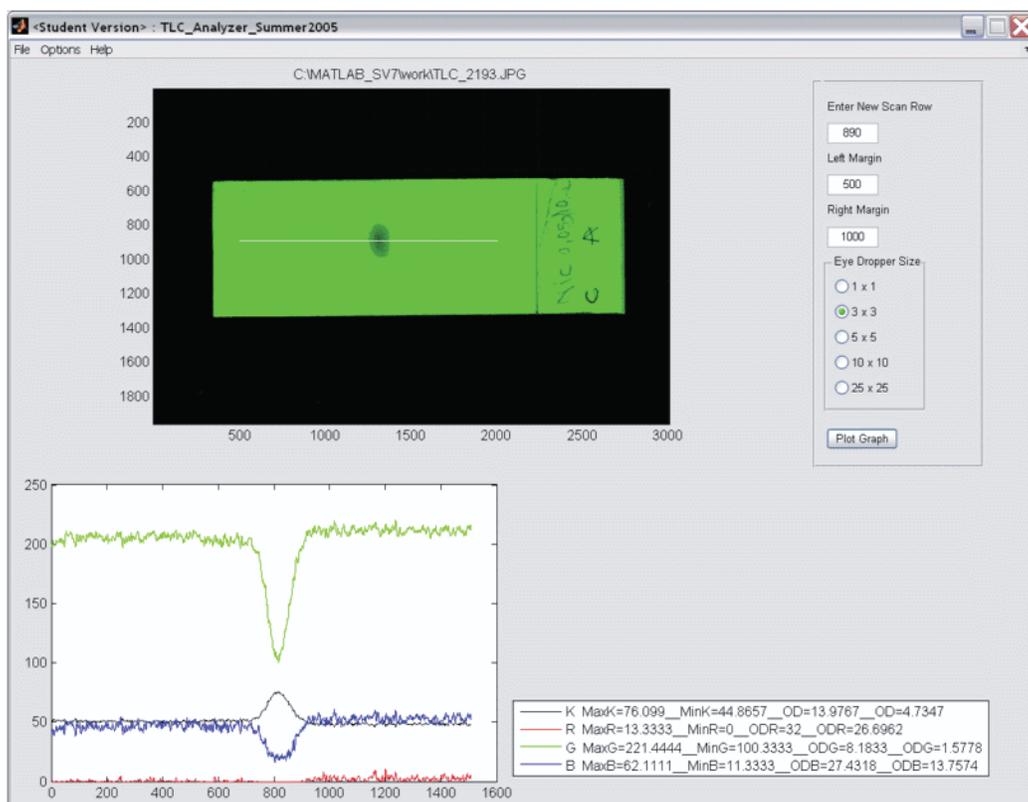


Figura 5.1: Captura de pantalla del software analyser

Principios de Placa de TLC bajo luz ultravioleta

Para entender los resultados de TLC es importante considerar lo que ocurre en una placa TLC fluorescente sujetos a luz UV. La lámpara ultravioleta emite luz a 254 [nm] que puede también iluminar la placa de sílica gel en la superficie de la muestra. La sílica gel produce luz fluorescente verde y la muestra absorbe la luz, la absorbancia de la muestra se puede expresar en coeficiente de extensión, que es la cantidad de luz dispersa y absorbida. La luz que alcanza el substrato de sílice se reduce a medida que el tamaño de muestra en el punto incrementa y por lo tanto se reduce la fluorescencia del substrato en el lugar.

De Técnica Cualitativa a Cuantitativa

La tecnología TLC nunca ha sido considerada como técnica cuantitativa, cuando se utiliza TLC para el trabajo cuantitativo, el investigador debe tener mucho cuidado utilizando una serie de factores importantes:

- Se debe mantener cierta distancia entre la placa TLC y la lámpara, pero al contar con una cámara oscura facilita este trabajo (figura 5.2).
- Cuando se toma la foto, la dosis de la muestra sobre la placa debería estar cercana al centro, para evitar el descenso de luz en los bordes. Es por eso que se recomienda hacer la cosecha de muestra dentro de los 12 cm del centro.
- El software trabaja con imágenes con formato JPEG y TIFF, se debe tener cuidado con las imágenes que son guardadas, pues éstas pierden el valor original al ser reguardadas, cambiando la calidad de la imagen.
- La cámara debe ser semi profesional o profesional para la toma de imágenes. (Comparación de dos cámara digitales en la sección resultados)



Figura 5.2: Placa de Sílica gel y cámara oscura con luz ultravioleta.

Imagen digital a gráfico: Ecuaciones de TLC Analyser

Las imágenes nos entregan la información de 3 números que representan la cantidad de Rojo, Verde y Azul (R= rojo, G= verde y B= azul) que corresponden a los colores primarios luz.

Cuando los números tienen su valor máximo, el pixel es blanco. En cambio cuando sus valores son los mínimos, el píxel es negro. Estos números se mueven en un rango de 0 a

255 afectando la variación del color. Una cámara digital captura estos valores de brillo de píxeles.

Mientras la intensidad mide el brillo de un píxel, la densidad mide la oscuridad. La ecuación 5.1 pertenece a la Densidad de imagen, D, en valores de porcentaje.

$$D = \left(1 - \frac{n}{255}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Donde n toma valores de rojo, verde, azul, negro o blanco.

La mayoría de programas editores de imágenes calculan la intensidad de blanco o negro con la siguiente ecuación, ecuación 5.2:

$$I_{B\&W} = 0,2989 \cdot \text{Rojo} + 0,5870 \cdot \text{Verde} + 0,1140 \cdot \text{Azul} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

Esta variable es utilizada para calcular la intensidad de negro, es por esto que se denomina como Intensidad de Negro y Blanco.

Para calcular K, $I_{B\&W}$ (ecuación 5.2) es sustituida en la ecuación 5.1 por n, quedando la ecuación 5.3 de la siguiente manera:

$$K = \left(1 - \frac{I_{B\&W}}{255}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 5.3}$$

Para valores de K cercanos al 0%, el píxel tiene tonalidad blanca, y para valores cercanos al 100%, la tonalidad es negra.

Para medir la intensidad de blanco y negro, utilizamos el concepto de Densidad Óptica (D.O), la cual utiliza la Densidad de imagen, D, para el cálculo de D.O. se utiliza la ecuación 5.4.

$$D.O. = 2^{\frac{D}{20}} \quad \text{Ecuación 5.4}$$

La figura 5.3 es la imagen del gráfico de una muestra aleatoria representada por 4 picos del gráfico, los valores del gráfico entrega máximos y mínimos de RGB y K, los cuales usando la ecuación 5.6 entrega valores de Densidad Óptica descritos en el recuadro de la figura 5.4.

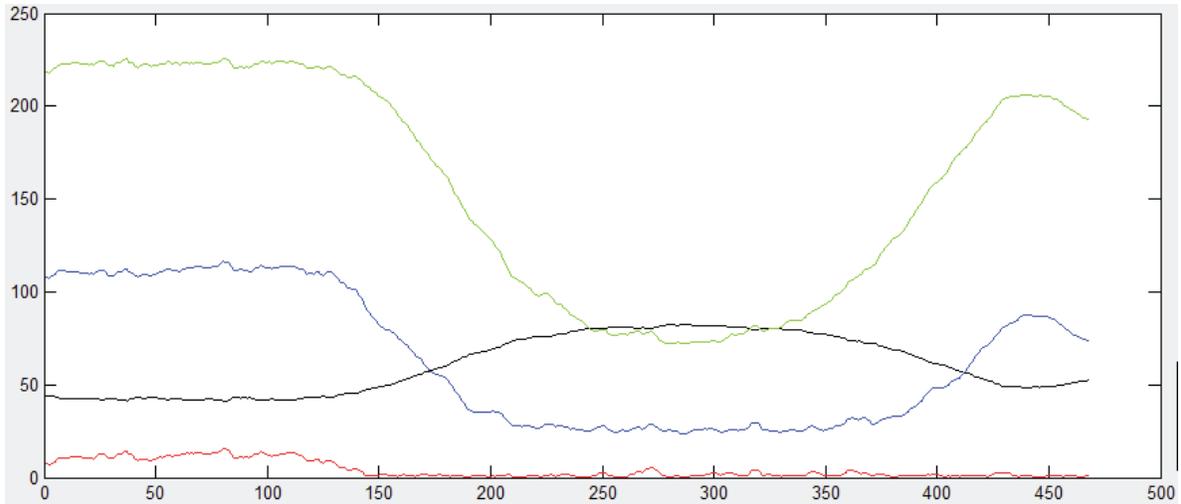


Figura 5.3: Gráfico de una muestra analizado por TLC Analyser.

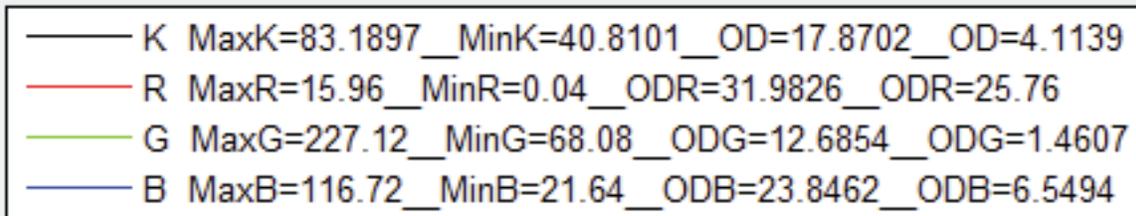


Figura 5.4: Valores de Gráfico de figura 5.3.

En la figura 5.4 se pueden observar valores de R, G, B y K, máximos y mínimos del gráfico de la figura 5.3, así mismo, los valores de Densidad Óptica son calculados con estos mínimos y máximos para R, G, B y K.

Así como cada muestra es única, es posible encontrar una relación utilizando el software TLC Analyser con muestras del mismo componente a diferentes concentraciones. En Resultados se explica la relación existente entre muestras de diversas molaridades con la altura de los picos de las curvas del gráfico de RGB y K del software.

6. Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental se realizó con el propósito de cuantificar el grado de degradación de la fase orgánica de plantas de extracción por solvente de cobre. Para la calibración del método propuesto es necesario tener una muestra degradada conocida. Por lo anterior el diseño experimental se dividirá en dos partes, la primera parte obtiene muestras degradadas conocidas y evalúa factores que influyen en la degradación de la fase orgánica, utilizando reactivos frescos de aldoxima y cetoxima sin modificador, con diseño factorial 2^k (k: n° de factores) realizado a través del software estadístico Minitab. La segunda parte tiene como objetivo la calibración del método y determinación de la correlación necesaria para calcular el % de degradación de muestras reales de planta de SX.

En una tercera parte se describen las metodologías y procedimientos de laboratorio estandarizadas del laboratorio SNF-FloMin.

6.1 Diseño Experimental: Estabilidad Química de los Reactivos de Extracción por Solvente

La primera parte del estudio evalúa la estabilidad química de dos Reactivos extractantes del tipo hidroxioxima, ambos sin modificador, CuPRO MEXTM 3406 y CuPRO MEXTM 3206, aldoxima y cetoxima, respectivamente.

Se realizaron pruebas de degradación acelerada de la fase orgánica de los reactivos frescos con electrolito sintético, donde el diseño de experimento es del tipo factorial realizado en software Minitab. A continuación se describe la composición de fase acuosa (tabla 6.1) y fase orgánica (tabla 6.2).

Tabla 6.1: Composición de Fases Acuosa.

| Fase Acuosa | Composición |
|---------------------------|--|
| Electrolito Sintético, E1 | 200 [g/L] H ⁺ ; 35 [g/L] Cu ⁺² |
| Electrolito Sintético, E2 | 300 [g/L] H ⁺ ; 35 [g/L] Cu ⁺² |

Tabla 6.2: Composición de Fases Orgánicas.

| Fase Orgánica | Composición |
|--|-----------------------|
| Solución de CuPRO MEX TM 3406 | 10% v/v en Escaid 110 |
| Solución de CuPRO MEX TM 3206 | 10% v/v en Escaid 110 |

Los factores que se desarrollaron son temperatura, acidez y tipo de oxima, con un diseño experimental 2³, por lo que las experiencias a realizar se describen en la tabla 6.3.

Tabla 6.3: Condiciones experimentales de experiencias A-H.

| Orden | Experiencia | Fase Orgánica | Fase Acuosa | Temperatura [°C] | H ⁺ [g/L] |
|-------|-------------|-------------------------------------|---------------------------|------------------|----------------------|
| 1 | A | Sln CPM TM 3406/aldoxima | Electrolito Sintético, E1 | 46 | 200 |
| 2 | B | Sln CPM TM 3406/aldoxima | Electrolito Sintético, E2 | 46 | 300 |
| 3 | C | Sln CPM TM 3206/cetoxima | Electrolito Sintético, E1 | 46 | 200 |
| 4 | D | Sln CPM TM 3206/cetoxima | Electrolito Sintético, E2 | 46 | 300 |
| 5 | E | Sln CPM TM 3406/aldoxima | Electrolito Sintético, E1 | 25 | 200 |
| 6 | F | Sln CPM TM 3406/aldoxima | Electrolito Sintético, E2 | 25 | 300 |
| 7 | G | Sln CPM TM 3206/cetoxima | Electrolito Sintético, E1 | 25 | 200 |
| 8 | H | Sln CPM TM 3206/cetoxima | Electrolito Sintético, E2 | 25 | 300 |

Las experiencias a desarrollar son 8 con tres factores, tipo de oxima (aldoxima y cetoxima), acidez (200 y 300 [g/L] ácido sulfúrico) y Temperatura (25 y 46°C).

Las experiencias A, B, C y D tuvieron un tiempo de duración de 215 horas, con detenciones requeridas por seguridad debido a la mantención de la experiencia que se debió hacer por la dificultad del montaje. La figura 6.1 muestra el montaje realizado, donde el baño acondicionado a 46°C tiene 4 matraces Erlenmeyer de 1000 [ml] cumpliendo la función de reactores con agitación mecánica continua. Las soluciones en contacto de los 4

reactores tienen un volumen de 900 [ml], 450 [ml] de fase orgánica y 450 [ml] de fase acuosa, las soluciones de fase orgánica corresponden a soluciones diluidas al 10% en volumen de los reactivos CPM™ 3406 y CPM™ 3206 en parafina Escaid 110. Las soluciones de electrolito sintético fueron preparadas altamente ácidas, 200 [g/L] y 300 [g/L], con 35 [g/L] de cobre. Para hacer el estudio de degradación se operó a 46°C, ya que a temperatura ambiente la degradación es muy baja en comparación con temperaturas superiores a 45°C³.



Figura 6.1: Montaje Experiencia Degradación Acelerada (A, B, C y D)

Las experiencias E, F, G y H se desarrollaron a 25°C en vasos precipitados de 1000 [ml] con agitación magnética entre 800 y 900 rpm. El volumen de la solución fue de 200 [ml], 100 [ml] de fase acuosa y 100 [ml] de fase orgánica, con un tiempo de contacto de 215 horas. La toma de muestra se realizó sólo al final de la experiencia, ya que estas experiencias son complementos de las experiencias anteriores donde se espera la mayores degradaciones. El montaje de las experiencias corresponde a la figura 6.2.

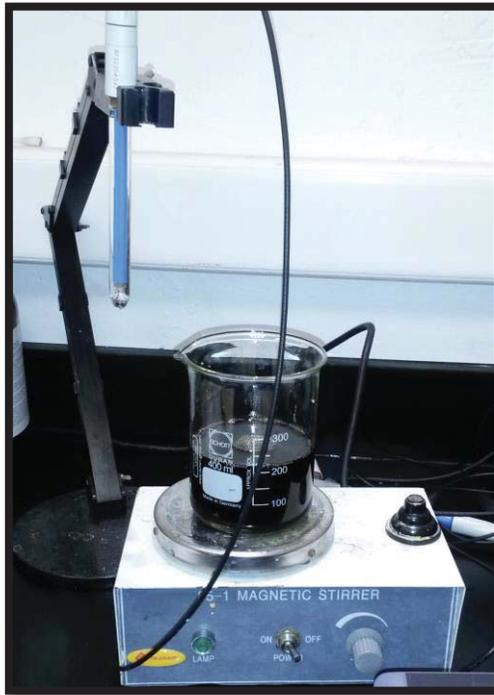


Figura 6.2: Montaje Experiencia Degradación Acelerada (E, F, G y H)

Con el fundamento de ver el impacto del factor potencial de oxidación en las soluciones, se desarrollaron 2 experiencias rápidas (α y β) en 480 minutos con soluciones de aldoxima y cetoxima al 10% v/v descritas anteriormente en la tabla 6.2. La composición acuosa del electrolito, E3 (tabla 6.4) es de 160 [g/L] de ácido con contenido de cobre y hierro total. La tabla 6.5 detalla las condiciones experimentales de experiencia α y β .

Tabla 6.4: Composición fase acuosa E3.

| Fase Acuosa | Composición |
|---------------------------|--|
| Electrolito Sintético, E3 | 160 [g/L] H^+ ; 35 [g/L] Cu^{+2} ; 3,3 [g/L] FeT |

Tabla 6.5: Condiciones experimentales experiencia α y β .

| Experiencia | Fase Orgánica | Fase Acuosa | T [°C] | H ⁺ [g/L] |
|-------------|-------------------------------|--------------------|--------|----------------------|
| α | Sln CPM TM 3406 | Electrolito, E3 | 25 | 160 |
| β | Sln CPM TM 3206 | Electrolito, E3 | 25 | 160 |

Las experiencias α y β (figura 6.3) fue enfocada en degradar las soluciones orgánicas de CPMTM 3406 (aldoxima) y CPMTM 3206 (cetoxima) con el fundamento de aumentar el potencial existente en la solución provocando la oxidación y reducción de especies. El tiempo de contacto de las soluciones fue de 480 minutos, con toma de muestra en el tiempo t=256 minutos y t=480 minutos. El volumen de la solución fue de 200 [ml], 100 [ml] de fase acuosa y 100 [ml] de fase orgánica. Aprovechando el poder oxidativo del permanganato de potasio (KMnO₄) se adhirió 1,5 [ml] con una concentración de 1 N con el objetivo de aumentar el potencial (Eh) de la solución. Esta experiencia fue realizada a temperatura ambiente con electrolito sintético, acidez de 160 [g/L], fierro total de 3,3 [g/L], 35 [g/L] de Cobre y agitación magnética entre 800 y 900 [rpm].



Figura 6.3: Experiencia α y β con agitación magnética.

La toma de muestras para cada test metalúrgico de cada experiencia se resume a en las tablas 6.6 y 6.7 y 6.8.

Tabla 6.6: Toma de muestras para pruebas metalúrgicas de las experiencias A, B, C y D.

| Experiencia: A, B, C y D | | | |
|--------------------------|-----|--------------|--------------|
| Método Metalúrgico | t=0 | t= 153 horas | t= 215 horas |
| Carga Máxima | X | X | X |
| Degradación | X | X | X |

Tabla 6.7: Toma de muestras para pruebas metalúrgicas de las experiencias E, F, G y H.

| Experiencia: E, F, G y H | | | |
|--------------------------|-----|--------------|--------------|
| Método Metalúrgico | t=0 | t= 153 horas | t= 215 horas |
| Carga Máxima | X | - | X |
| Degradación | X | - | X |

Tabla 6.8: Toma de muestras para pruebas metalúrgicas de las experiencias α y β .

| Experiencia: α y β . | | | |
|---|------|----------------|----------------|
| Método Metalúrgico | t= 0 | t= 256 minutos | t= 480 minutos |
| Carga Máxima | X | X | X |
| Degradación | X | X | X |
| Potencial (Eh) | X | X | X |
| Análisis de Hierro Total en Solución Acuosa | X | - | - |
| Análisis de ferroso en solución acuosa | X | - | X |

6.2. Materiales y Procedimientos

6.2.1. Experiencia Degradación Acelerada A, B, C y D.

Para la degradación Acelerada de la figura 6.1 se debe disponer de los siguientes materiales:

- 4 matraces Erlenmeyer de 1000 ml
- Baño térmico
- 4 agitadores mecánicos con soporte universal
- 4 Aspas de 4,4 mm de diámetro
- Tapones de goma con orificio en el centro de 4,5 mm de diámetro
- Silicona líquida
- Pipeta de 10 ml

Preparar 1 litro de soluciones de reactivo CPMTM 3406 y CPMTM 3206 al 10% en volumen y dos soluciones de electrolito sintético de 200 [g/L] y 300 [g/L] de acidez, con una concentración de 35 [g/L] de cobre (preparación de soluciones en Anexos A).

Se toman 450 [ml] de solución de fase orgánica y 450 [ml] de electrolito sintético y se llevan ambas soluciones en los matraces Erlenmeyer de 1000 [ml]. Se deben tener 4 matraces con soluciones como sigue: solución CPMTM 3406 al 10% v/v con electrolito sintético 200 [g/L] de ácido; solución CPMTM 3406 al 10%v/v con electrolito sintético 300 [g/L] de ácido; solución de CPMTM 3206 al 10%v/v con electrolito sintético 200 [g/L] de ácido; solución de CPMTM 3206 con electrolito 300 [g/L] de ácido. De las soluciones restantes de las fases orgánicas se procede a tomar 10 [ml] para hacer procedimiento de carga máxima.

Se debe usar tapones de goma en los matraces para evitar evaporación de soluciones y usar silicona líquida para disminuir fricción entre el tapón y las aspas, se mezclan soluciones con agitadores mecánicos a 1000 [rpm] y se acondiciona baño a una temperatura de 46 °C.

En los tiempos ya establecidos en la tabla 6.6 se toma muestra de 10 [ml] con pipeta de 10 ml, de los 4 reactores y se procede a hacer cargas máximas para verificar la posible degradación existente en las fases orgánicas.



Figura 6.4: Aspas (imagen izquierda); soluciones de electrolito sintético y CPMTM 3406 10% v/v (imagen derecha).

6.2.2. Experiencia Degradación Acelerada E, F, G y H.

En esta experiencia se necesitan los siguientes materiales:

- 4 vasos precipitados de 1000 ml
- Agitador magnético
- Pipeta de 5 ml
- Barrita magnética

Mezclar en vaso precipitado de 1000 ml con agitador magnético a 900 [rpm] solución acuosa 100 ml (electrolito sintético, E3) con 150 [ml] de solución de CPMTM 3406 al 10 %. Repetir experiencia con CPMTM 3206 al 10 %.

Tomar 10 [ml] de las soluciones orgánicas restantes para hacer test metalúrgicos correspondientes al tiempo $t=0$ y tiempo $t=215$ horas. (tabla 6.7)

6.2.3. Experiencia Degradación Acelerada α y β .

En esta experiencia se necesitan los siguientes materiales:

- 2 vasos precipitados de 1000 ml
- Agitador magnético
- Pipeta de 5 ml
- Barrita magnética

Preparar solución de fierro de 10 [g/L] con iguales concentraciones de Fe^{+3} y Fe^{+2} . Adherir 50 [ml] de solución de 10 [g/L] de fierro a 100 [ml] de electrolito sintético (160 [g/L] H^{+} ; 35 [g/L] Cu^{+2}). Mezclar en agitador magnético a 900 [rpm] solución acuosa 150 ml (electrolito sintético + solución de fierro) con 150 [ml] de solución de CPMTM 3406 al 10 %. Repetir experiencia con CPMTM 3206 al 10 %.

Tomar 10 [ml] de las soluciones orgánicas restantes para hacer test metalúrgicos correspondientes al tiempo 0, 256 y 480 minutos. (tabla 6.8)

Adicionar 1,5 [ml] de KMnO_4 1 [N] con pipeta graduada en los tiempos: 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 31, 196 y 256, todos en minutos, y medir potencial en los tiempos mencionados. La experiencia tiene un tiempo de duración de 480 min.



Figura 6.5: Experiencia α (izquierda) y β (derecha).

6.3. Cuantificación de la Degradación en la fase orgánica de Plantas de SX de cobre a través de TLC.

El método de Cromatografía por capa fina es usado para determinar la concentración de los productos de degradación de plantas de extracción por solventes de cobre, aldehído para hidroxioximas del tipo aldoxima y cetona para hidroxioximas del tipo cetoxima.

Para cuantificar la degradación presente en un reactivo de planta de extracción por solventes, es necesario utilizar el método de cromatografía por capa fina, y el software “TLC analyser” incorporando la fotografía digital.

El procedimiento experimental está compuesto por tres pasos fundamentales:

- Stripping y Carga Máxima de la muestra de fase orgánica de Planta de SX.
- Cromatografía por capa fina.
- TLC analyser

6.3.1. Stripping muestra de fase orgánica de Planta de SX

Tomar 100 [ml] de fase orgánica de planta de extracción por solventes a analizar, ya sea, orgánico cargado o descargado. En un embudo de decantación de 1000 [ml] poner en contacto con 300 [ml] de solución de ácido sulfúrico de 200 [g/L]. Agitar vigorosamente durante 5 minutos y descartar solución acuosa resultante. Repetir experiencia 3 veces.

Es importante destacar que el stripping es un acondicionamiento esencial de la muestra, ya que en Cromatografía por capa fina se necesita la fase orgánica libre de cobre.

Realizar Carga Máxima para obtener los moles activos en la solución de fase orgánica, el cálculo de moles activos se describe en la ecuación 6.1.

$$MA = \frac{CM \cdot 2}{63,54} \quad \text{Ecuación 6.1}$$

Siendo MA: Moles Activos [M]; CM: Carga Máxima [M], 63,54 corresponde al peso molecular del cobre.

El contenido de moles inactivos o moles degradados de la oxima es desconocido. Es necesario realizar a la muestra, diluciones: 1, 2, 3 y 4. Es decir, para una dilución 2, se necesitan 10 ml de muestra en 20 ml de solución con Escaid 110. La ecuación 6.2 se utiliza para los cálculos de las diluciones.

$$d = \frac{V_f}{a} \qquad \text{Ecuación 6.2}$$

Donde: d=dilución muestra; Vf: Volumen final de la solución; a: alícuota muestra.

Guardar soluciones en frascos de vidrio de 25 ml.

6.3.2. Cromatografía por Capa Fina

El principio de Capa fina, se basa en la solubilidad de los componentes y en su fuerza de adsorción, de forma que unos componentes se desplazarán más que otros. Cuando el eluyente llega a la parte superior de la placa, se saca de la cubeta, se seca y los componentes se visualizan separados de la mezcla a través de luz ultravioleta. El desplazamiento de los componentes de interés se puede definir según el factor de retención, un cálculo útil para la ubicación de componentes en la placa. La elección del eluyente (fase móvil) es un procedimiento previo a la cromatografía por capa fina y este depende de la polaridad de la mezcla de solventes escogidos.

Cálculo del factor de retención, Rf.

Cuando son visibles los espectros se puede determinar para cada uno el valor del factor de retención, o la distancia de cada compuesto se desplaza en la placa. Los Rf varían de acuerdo al disolvente empleado y del tipo de placa utilizada, para cada compuesto el Rf es característico. Para identificar un compuesto en una mezcla se puede comparar el Rf de un compuesto conocido. El cálculo de este se define en la ecuación 6.3:

$$Rf = \frac{\text{Distancia recorrida por el compuesto}}{\text{Distancia recorrida por el solvente}} \quad \text{Ecuación 6.3}$$

Polaridad del eluyente

La polaridad del eluyente es de suma importancia, ya que de esto depende el éxito de las cromatografías. Un disolvente polar desplazará las moléculas incluyendo las más polares, rápidamente a través de la fase estacionaria. Si el disolvente escogido es muy polar, la elución será muy rápida y habrá separaciones de los componentes de la mezcla. Si por el contrario el disolvente es muy apolar, no eluirán los compuestos. Es por esto que el comportamiento de cada compuesto depende de la polaridad del eluyente y se deben hacer pruebas para determinar el solvente o la combinación de solventes de la fase móvil.

El cálculo de la Polaridad se define en la ecuación 6.4:

$$P = x \cdot P_1 + y \cdot P_2 \quad \text{Ecuación 6.4}$$

Siendo P: Polaridad mezcla; x: fracción volumétrica del compuesto 1; P₁: Polaridad compuesto 1; y: fracción volumétrica del compuesto 2; P₂: Polaridad compuesto 2.

En la tabla 6.9 se describe la elución de disolventes. A medida que la polaridad del solvente aumente, la fuerza de eluir aumenta.

Tabla 6.9¹³: Adsorbentes y disolventes más comunes en cromatografía. Orden de elución, actividad de adsorbentes y fuerza de elución de los disolventes.

| Secuencia | Orden de elución de compuestos | Actividad de adsorbentes | Fuerza de elución de disolventes | |
|--|--------------------------------|--------------------------|----------------------------------|---------|
| <p style="text-align: center;">-</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">+</p> | Hidrocarburos saturados | Celulosa | Eter de petróleo | |
| | Hidrocarburos aromáticos | | Ciclohexano | |
| | Derivados halogenados | | n-hexano | |
| | Eteres | | Tetracloruro de carbono | |
| | | | Sulfato cálcico (yeso) | Tolueno |
| | Cetonas | Sílice | Diclorometano | |
| | Aldehídos | Florisil | Cloroformo | |
| | Esteres | Oxido de magnesio | Eter dietílico | |
| | Alcoholes | Alúmina | Acetato de etilo | |
| | Aminas | | | |
| | Acidos | Carbón activo | Acetona | |
| | | | n-propanol | |
| | | | Etanol | |
| | | Metanol | | |
| | | Agua | | |
| | | Acido acético | | |

La tabla 6.9 describe el orden del elución de compuestos, mostrando el compuesto cetona más abajo que el aldehído, en este estudio de tesis, ambos son el producto de la degradación de los reactivos extractantes, además describe la actividad adsorbente de la Placa, para este caso se realizaron con Sílice gel y la mezcla de disolventes, corresponde a n-hexano y tolueno.

Procedimiento Cromatografía por Capa Fina

Sobre una Placa de aluminio de sílice gel se deposita una pequeña cantidad de muestra problema en disolución en un punto en la parte inferior de la placa. La placa se introduce en una cubeta cromatográfica, de forma que sólo la parte inferior queda sumergida en el líquido solvente. El líquido eluyente es la fase móvil y asciende por capilaridad por la placa de sílice gel. A medida que el eluyente pasa por el lugar donde está la mancha de la mezcla problema se establece un equilibrio entre las moléculas de cada uno de los componentes en la mezcla que son adsorbidas y las que se encuentran disueltas.

Se debe marcar con un lápiz grafito una línea a 2 cm del borde de la placa de sílice gel, así mismo, marcar una línea a 1 cm del extremo superior de la placa. (Figura 6.6). Se realiza siembra de la muestra realizando 8 spots para cada dilución. El sembrado se debe hacer a 5 cm del borde. Tomar una muestra con punta de 0,1 [μL] desde el frasco de 25 ml que contiene la solución, dejando que por capilaridad fluya por la punta, la figura 6.7, imagen izquierda, muestra la realización del sembrado con sus respectivos elementos.

Llevar placa con siembra de muestra a cubeta (figura 6.7, imagen derecha) con la fase móvil de n-hexano y tolueno (150 ml de cada uno). Dejar que el eluyente ascienda a lo largo de la placa por capilaridad, desplazando los componentes de la fase orgánica, provocando su separación. Cuando el disolvente se encuentre próximo a la línea del extremo superior, se saca y se deja secar bajo campana.

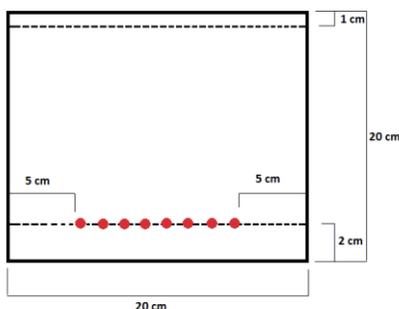


Figura 6.6: Placa de Sílice Gel con dimensiones para proceder al sembrado; puntos rojos representan ubicación de spots de la muestra.



Figura 6.7: Sembrado de muestras en placa sílica gel y cubeta con solventes n-hexano y tolueno.

Una vez seca la placa, se visualiza en la cámara oscura con luz ultravioleta. Se toma una fotografía con cámara fotográfica semi-profesional o profesional con modalidad Manual enfoque macro con especificaciones de 1”3 y F8.0. (Para este estudio se utilizó cámara semi-profesional Canon SX510 HS)

Descargar imagen en el ordenador y cortar área con programa Paint que se analizará en el software “TLC analyser”.

6.3.3. Procedimiento Propuesto con Software TLC Analyser

Con el software TLC analyser seleccionar imagen que se desea analizar, obtener datos de gráfico de cada spot detallando la ubicación del spot a analizar, un ejemplo del uso del software lo describe la figura 6.8, donde el software analiza el spot n°1, Enter New Scan=200; Left Margin= 250; Right Margin= 1600; Eye Dropper Size= 5x5.

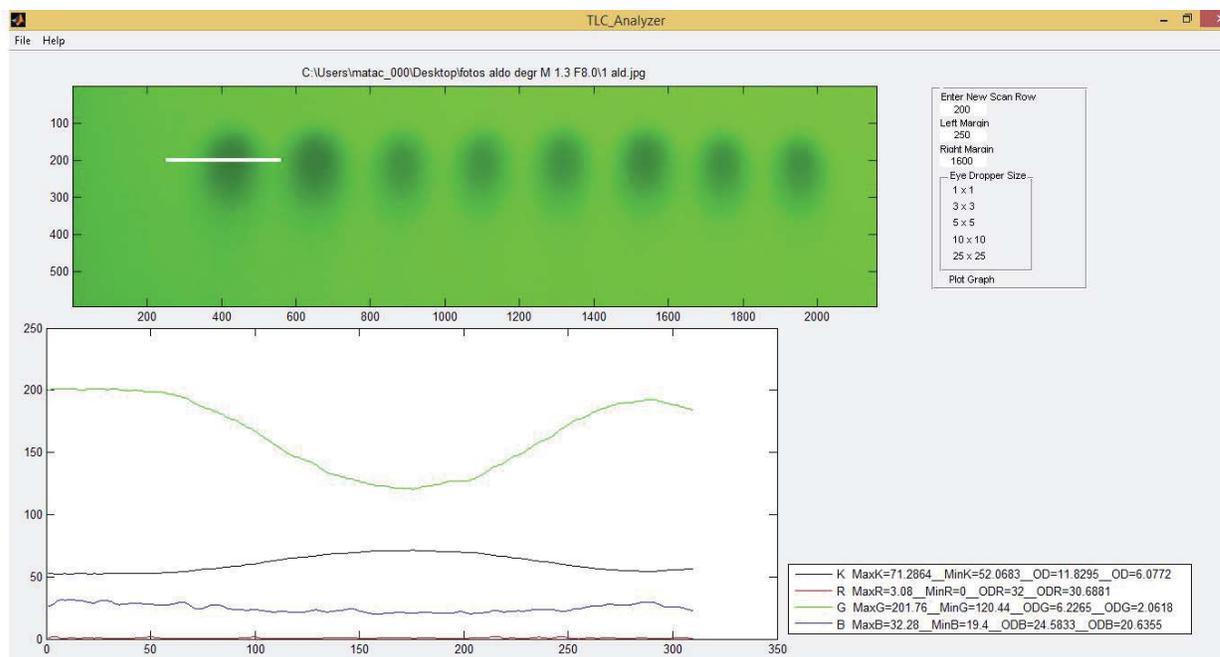


Figura 6.8: Análisis de TLC analyser al primer espectro de muestra.

Como se observa en la figura 6.8, se debe realizar el análisis de los 8 spots con TLC Analyser. Los datos RGBK del recuadro se deben anotar en Excel para después obtener promedio y desviación estándar de la muestra (desviación estándar aceptable menor a 0,1).

Una vez obtenido el promedio de la muestra, se compara con el Patrón de aldoxima o cetoxima degradada, dependiendo del tipo de oxima, que corresponde a las ecuaciones de comportamiento de molaridad y pixel.

Calcular la altura de G y K del promedio de los spot, máximo menos el mínimo. Con las siguientes ecuaciones calcular la molaridad de moles degradados, según el tipo de oxima presente en la fase orgánica.

Ecuaciones 6.5 y 6.6 para fase orgánica del tipo Aldoxima:

$$h_{Ga} = -58608 \cdot n_{Ga}^3 - 6955,7 \cdot n_{Ga}^2 + 1724,2 \cdot n_{Ga} + 7,6271 \quad \text{Ecuación 6.5}$$

$$h_{Ka} = -38711 \cdot n_{Ka}^3 + 1419,1 \cdot n_{Ka}^2 + 297,66 \cdot n_{Ka} + 3,4465 \quad \text{Ecuación 6.6}$$

Donde: h_{Ga} = Altura de G para fase orgánica del tipo Aldoxima.

Rango h_{Ga} [73,55; 20,72]

n_{Ga} = Molaridad de G para fase orgánica del tipo Aldoxima.

h_{Ka} = Altura de K para fase orgánica del tipo Aldoxima.

Rango h_{Ka} [17,75; 5,72]

n_{Ka} = Molaridad de K para fase orgánica del tipo Aldoxima

Ecuaciones 6.7 y 6.8 para fase orgánica del tipo Cetoxima:

$$h_{Gc} = -24841 \cdot n_{Gc}^2 + 2160,4 \cdot n_{Gc} - 5,9407 \quad \text{Ecuación 6.7}$$

$$h_{Kc} = -6892,5 \cdot n_{Kc}^2 + 2160,4 \cdot n_{Gc} - 5,9407 \quad \text{Ecuación 6.8}$$

Donde: h_{Gc} = Altura de G para fase orgánica del tipo Cetoxima.

Rango h_{Gc} [39,93; 15,22]

n_{Gc} = Molaridad de G para fase orgánica del tipo Cetoxima.

h_{Kc} = Altura de K para fase orgánica del tipo Cetoxima.

Rango h_{Kc} [10,53; 4,03]

n_{Kc} = Molaridad de K para fase orgánica del tipo Cetoxima.

Una vez obtenida la concentración degradada en la solución de fase orgánica, se calcula el porcentaje de Degradación, ecuación 6.9:

$$\%D = \frac{n \cdot d}{n \cdot d + MA} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 6.9}$$

Donde %D: % de Degradación; MA: Moles Activos [M]; n: Molaridad de G o K de cetoxima o aldoxima [M]; d: dilución realizada a la muestra de Planta de extracción por solventes.

Las diluciones realizadas a la muestra de fase orgánica de Planta son necesarias debido a que si la altura de G y K calculada no está en los rangos descritos en las ecuaciones, entonces se trabaja fuera de rango. Además que el resultado de degradación debiese ser el mismo para todas las diluciones, ya que es la misma muestra, por lo que no varían los moles degradados, solo que al diluir la muestra el espectro tiene menor cantidad de moles y es menos visible, lo que hace difícil analizar la fotografía tomada. En la figura 6.9 se puede observar como varía en TLC el espectro para la misma muestra a mayores diluciones.



Figura 6.9: De Izquierda a Derecha cantidad de moles: 0,07142; 0,0476; 0,0357; 0,0286, misma muestra a diferentes diluciones.

6.4. Pruebas Metalúrgicas

Los procedimientos metalúrgicos utilizados están basados en los procedimientos elaborados y autorizados por SNF-FloMin.

6.4.1. Carga Máxima

Tomar una muestra de 10 ml de la fase orgánica con una pipeta en los tiempos definidos en las tablas 6.4 y 6.5 y llevarlo a un embudo de decantación de 125 [ml]. Tomar 30 [ml] de PLS sintético, preparado con una concentración de 10 [g/L] de Cu^{+2} y $\text{pH}=4$ (Anexos A). Agitar manualmente el embudo de decantación con ambas soluciones vigorosamente durante 3 minutos. Luego separadas las fases se descarta la solución acuosa

pobre. Repetir 4 veces más las agitaciones descartando el refino restante. La solución cargada de la fase orgánica se debe filtrar con filtros Whatmann 1PS de 1,5 [mm]. Finalmente se manda la solución a lectura de concentración de cobre a Absorción Atómica (AA).

De acuerdo a la carga máxima leída en AA y teniendo 10% de extractante, el factor de carga viene expresado como “fc”, el cual varía dependiendo del cambio de la carga máxima, CM, siendo la ecuación 6.10 la expresión para %v/v.

$$\% \frac{v}{v} \text{ extractante} = \frac{CM}{fc} \quad \text{Ecuación 6.10}$$

Donde: CM es la carga máxima del extractante en [g/L]; fc es el factor de carga de la oxima, [g/L% v/v].



Figura 6.10: Imagen izquierda: Embudo de decantación con solución acuosa y solución orgánica; Imagen derecha: Embudo de decantación con orgánico cargado y refino descartado

6.4.2. Degradación

La degradación considera la cantidad de moles degradados presentes en una solución. Se debe obtener la carga máxima inicial en tiempo $t=0$ de todas las experiencias para calcular los moles activos iniciales presentes en la solución. Al pasar un tiempo de experiencia, la fase orgánica comienza a degradarse, es por esto que la carga máxima en un tiempo t será menor a la inicial.

Este método para calcular la degradación de los reactivos solo sirve cuando sabemos que el reactivo orgánico utilizado es fresco, y por ende, se sabe la capacidad máxima inicial de iones de cobre. En el caso de una planta minera la degradación es difícil de estimar, debido al constante cambio de reactivos utilizados, ya sea el cambio de un reactivo de aldoxima a uno de cetoxima o viceversa, además de las reposiciones necesarias por pérdidas o por borras producidas. Es por esto que se conoce otros métodos para estimar la degradación como Resonancia Magnética nuclear o Cromatografía por capa fina como se habla en el capítulo 5.

6.4.3. Potencial

Se verificará el aumento de potencial de la muestra. Para esto se medirá el potencial de Redox cada ciertos minutos para representar gráficamente el aumento repentino de potencial.

Previamente a la medición es necesario calibrar el pH-metro verificando con soluciones patrones el Potencial de referencia. Una vez calibrado se procede a medir.

La medición del potencial Redox se realiza con un electrodo combinado de Redox de Ag/AgCl. Al igual que el electrodo combinado de pH, este consta de un electrodo de medición y un electrodo de referencia. Los electrodos Redox de uso corriente incluyen como electrodo de referencia un elemento de plata/ cloruro de plata. Todos los voltajes medidos se relacionan con el potencial de ese electrodo. En la ecuación 6.11 Se efectúa la conversión entre el sistema del electrodo de hidrógeno estándar (ENH) y el electrodo de referencia de Ag/AgCl²⁰.

$$E_{ENH}^{\circ} = E_{MEDIDO}^{\circ} + E_{REFERENCIA}^{\circ} \quad \text{Ecuación 6.11}$$

De acuerdo a la tabla 6.10 de potencial de referencia, se utilizará a 25°C:

Tabla 6.10: Potencial del electrodo de Ag/AgCl en comparación con el electrodo de hidrógeno estándar²⁰.

| T° en °C | Potencial en mV |
|-----------------|------------------------|
| 0 | +224 |
| 5 | +221 |
| 10 | +217 |
| 15 | +214 |
| 20 | +210 |
| 25 | +207 |
| 30 | +203 |
| 35 | +200 |
| 40 | +196 |
| 45 | +188 |

6.4.4. Análisis de Fierro Total en solución acuosa

Filtrar la muestra mediante papel filtro Whatman N°4 utilizando embudo analítico y depositando la muestra filtrada en tubo de ensayo.

Realizar dilución a la muestra según corresponda en equipo “Dilutor Hamilton Microlab 600” (diluciones para las distintas muestras establecidos por personal de laboratorio de SNF-FloMin según análisis) y homogenizar.

Los resultados obtenidos en Absorción atómica se calculan con la siguiente fórmula. (ecuación 6.12):

$$FeT \left[\frac{g}{L} \right] = \frac{[AA] \cdot D}{1000} \quad \text{Ecuación 6.12}$$

Donde: [AA]: Concentración entregada por equipo de Absorción Atómica; D: dilución muestra.

6.4.5. Análisis de ferroso en solución acuosa

Tomar con una pipeta total una alícuota de 5 ó 10 ml de muestra y verter en matraz Erlenmeyer de 250 ml. Adicionar 10 ml de solución Simmerman con pipeta total de 10 ml y diluir a 100 ml con agua desmineralizada.

Titulación de muestras: Agregar 5 gotas de Indicador Difenilaminosulfonato de bario con pipeta parcial de 5 ml y valorar con solución de dicromato de potasio 0,1 N hasta viraje color azul a violeta. Registrar el gasto de dicromato. Para PLS y refinós utilizar solución de Dicromato 0,1 N y para Electrolitos 0,01 N.

Con la ecuación 6.13 calcular la concentración de ferroso:

$$Fe^{+2} \left[\frac{g}{L} \right] = \frac{G \cdot [Cr_2O_7] \cdot 55,85}{alucuota[ml]} \quad \text{Ecuación 6.13}$$

Donde: G: Gasto de la bureta [ml]; $[Cr_2O_7]$: Normalidad de dicromato.

7. Resultados y Discusiones

Los resultados que se presentan a continuación contienen dos partes experimentales, Estabilidad Química de los Reactivos del tipo hidroxioxima comerciales de SX y Cuantificación de Degradación en la fase orgánica a través de cromatografía por capa fina con la utilización del software “TLC Analyser” y la incorporación de la fotografía digital, complemento del método TLC.

La primera parte se somete a diferentes condiciones experimentales para probar la estabilidad química de los reactivos de extracción por solventes comerciales de SNF-FloMin del tipo aldoxima y cetoxima, ambos extractantes sin modificador. Mientras que la segunda parte del estudio, cuantifica a través de Cromatografía (TLC) la concentración de los espectros de degradación de compuestos del tipo aldehído y cetona presentes en las fases orgánicas, esto logrado con un software de aplicación asistido con la fotografía digital.

7.1. Parte 1: Estabilidad Química de los Reactivos de SX.

Las experiencias desarrolladas A, B, C y D se realizaron simultáneamente en 4 reactores a diferentes condiciones de acidez a la misma temperatura del baño, 46 °C, en un tiempo de 215 horas. Se midió la degradación a través del método de carga máxima, donde la capacidad de extraer iones de cobre irá disminuyendo afectando los componentes activos del extractante. En el capítulo 6, las tablas 6.1 y 6.2 detallan las composiciones de fases acuosas y orgánicas, así como la tabla 6.3 define las condiciones experimentales de cada experiencia.

Las experiencias E, F, G y H se realizaron a 25°C en un tiempo de 215 horas. Se midió la degradación al final de las experiencias. Las condiciones experimentales se definen en la tabla 6.3 y la composición acuosa la describe la tabla 6.4.

Las experiencias α y β se realizaron en un tiempo menor, 480 minutos, y a temperatura ambiente, ya que a diferencia de las anteriores ésta mide el aumento de potencial de Redox para identificar el comportamiento del par ferroso/férrico con respecto a la degradación acelerada producida por la adición del Permanganato de Potasio.

Las tablas 6.6, 6.7 y 6.8 del capítulo 6 describen la toma de muestras que se realizó en los tiempos descritos de cada experiencia y los test metalúrgicos desarrollados.

7.1.1. Carga Máxima

Las siguientes figuras y tablas describen el comportamiento de Carga Máxima de las experiencias de estabilidad química de los reactivos comerciales de SX, CPM 3406 (aldoxima sin modificador) y CPM 3206 (cetoxima sin modificador)

Tabla 7.1: Datos de Carga Máxima de figura 7.1 de gráfico de experiencia A, B, C y D.

| Carga Máxima [g/L] de Cu ⁺² | tiempo, horas | | |
|---|---------------|-------|-------|
| | 0 | 153 | 215 |
| Experiencia | | | |
| A | 5,561 | 5,500 | 5,320 |
| B | 5,561 | 5,197 | 4,720 |
| C | 4,477 | 4,429 | 4,260 |
| D | 4,477 | 4,358 | 4,250 |

*A: Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; B: Sln. Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 300 g/L de H⁺; C: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 300 g/L de H⁺; D: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 300 g/L de H⁺.

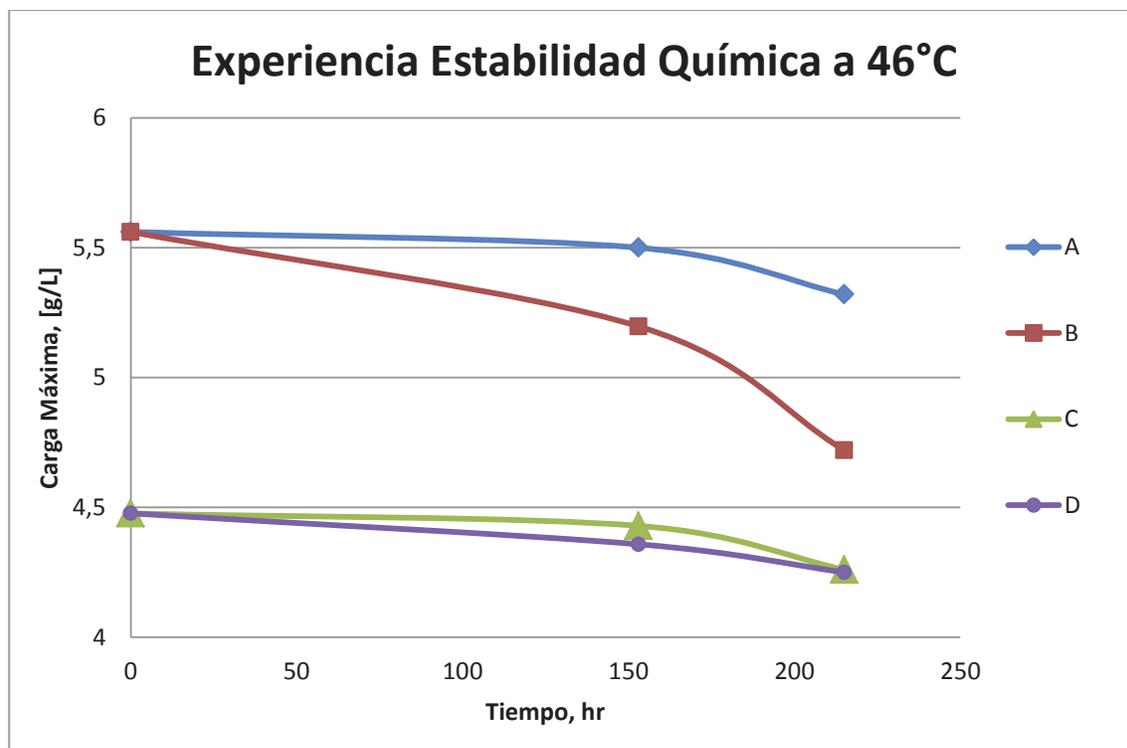


Figura 7.1: Gráfico Carga Máxima. Estabilidad Química a 46°C experiencias A, B, C y D. *A: *Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 200 g/L de H⁺*; B: *Sln. Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 300 g/L de H⁺*; C: *Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 200 g/L de H⁺*; D: *Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 300 g/L de H⁺*.

La tabla 7.1 representa los datos de la figura 7.1 en gramos por Litro de Cobre y la tabla 7.2 muestra las cargas máximas expresadas como factor de carga, de acuerdo a la ecuación 6.10 del capítulo 6, como gramos de cobre extraído por cada 1% de en volumen de oxima.

De la figura 7.1 se desprende: La experiencia que tiene mayor variación de la carga máxima corresponde a la experiencia B, donde el reactivo de aldoxima es afectado notoriamente en 215 horas con 300 [g/L] de ácido sulfúrico, bajando de una carga máxima de 5,561 [g/L] a 4,720 [g/L] de cobre.

A 200 [g/L] de ácido sulfúrico del electrolito E1, la solución de aldoxima bajó la carga máxima de cobre inicial a 5,5 [g/L] en el tiempo 153 horas, bajando a 5,32 [g/L] en el tiempo 215 horas. La solución de cetoxima en el tiempo 153 horas, en contacto con

electrolito E1, varió de 4,477 a 4,429 [g/L] de cobre, así como a 215 horas bajó a 4,260 [g/L], teniendo muy poca diferencia entre ellas, significando una baja degradación del reactivo de cetoxima. La cetoxima con electrolito E2, 300 [g/L] de ácido sulfúrico, tuvo un comportamiento similar con E2, 200 [g/L] de ácido, llegando a 4,250 [g/L] de carga máxima de cobre.

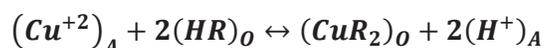
Al comparar entre el reactivo de aldoxima y cetoxima en el tiempo 153 y 215 horas, el mejor rendimiento y estabilidad química lo presentan las soluciones de cetoxima, tanto como con electrolito ácido de 200 [g/L] y 300 [g/L].

Tabla 7.2: factor de carga de las oximas, experiencia A, B, C y D.

| Factor de carga, fc [g/L] por 1%de extractante | tiempo, horas | | |
|---|---------------|-------|-------|
| | 0 | 153 | 215 |
| Experiencia | | | |
| A | 0,556 | 0,550 | 0,532 |
| B | 0,556 | 0,520 | 0,472 |
| C | 0,448 | 0,443 | 0,426 |
| D | 0,448 | 0,436 | 0,425 |

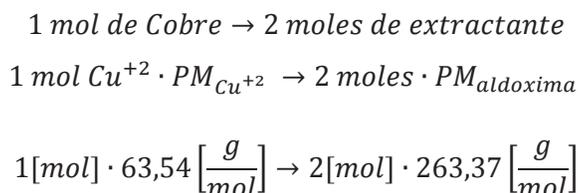
*A: *Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 200 g/L de H⁺*; B: *Sln. Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 300 g/L de H⁺*; C: *Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 200 g/L de H⁺*; D: *Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 300 g/L de H⁺*.

El factor de carga, fc, depende de la concentración con la que se preparan los reactivos comerciales, sabiendo que el reactivo está preparado al 10% en volumen, se puede calcular con ayuda de la ecuación principal, la concentración molar del componente activo en la fase orgánica. Sabemos que la carga máxima entrega el valor de la cantidad de cobre que puede extraer un reactivo, por lo tanto, es la cantidad máxima que se puede extraer.



De la ecuación principal de Extracción por Solventes (ecuación 4.1) del capítulo 4 se desprende por estequiometría lo siguiente:

- Por cada gramo de cobre transferido se produce 1,54 gramos de ácido sulfúrico, ya que 1 mol de Cu^{+2} produce 1 mol de H_2SO_4 (2 protones).
- Para transferir un mol de Cu^{+2} se necesitan 2 moles de extractante activo, es decir:



$$63,54 \text{ g de cobre} \rightarrow 526,74 \text{ g de extractante del tipo aldoxima}$$

- Para 63,54 g de Cobre se necesitan 526,74 g de extractante del tipo aldoxima.
- Para la cetoxima con un peso molecular de 277,41 [g/mol], se necesitan 554,82 g de extractante.
- Con un factor de carga de 0,55 significa que se extrae 0,55 [g/l] de cobre para 1% de extractante, aplicando este razonamiento para calcular la molaridad del extractante del tipo aldoxima al 10% se tiene:

$$\frac{63,54 \text{ g de Cobre}}{526,74 \text{ g de Ext. Aldoxima}} = \frac{\text{g de Cobre extraído}}{\text{g de Extractante}}$$

$$\frac{63,54 \text{ g de Cobre}}{526,74 \text{ g de Ext. Aldoxima}} = \frac{\text{g de Cobre extraído al 10\% v/v}}{M \cdot 0,1[\text{L}] \cdot 263,37 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}$$

- En el caso de la cetoxima, sólo cambia el peso molecular:

$$\frac{63,54 \text{ g de Cobre}}{554,82 \text{ g de Ext. Cetoxima}} = \frac{\text{g de Cobre extraído al 10\%}}{M \cdot 0,1[\text{L}] \cdot 277,41 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}$$

Con estas afirmaciones se construyó la tabla 7.3, donde se tomó la cantidad de cobre extraída por la fase orgánica al 10%:

Tabla 7.3: Molaridad de extractante al 10% v/v del componente activo de la fase orgánica, experiencia A, B, C y D.

| Molaridad componente activo del extractante | tiempo, horas | | |
|---|---------------|------|------|
| | 0 | 153 | 215 |
| Experiencia | | | |
| A | 1,76 | 1,73 | 1,62 |
| B | 1,76 | 1,64 | 1,44 |
| C | 1,41 | 1,39 | 1,30 |
| D | 1,41 | 1,37 | 1,31 |

*A: *Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 200 g/L de H⁺*; B: *Sln. Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 300 g/L de H⁺*; C: *Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 200 g/L de H⁺*; D: *Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 300 g/L de H⁺*.

La tabla 7.3 demuestra la pérdida de componente activo en la fase orgánica, en unidades de molaridad, de acuerdo a la ecuación principal de SX, experiencia A, B, C y D.

La tabla 7.4 detalla las cargas máximas de las Experiencias E, F, G y H a 25°C con agitador mecánico. Las muestras sólo se tomaron al final de la experiencia.

Tabla 7.4: Datos de Carga Máxima de figura 7.2 de gráfico de experiencia E, F, G y H.

| Carga Máxima [g/L] de Cu ⁺² | tiempo, horas | |
|--|---------------|-------|
| | 0 | 215 |
| Experiencia | | |
| E | 5,561 | 5,392 |
| F | 5,561 | 4,972 |
| G | 4,477 | 4,325 |
| H | 4,477 | 4,318 |

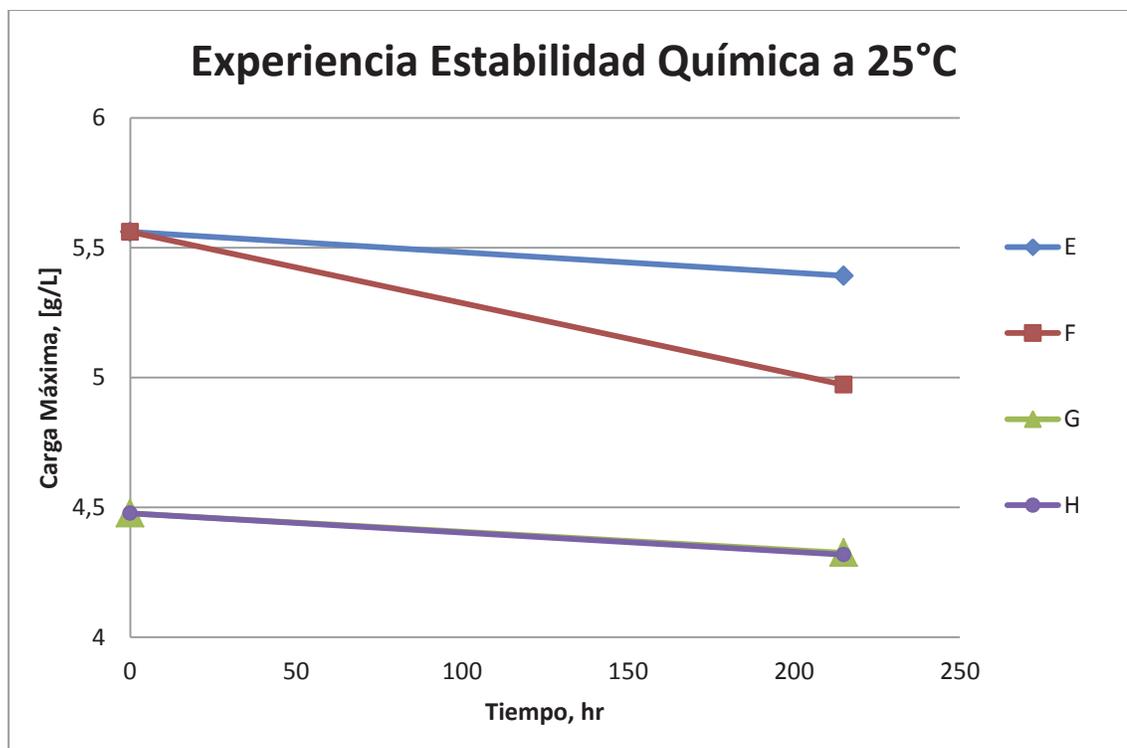


Figura 7.2: Gráfico Carga Máxima. Estabilidad Química a 25°C, experiencias E, F, G y H. *E: Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; F: Sln. Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 300 g/L de H⁺; G: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; H: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 300 g/L de H⁺.

La tabla 7.4 contiene los datos de carga máxima de cobre de soluciones de experiencias de gráfico en figura 7.2.

De la figura 7.2 se desprende que la experiencia con mayor variación corresponde a la F, solución de aldoxima en contacto con electrolito E2, 300 [g/L]. Así como, la menor variación corresponde a la aldoxima, pero con E1, 200 [g/L], comportamiento esperable con una temperatura de 25°C.

La cetoxima con E1 y E2 tuvieron un comportamiento muy similar, ya que, las cargas máximas no varían mucho una de otra, 3,40 [g/L] de cobre para G y 3,55 [g/L] para H, entre estas soluciones, la mayor degradación de la cetoxima ocurrió a 300 [g/L].

La tabla 7.5 describe los factores de carga calculados sabiendo que la solución de extractante es al 10% en volumen.

Tabla 7.5: factor de carga de las oximas, experiencia E, F, G y H.

| Factor de carga, fc [g/L] por 1%de extractante | tiempo, horas | |
|---|---------------|-------|
| | 0 | 215 |
| Experiencia | | |
| E | 0,556 | 0,540 |
| F | 0,556 | 0,497 |
| G | 0,448 | 0,433 |
| H | 0,448 | 0,420 |

*E: Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; F: Sln. Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 300 g/L de H⁺; G: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; H: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 300 g/L de H⁺.

La siguiente tabla, tabla 7.6, fue calculada con la ecuación principal de la extracción por solventes (ecuación 4.1), se necesitó los valores de carga máxima de cobre de las experiencias y el peso molecular de las oximas, aldoxima y cetoxima.

Tabla 7.6: Molaridad de extractante al 10% v/v del componente activo de la fase orgánica, experiencia E, F, G y H.

| Molaridad componente activo del extractante | tiempo, horas | |
|--|---------------|------|
| | 0 | 215 |
| Experiencia | | |
| E | 1,76 | 1,69 |
| F | 1,76 | 1,56 |
| G | 1,41 | 1,36 |
| H | 1,41 | 1,36 |

*E: Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; F: Sln. Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 300 g/L de H⁺; G: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; H: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 300 g/L de H⁺.

Las tablas 7.5 y 7.6 representan la capacidad del extractante, el factor de carga determina cuánto cobre puede cargar por cada 1% en volumen la oxima, la molaridad calculada determina la concentración del componente activo del extractante, es decir, al

10% v/v de extractante, la carga máxima inicial es de 1,76 M para la aldoxima, y a medida que la solución orgánica se degrade, la carga máxima disminuye, por lo que el componente activo del extractante tiene una menor capacidad de captar cobre, disminuyendo la molaridad.

La tabla 7.7 (datos de figura 7.3) y figura 7.3 se refiere a la experiencia de estabilidad química a 25°C con Electrolito E3 a 160 [g/L] de acidez, donde muestra el comportamiento de las experiencias α y β , que corresponden a reactivos de aldoxima y cetoxima, respectivamente, a las mismas condiciones de temperatura, hierro y ácido.

Tabla 7.7: Datos de Carga Máxima de la figura 7.3 de gráfico, experiencia α y β .

| Carga Máxima [g/L] de Cu^{+2} | tiempo, minutos | | |
|---|-----------------|-------|-------|
| | 0 | 256 | 480 |
| Experiencia | | | |
| α | 5,530 | 5,000 | 4,750 |
| β | 4,570 | 4,250 | 4,040 |

* α : Sln Aldoxima (CPMTM 3406)/Electrolito a 160 g/L de H^+ y 3,3 [g/L] de FeT; β : Sln Cetoxima (CPMTM 3206)/Electrolito a 160 g/L de H^+ y 3,3 g/L de FeT.

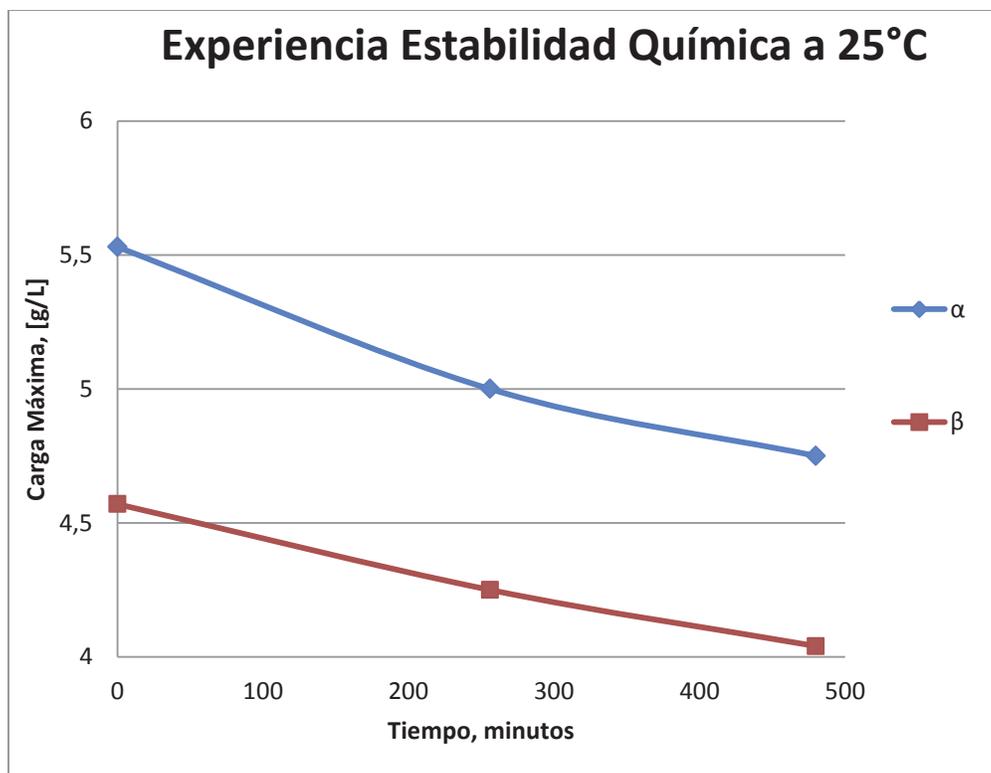
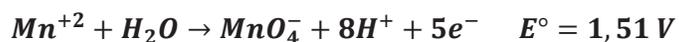


Figura 7.3: Gráfico Carga Máxima. Estabilidad Química a 25°C, experiencia α y β.

*α: Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 160 g/L de H⁺ y 3,3 [g/L] de FeT; β: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 160 g/L de H⁺ y 3,3 g/L de FeT.

En esta experiencia de degradación acelerada se aprovechó la capacidad oxidativa del permanganato de potasio, agregando cada 3 minutos (hasta el tiempo 21 minutos) 1,5 ml de solución a 1 N. El resultado de la experiencia tuvo gran repercusión en la carga máxima, ya que en pocos minutos el comportamiento de las soluciones al hacer carga máxima presentaba problemas al separarse las fases, donde la experiencia E con reactivo de aldoxima mostró formaciones de emulsiones difícil de filtrar. Estos comportamientos se ven reflejados la figura 7.3, donde en sólo 480 minutos, ambas soluciones orgánicas tuvieron gran impacto en las cargas máximas. El mayor cambio se obtuvo al igual que en las experiencias anteriores, por parte de la solución de aldoxima, ya que el cambio fue de 5,53 a 4,75 [g/L] de cobre, mientras que la cetoxima, cambió de 4,57 a 4,04 [g/L] de cobre (tabla 7.7)

El efecto del permanganato en las celdas de EW provoca el desprendimiento del óxido de plomo (PbO₂) en el ánodo, este óxido tiene la capacidad de ser semi conductor electrónico y permitir la transferencia de electrones, al degradarse el ánodo se descascara y se deposita en capas astillosas, contaminando al cátodo.



El Mn⁺² proviene de los minerales que pueden contenerlo, al llegar a las celdas de electroobtención se oxida a Mn⁺⁷, permanganato MnO₄⁻, presentando problemas en los ánodos y provocando la degradación de la oxima, como lo demuestra la ecuación 4.10 del capítulo 4.

En estas experiencias la adición de permanganato tuvo el objetivo de aumentar el potencial para degradar la fase orgánica, ya que la formación de este ocurre a 1,51 V, oxidando la especie de ferroso a férrico (0,77 V). Este aumento de potencial repercute negativamente sobre la calidad del extractante de SX, al momento del contacto con el spent (Electrolito Pobre) en la re-extracción.

En las tablas 7.7, 7.8 y 7.9 se presentan el efecto de la degradación como carga máxima en [g/L], como factor de carga de las oximas y en la molaridad de las soluciones. Estas tablas reflejan los resultados obtenidos de la figura 7.3 de las experiencias α y β. La solución de aldoxima presentó menor estabilidad química frente a los ataques del fuerte oxidante permanganato, vale decir, que estas situaciones extremas en re-extracción no ocurren, ya que estas altas concentraciones de permanganato podrían provocar una gran pérdida del inventario del orgánico en plantas de extracción de cobre.

Las experiencias realizadas corresponden a una degradación acelerada hecha en laboratorio para comprobar la estabilidad química de los reactivos frescos.

Tabla 7.8: Factor de carga de las oximas, experiencia α y β .

| Factor de carga, fc [g/L] por 1% de extractante | tiempo, minutos | | | |
|--|-----------------|-------|-------|-------|
| | Experiencia | 0 | 256 | 480 |
| α | | 0,550 | 0,500 | 0,480 |
| β | | 0,460 | 0,430 | 0,400 |

* α : Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 160 g/L de H⁺ y 3,3 [g/L] de FeT; β : Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 160 g/L de H⁺ y 3,3 g/L de FeT.

La molaridad del componente activo de las fases orgánicas se describe a continuación.

Tabla 7.9: Molaridad de extractante al 10% v/v del componente activo de la fase orgánica, experiencia α y β .

| Molaridad componente activo del extractante | tiempo, minutos | | | |
|---|-----------------|------|------|------|
| | Experiencia | 0 | 153 | 215 |
| α | | 1,74 | 1,57 | 1,50 |
| β | | 1,44 | 1,34 | 1,27 |

* α : Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 160 g/L de H⁺ y 3,3 [g/L] de FeT; β : Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 160 g/L de H⁺ y 3,3 g/L de FeT.

7.1.2. Degradación hidrolítica

La degradación hidrolítica fue calculada por la disminución en la carga máxima, es decir, la carga máxima inicial tiene un % de degradación nulo, a medida que se operen las experiencias, la carga máxima de cobre disminuirá, por lo que la concentración de moles degradados aumenta, entonces existe un grado de degradación.

La tabla 7.10 describe los datos de degradación de las experiencias A, B, C y D a 46°C de la figura 7.4.

Tabla 7.10: Degradación de fases orgánicas, experiencia A, B, C y D.

| % Degradación | tiempo, horas | | |
|---------------|---------------|------|-------|
| | 0 | 153 | 215 |
| A | 0 | 1,10 | 4,33 |
| B | 0 | 6,54 | 15,12 |
| C | 0 | 1,07 | 4,85 |
| D | 0 | 2,66 | 5,07 |

*A: Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; B: Sln. Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 300 g/L de H⁺; C: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; D: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 300 g/L de H⁺.

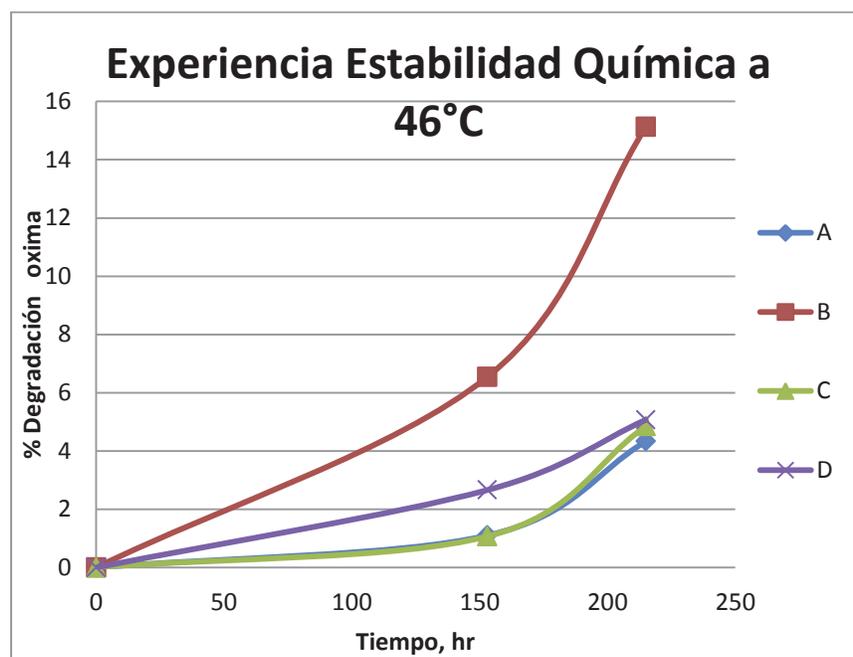


Figura 7.4: Gráfico % de Degradación de la oxima. Estabilidad química a 46°C, experiencia A, B, C y D.

*A: Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; B: Sln. Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 300 g/L de H⁺; C: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; D: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 300 g/L de H⁺.

Las degradaciones se detallan en la tabla 7.9. Las soluciones orgánicas más afectadas por las concentraciones de ácido y altas temperaturas, fueron las soluciones en contacto con electrolito de 300 [g/L] en el tiempo 215 horas, 15,12% y 5,07%.

En 153 horas la mayor degradación fue la de la solución orgánica de aldoxima a 300 [g/L] y la menor degradación fue de 1,07% que corresponde a la solución orgánica de cetoxima con electrolito E1 de 200 [g/L], además la experiencia A obtuvo un resultado similar de degradación (1,1%).

La tabla 7.11 contiene los datos de degradación de las experiencias E, F, G y H a 25°C con electrolito E1, 200 [g/L] de acidez y electrolito E2, 300 [g/L] de ácido sulfúrico.

Tabla 7.11: Degradación de fases orgánicas, experiencia E, F, G y H.

| % Degradación | tiempo, horas | |
|--------------------|---------------|-------|
| | 0 | 215 |
| Experiencia | | |
| E | 0 | 3,04 |
| F | 0 | 10,60 |
| G | 0 | 3,40 |
| H | 0 | 3,55 |

*E: Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; F: Sln. Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 300 g/L de H⁺; G: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; H: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 300 g/L de H⁺.

La siguiente figura, figura 7.5, corresponde al gráfico de la tabla 7.11 de las experiencias a 25°C con electrolito E1 y E2.

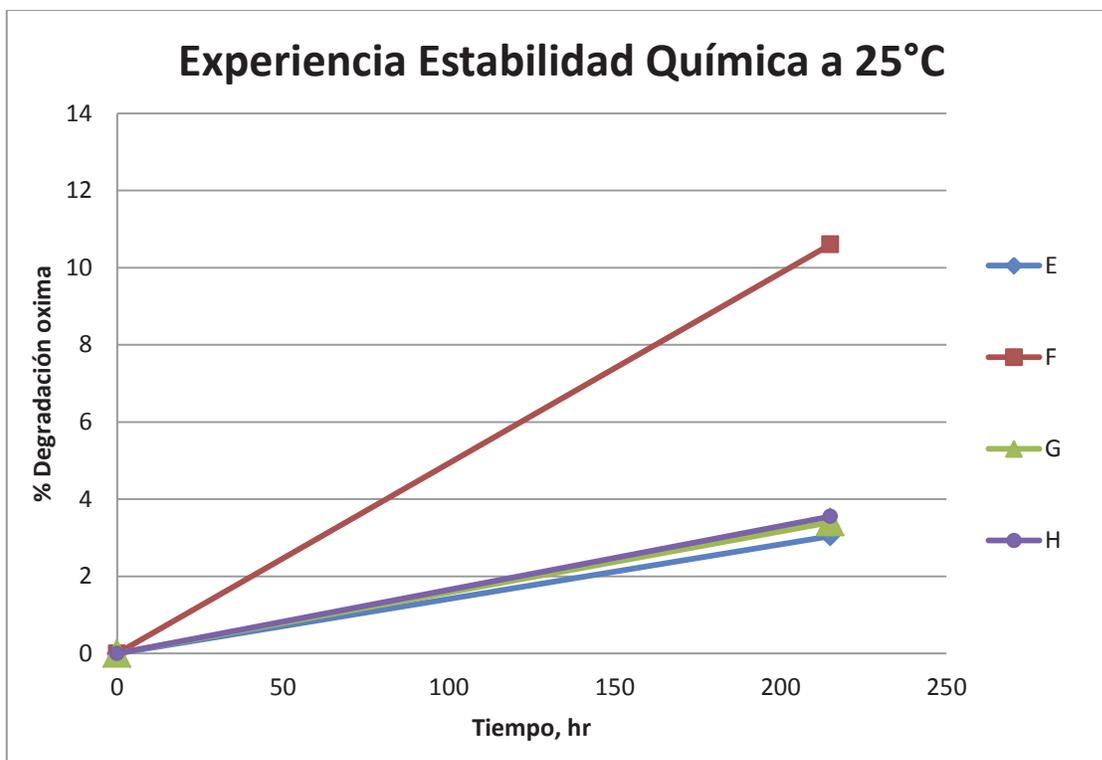


Figura 7.5: Gráfico % Degradación de la oxima. Estabilidad Química a 25°C, experiencia E, F, G y H.

*E: Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; F: Sln. Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 300 g/L de H⁺; G: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 200 g/L de H⁺; H: Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 300 g/L de H⁺.

De la figura 7.5 se puede notar fácilmente que la experiencia F es la mayor degradada, teniendo una notoria pendiente en comparación a las otras experiencias que tuvieron un comportamiento con % de degradación cercanos.

Se realizó un análisis con el software estadístico Minitab, donde las 8 experiencias (A, B, C, D, E, F, G y H) fueron analizadas según los resultados de degradación. En la figura 7.6 describe un gráfico que relaciona la Temperatura, la acidez y la degradación.

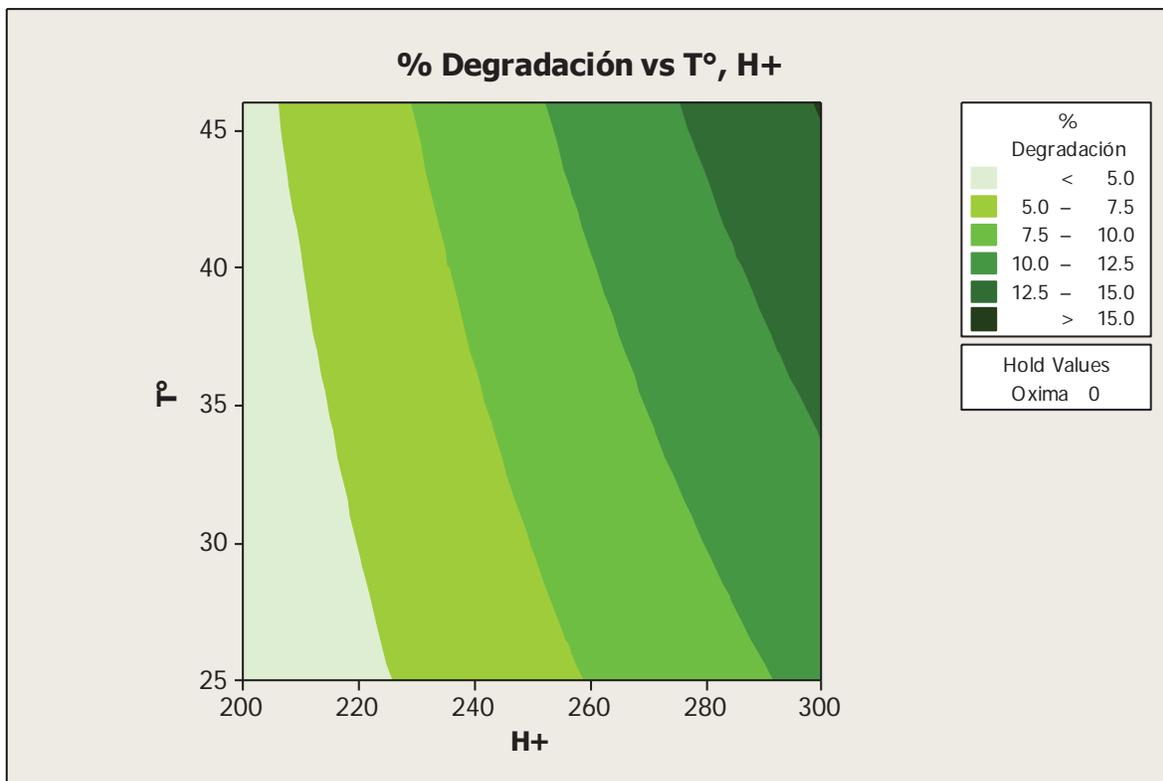


Figura 7.6: Gráfico de %Degradación, Temperatura [°C] y Acidez [g/L], Minitab.

La figura 7.6 describe un gráfico con 3 factores, acidez, temperatura y degradación. Se puede notar 6 áreas de diferentes intensidades de verde, la zona más oscura representa un porcentaje de degradación mayor a 15 y la zona más clara representa la zona menos afectada por la degradación.

De acuerdo a la figura 7.6, la mayor degradación a una mayor acidez y temperatura, 300 [g/L] y 46°C. Una degradación intermedia, zona de 10-12,5%, se logra con una acidez mayor a 260 [g/L] a temperatura ambiente. La menor degradación, zona menor a 5%, se consigue con acidez menores a 230 [g/L].

La siguiente figura, figura 7.7, realiza un análisis según el tipo de oxima en la solución orgánica, con un rango de 0 a 1, donde cetoxima representa el 1, aldoxima el 0 y mezcla un número entre 0 y 1.

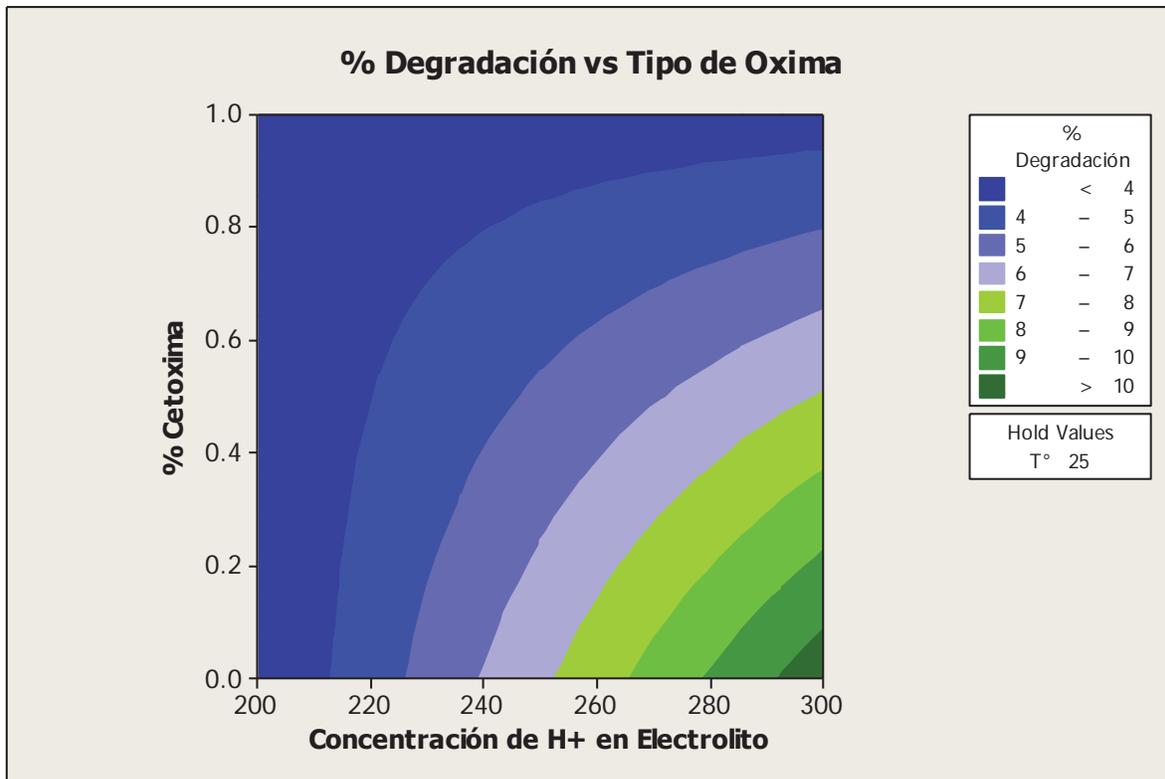


Figura 7.7: Gráfico de % de degradación según la acidez [g/L] y el tipo de oxima, Minitab.

La figura 7.7 contiene verdes, morados y azules, zonas donde el azul oscuro es menor porcentaje de degradación y donde el verde oscuro es el mayor porcentaje de degradación, mayor a 10%.

De la figura 7.7 que contiene el gráfico se desprende que el 0 contiene una mayor degradación, es decir, soluciones orgánicas de aldoxima, mientras que la cetoxima incluso a concentraciones de ácido altas, puede ser más estable químicamente. Las zonas intermedias, los morados, degradaciones entre 5 y 7 %, se puede obtener tanto para aldoxima como cetoxima y mezclas, con concentraciones sobre 225 [g/L] de ácido.

La siguiente figura (figura 7.8) analiza la temperatura, tipo de oxima y degradación.

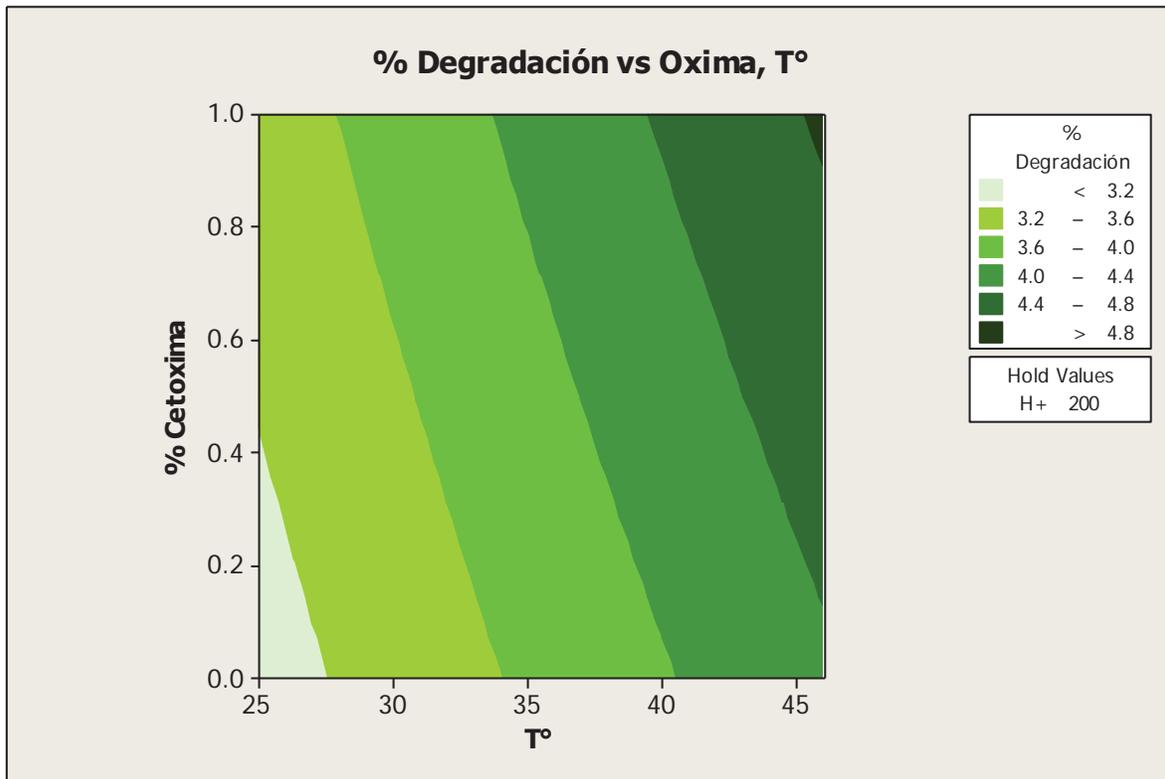


Figura 7.8: Gráfico de % de degradación según temperatura [°C] y el tipo de oxima. Minitab.

De la figura 7.8 se puede notar que la temperatura no afecta mayormente a la degradación, ya que, los mayores porcentajes son de 4,8%. Esto se puede comprobar con la siguiente figura (figura 7.9) que analiza todos los factores, combinándolos entre ellos.

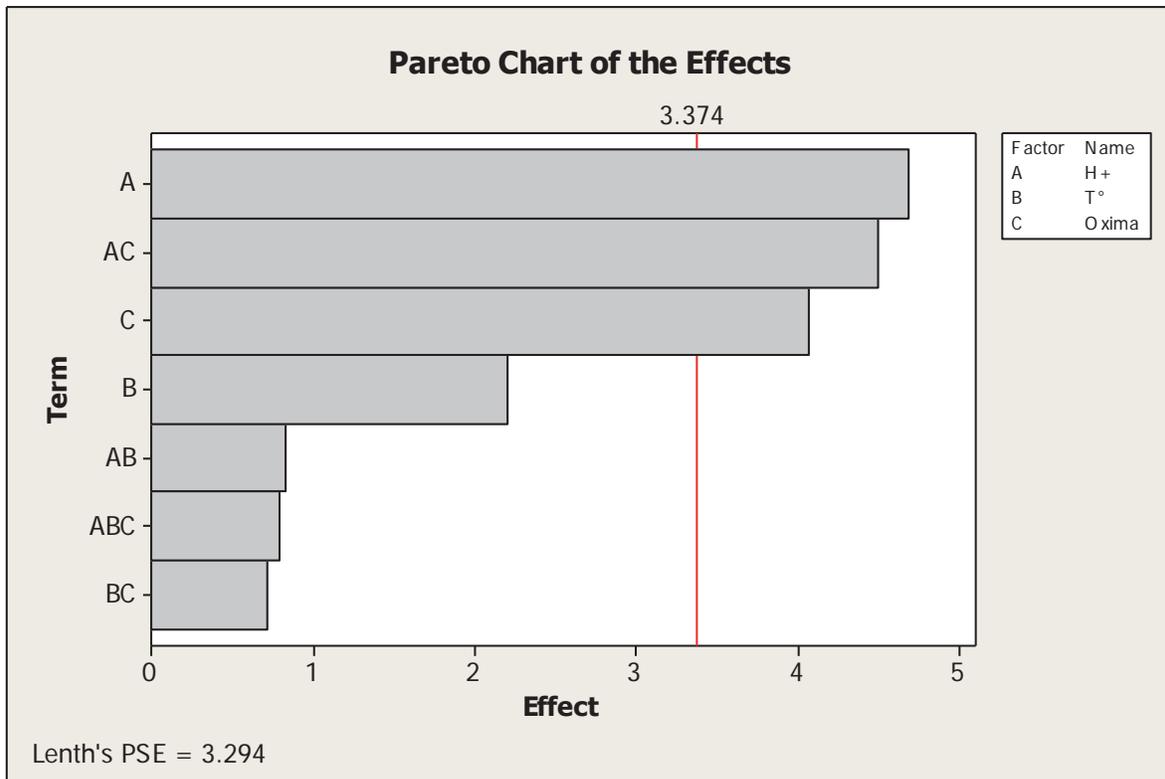


Figura 7.9: Gráfico de barras con factores que afectan la degradación. A: Acidez; B: Temperatura; C: tipo de oxima. Minitab

La figura 7.9 contiene un gráfico de barras, donde los tres factores con mayor importancia son A, AC y C, es decir, la acidez tiene un mayor efecto, siguiendo la temperatura y acidez y finalmente, el tipo de oxima. Para degradar la fase orgánica basta con estos casos, siendo el de menor efecto la combinación de B y C, temperatura y tipo de oxima, bastante claro luego de analizar los gráficos anteriores donde se determina que la temperatura no consigue degradar a la oximas como la acidez.

Los datos de degradación que se describen en la tabla 7.12, corresponden al gráfico de las experiencias α y β a 25°C con electrolito de 160 [g/L] de ácido sulfúrico, figura 7.9.

Tabla 7.12: Degradación de fases orgánicas, experiencia α y β .

| %Degradación | tiempo, minutos | | |
|--------------|-----------------|------|------|
| | 0 | 153 | 215 |
| Experiencia | | | |
| α | 0 | 9,58 | 14,1 |
| β | 0 | 7,00 | 11,6 |

* α : Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 160 g/L de H⁺ y 3,3 [g/L] de FeT; β : Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 160 g/L de H⁺ y 3,3 g/L de FeT.

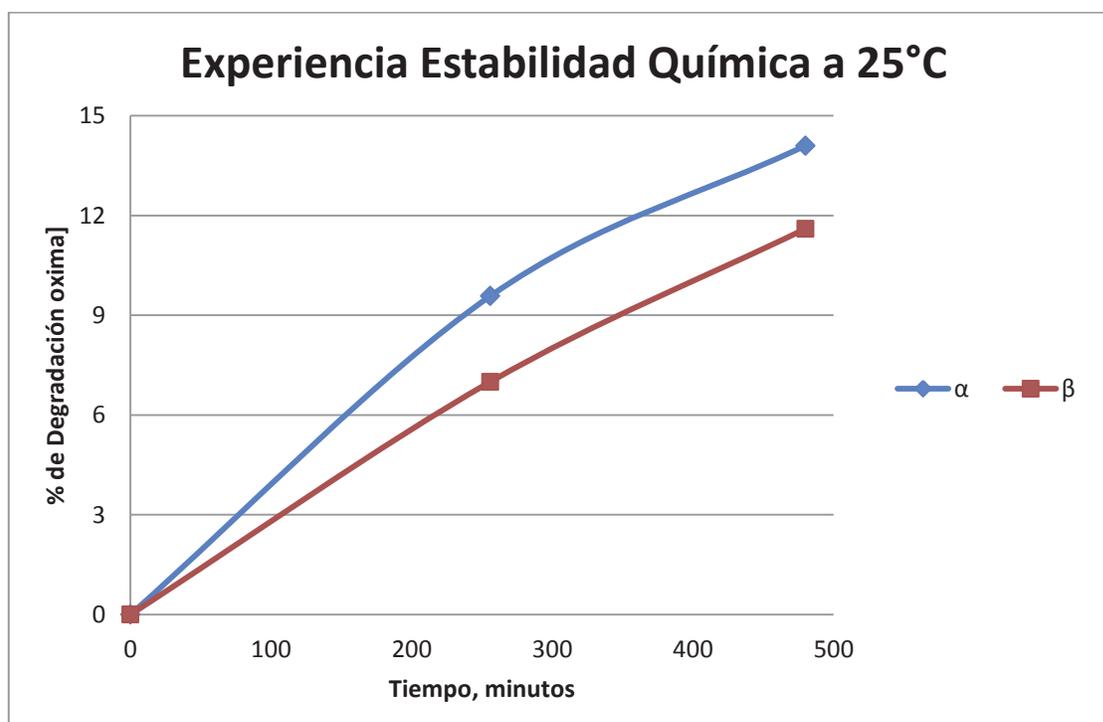


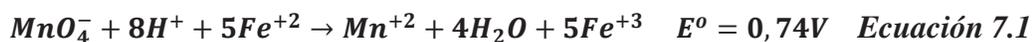
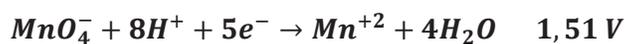
Figura 7.10: Gráfico % de Degradación de la oxima. Estabilidad química a 25°C, experiencia α y β .

* α : Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 160 g/L de H⁺ y 3,3 [g/L] de FeT; β : Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 160 g/L de H⁺ y 3,3 g/L de FeT.

De la figura 7.10 se desprende que el mayor % de degradación se obtuvo nuevamente por parte del reactivo de aldoxima, comprobando su menor estabilidad con respecto a la cetoxima.

Si bien es cierto, la degradación está ligada a las altas temperaturas y altas concentraciones de ácido, en esta experiencia se trabajó a temperatura ambiente y a 160 g/L de acidez, pero en este caso, la experiencia fue sometida a altas dosis de permanganato con el objetivo de oxidar rápidamente la oxima. (Cada 3 minutos hasta el minuto 21, se adhirió 1,5 ml de permanganato de potasio 1 N)

El permanganato es un fuerte oxidante, está en lo alto de la tabla de potenciales estándar²¹ de reducción a 25°C, es decir, oxida a toda especie que se ubique bajo él. Aprovechando esta propiedad por el alto potencial, se espera que ocurran las siguientes ecuaciones.



El ferroso amortigua al permanganato, bajando el potencial de la solución a 0,74 V.

Los resultados en la sección 7.13 se refieren a las Experiencias α y β , donde se le midió el potencial, concentración de fierro total y ferroso en solución acuosa

7.1.3. Potencial Redox, Eh.

La medición del potencial (Eh) se realizó a las experiencias E y F con electrodo combinado de Redox de Ag/AgCl. La conversión a electrodo estándar de hidrógeno se incorpora en la tabla 7.13, basándose en la referencia bibliográfica 20.

Tabla 7.13: Medición de Potencial de Redox con electrodo Ag/AgCl.

| Potencial, Eh | E3 en contacto con Aldoxima, Exp. α | | E3 en contacto con Cetoxima, Exp. β | |
|------------------|---|----------------|--|----------------|
| Tiempo [min] | E° medido Ag/AgCl | E° ENH [mV] | E° medido Ag/AgCl | E° ENH [mV] |
| 0 | 456 | 663 | 456 | 663 |
| 3 | 478 | 685 | 478,7 | 685,7 |
| 6 | 505,1 | 712,1 | 507,6 | 714,6 |
| 9 | 740,7 | 947,7 | 664,4 | 871,4 |
| 12 | 772 | 979 | 729,3 | 936,3 |
| 15 | 855 | 1062 | 813 | 1020 |
| 18 | 949 | 1156 | 830,8 | 1037,8 |
| 21 | 990 | 1197 | 803 | 1010 |
| 31 | 748 | 955 | 720,2 | 927,2 |
| 196 | 733 | 940 | 670,5 | 877,5 |
| 256 | 645,7 | 852,7 | 645 | 852 |

* α : Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 160 g/L de H⁺ y 3,3 [g/L] de FeT; β : Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 160 g/L de H⁺ y 3,3 g/L de FeT.

La tabla 7.13 representa las experiencias α y β . Se puede notar que el electrolito inicial es el mismo para ambas experiencias y éste tiene un potencial de 663 mV o 0,663 V en electrodo de hidrógeno. A los 3 minutos hubo un ascenso del potencial en ambas soluciones, por la adición de permanganato 1N, el gran cambio se obtiene en los 9 minutos, subiendo el potencial hasta el minuto 21, ya que después ocurre un descenso del potencial, llegando a 852 mV finalmente. Estos cambios fueron medidos solo hasta 256 minutos, ya que el comportamiento esperado era aquel en que el potencial sube repentinamente, para luego estabilizarse bajando. Esto se explica con la ecuación 6.1, donde es el ferroso quien amortigua al permanganato, bajando el potencial considerablemente. En las Plantas de extracción por solventes se utiliza la adición de sulfato ferroso al electrolito para bajar el potencial que es dañino para el extractante. Así mismo como en la solución inicial hay 3,3

de Hierro total, en concentraciones iguales de ferroso y férrico, se deduce que la solución final no debería tener ferroso, y la concentración de ion férrico debiese ser de 3,3 [g/L].

El análisis de hierro se describe en la siguiente sección, donde el análisis de la concentración de hierro total se realizó en Absorción Atómica y se realizó solo al principio de la experiencia.

7.1.4. Análisis de Hierro Total y Ferroso en solución acuosa

La concentración de hierro total corresponde a la suma de la concentración de ion férrico e ion ferroso en [g/L]. Las concentraciones en el tiempo 0 y 480 se muestran a continuación (tabla 7.14)

Tabla 7.14: Concentraciones de hierro en la solución de electrolito, E3, Exp. α y β .

| Tiempo [min] | Hierro total [g/L] | Ion ferroso [g/L] | Ion férrico [g/L] |
|--------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| 0 | 3,3 | 1,65 | 1,65 |
| 480 | 3,3 | 0,0168 | 3,2832 |

* α : Sln Aldoxima (CPMTM3406)/Electrolito a 160 g/L de H^+ y 3,3 [g/L] de FeT; β : Sln Cetoxima (CPMTM3206)/Electrolito a 160 g/L de H^+ y 3,3 g/L de FeT.

Estos resultados comprenden tanto a la solución de aldoxima como la cetoxima. El método de análisis se realizó solo al ferroso, ya que el cálculo para la concentración de ion férrico es la sustracción de la concentración del hierro total. Además por AA solo entrega los valores de hierro total en la solución.

Estas concentraciones comprueban la teoría que es el ion ferroso quien debilita el poder oxidativo del permanganato, oxidándose a férrico por el ambiente altamente oxidativo presente en las soluciones de electrolito.

7.2. Parte 2: Cuantificación de Degradación en la fase orgánica de Plantas de SX de cobre a través de Cromatografía por capa fina.

Para determinar la concentración de moles degradados en las fases orgánicas de plantas de SX de cobre, es necesario realizar 3 procedimientos:

- Stripping y Carga Máxima de la muestra de Planta
- Cromatografía por capa fina
- Software TLC Analyser

Previamente a los resultados de la cuantificación de degradación en fases orgánicas, fue necesario realizar acondicionamiento de la experiencia (Anexo D) y para esto fue necesario estudios de polaridad del solvente (fase móvil) y comparación de cámaras digitales con TLC analyser. Además, la confección del Patrón de comportamiento (ecuaciones de molaridad y pixel) de fases orgánicas degradadas de aldehído y cetona a través del software. (Anexo E)

7.2.1. Resultados de Degradación de Plantas de SX de cobre.

La tabla 7.15 describe el tipo de extractante de Plantas de Extracción por Solventes que fue analizada visualmente por Cromatografía por capa fina bajo luz UV.

Tabla 7.15: Tipos de Extractantes en las fases orgánicas de Plantas de SX.

| Planta de SX | Tipo de extractante |
|---------------------|----------------------------|
| 1 | Aldoxima |
| 2 | Aldoxima |
| 3 | Aldoxima y Cetoxima |
| 4 | Aldoxima |
| 5 | Aldoxima y Cetoxima |
| 6 | Aldoxima y Cetoxima |
| 7 | Aldoxima |

Fueron 7 Plantas de SX que se analizaron, el segundo paso para la cuantificación de degradación, después del stripping y la carga máxima, corresponde a cromatografía por capa fina. Inicialmente se identificó en las Placas de TLC bajo luz UV el tipo de hidroxioxima degradado presente en el extractante. En Anexos B están adjuntas las fotografías de las placas de sílica gel de cromatografía de las muestras de fases orgánicas de Plantas de SX. La tabla 7.15 resume los resultados de identificación de espectros de degradación.

Para la degradación se analizaron 6 Plantas de SX, la muestra de Planta 5 no se pudo analizar debido a la pérdida de muestra, la fotografía de esta muestra se realizó con cámara compacta digital, es por esto que solo se identificó el tipo de fase orgánica.

Anteriormente se analizaron las alturas de pixeles para RGBK, donde se seleccionaron las ecuaciones con un menor coeficiente, estas son:

Ecuaciones 6.5 y 6.6 (capítulo 6) para fase orgánica del tipo Aldoxima:

$$h_{Ga} = -58608 \cdot n_{Ga}^3 - 6955,7 \cdot n_{Ga}^2 + 1724,2 \cdot n_{Ga} + 7,6271$$

$$h_{Ka} = -38711 \cdot n_{Ka}^3 + 1419,1 \cdot n_{Ka}^2 + 297,66 \cdot n_{Ka} + 3,4465$$

Donde: h_{Ga} = Altura de G para fase orgánica del tipo Aldoxima.

Rango h_{Ga} [73,55; 20,72]

n_{Ga} = Molaridad de G para fase orgánica del tipo Aldoxima.

h_{Ka} = Altura de K para fase orgánica del tipo Aldoxima.

Rango h_{Ka} [17,75; 5,72]

n_{Ka} = Molaridad de K para fase orgánica del tipo Aldoxima

Ecuaciones 6.7 y 6.8 (capítulo 6) para fase orgánica del tipo Cetoxima:

$$h_{Gc} = -24841 \cdot n_{Gc}^2 + 2160,4 \cdot n_{Gc} - 5,9407$$

$$h_{Kc} = -6892,5 \cdot n_{Kc}^2 + 2160,4 \cdot n_{Kc} - 5,9407$$

Donde: h_{Gc} = Altura de G para fase orgánica del tipo Cetoxima.

Rango h_{Gc} [39,93; 15,22]

n_{Gc} = Molaridad de G para fase orgánica del tipo Cetoxima.

h_{Kc} = Altura de K para fase orgánica del tipo Cetoxima.

Rango h_{Kc} [10,53; 4,03]

n_{Kc} =Molaridad de K para fase orgánica del tipo Cetoxima.

Los resultados obtenidos se presentarán en cuadro resumen, donde se detallará el tipo de fase orgánica, carga máxima, molaridad del componente activo, pixeles resumen de RGKB y la degradación resultante.

Para entender mejor los resultados, se hará un ejemplo de cálculo de una Planta del tipo Aldoxima con carga máxima de 11,3 [g/L] y con una dilución 2 de muestra.

El siguiente recuadro representa el análisis por software “TLC analyser” con pixeles promedios.

| | R | G | B | K |
|-------------|-----------|----------|----------|-----------|
| Máximo | 2,6667 | 214,44 | 39,76 | 63,325733 |
| Mínimo | 0,0133 | 154,9067 | 19 | 48,75017 |
| Máximo D.O, | 31,9942 | 3,8993 | 24,7174 | 8,97843 |
| Mínimo D.O. | 30,861133 | 1,7357 | 18,64113 | 5,4177 |

Del recuadro se puede calcular las alturas de pixeles:

$$h_{Ga} = 214,44 - 154,9067 = 59,5333$$

$$h_{Ka} = 63,325733 - 48,75017 = 15,575563$$

Las ecuaciones deben entregar hasta 3 resultados de molaridad, reales y/o imaginarios, se desecharán aquellos que sean negativos y mayores que los moles activos, además por la dificultad de cálculo, fue necesario utilizar calculadora científica.

Reemplazando estos valores en las ecuaciones 6.5 y 6.6 del capítulo 6, se obtiene la molaridad del componente degradado.

$$h_{Ga} = -58608 \cdot n_{Ga}^3 - 6955,7 \cdot n_{Ga}^2 + 1724,2 \cdot n_{Ga} + 7,6271$$

$$59,5333 = -58608 \cdot n_{Ga}^3 - 6955,7 \cdot n_{Ga}^2 + 1724,2 \cdot n_{Ga} + 7,6271$$

$$n_{Ga1} = 0,095511 M$$

$$n_{Ga2} = 0,037516 M$$

$$n_{Ga3} = -0,255902 M$$

$$h_{Ka} = -38711 \cdot n_{Ka}^3 + 1419,1 \cdot n_{Ka}^2 + 297,66 \cdot n_{Ka}$$

$$14,575563 = -38711 \cdot n_{Ka}^3 + 1419,1 \cdot n_{Ka}^2 + 297,66 \cdot n_{Ka}$$

$$n_{Ka1} = 0,087051 M$$

$$n_{Ka2} = 0,037552 M$$

$$n_{Ka3} = -0,087945 M$$

De los valores obtenidos, el tercer resultado de ambas ecuaciones es negativo, quedando dos resultados, pero n_{Ga2} y n_{Ka2} son muy similares, teniendo entre ellos una mínima diferencia, 0,037516 M y 0,037552 M, es por esto que se escogió el segundo valor tanto para G y K para el cálculo de la degradación.

La carga máxima (CM) de la muestra de Planta SX se utilizará para el cálculo de molaridad del componente activo, M_{ca} .

$$M_{ca} = \frac{2 \cdot CM}{63,54} = \frac{2 \cdot 11,3}{63,54} = 0,35568146 M$$

El porcentaje de degradación se calculará tanto para G y K, con los valores obtenidos de las ecuaciones 6.5 y 6.6, 0,037516 M y 0,037552 M.

$$\%D_{Ga} = \frac{n_{Ga} \cdot dilución}{n_{Ga} \cdot dilución + M_{ca}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 7.2}$$

$$\%D_{Ga} = \frac{0,037516 \cdot 2}{0,03751 \cdot 2 + 0,35568146} \cdot 100$$

$$\%D_{Ga} = 17,42\%$$

$$\%D_{Ka} = \frac{n_{Ka} \cdot dilución}{n_{Ka} \cdot dilución + M_{ca}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 7.3}$$

$$\%D_{Ka} = \frac{0,037552 \cdot 2}{0,037552 \cdot 2 + 0,35568146} \cdot 100$$

$$\%D_{Ka} = 17,43\%$$

Los porcentajes de degradación obtenidos de las ecuaciones 7.2 y 7.3 tienen una diferencia de 0,01%, representando un valor representativo de la degradación de la muestra, 17,4%.

Las degradaciones de plantas se presentarán en cuadros resumen de cada caso, los datos de datos de RGBK de cada espectro degradado se detalla en la sección anexos C.

Tabla 7.16: Degradación Planta 1.

| Planta De Extracción por Solventes n°1 | | | | | | |
|--|-----------|--------------------------------|-----------|-----------|----------------------------------|--------------|
| fase orgánica CM [g/L] Moles activos/L | | Aldoxima 11,3 0,35568146 | | | | |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Aldehído 1 |
| Máximo | 2,54 | 213,13 | 38,15 | 69,737775 | nGa | 0,072397 |
| Mínimo | 0,01 | 127,25 | 18,24 | 49,11065 | %D _{Ga} | 16,91 |
| Máx. D.O. | 31,99565 | 5,687075 | 24,97455 | 11,21865 | nka | 0,068543 |
| Mín. D.O. | 30,914625 | 1,7702 | 19,0757 | 5,48985 | %D _{ka} | 16,16 |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Aldehído 2 |
| Máximo | 2,63 | 214,53 | 39,78 | 63,20985 | nGa | 0,037206 |
| Mínimo | 0,01 | 155,4 | 19,06 | 48,709275 | %D _{Ga} | 17,3 |
| Máx. D.O. | 31,99565 | 3,8731 | 24,697225 | 8,9424 | nka | 0,037242 |
| Mín. D.O. | 30,8765 | 1,733525 | 18,635975 | 5,409575 | %D _{ka} | 17,31 |

La tabla 7.16 representa el cuadro resumen de la Planta 1 describe las degradaciones de aldoxima, con diluciones 1 y 2 de la muestra, esto es útil para comprobar la degradación en la fase orgánica, ya que debería ser la misma para ambos casos, ya que al hacer la dilución 2, la molaridad obtenida se multiplica por dos. En este caso son bastante cercanos los porcentajes, lo que se podría decir que la degradación para esta Planta de SX está entre 16,16 y 17,3.

Las alturas de dilución 1, para G son de 85,88 y para K de 20,63, un poco fuera del rango, lo que explicaría la pequeña diferencia en la degradación.

Tabla 7.17: Degradación Planta 2.

| Planta De Extracción por Solventes n°2 | | | | | | |
|--|-----------|------------------------------|-----------|-----------|-------------------------------------|---------------|
| fase orgánica CM [g/L] Moles activos/L | | Aldoxima 8,46 0,266289 | | | | |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Aldehído 3 |
| Máximo | 2,54 | 214,61 | 34,42 | 56,022875 | nGa | 0,01188 |
| Mínimo | 0 | 185,93 | 22,52 | 48,9047 | %D _{Ga} | 11,8 |
| Máx. D.O. | 32 | 2,557 | 23,56485 | 6,97025 | n _{ka} | 0,012962 |
| Mín. D.O. | 30,914325 | 1,73205 | 20,055075 | 5,447275 | %D _{ka} | 12,7 |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Aldehído 4 |
| Máximo | 2,37 | 216,82 | 36,43 | 54,377125 | nGa | 0,009685 |
| Mínimo | 0,01 | 193,2 | 24,62 | 48,40955 | %D _{Ga} | 12,7 |
| Máx. D.O. | 31,99565 | 2,34575 | 22,8999 | 6,58455 | n _{ka} | 0,00822 |
| Mín. D.O. | 30,9857 | 1,6517 | 19,508125 | 5,354475 | %D _{ka} | 11 |

En este caso (tabla 7.17) la degradación de la Planta 2 comprende entre 11 y 12,7%.

El siguiente caso es la Planta 3, que en la fase orgánica contiene aldoxima y cetoxima, además la Carga Máxima responde a la capacidad de capturar cobre de la fase orgánica de aldoxima y cetoxima, para calcular el porcentaje de degradación fue necesario conocer la fracción volumétrica en la fase. Para este caso, el % de aldoxima en la fase es de 42,22%. Es decir, de los moles activos de la carga máxima, el 42,22% son de la aldoxima.

$$M_{ca.aldoxima} = 0,4222 \cdot 0,35568146 = 0,150169 M$$

Este valor se utilizó para calcular la degradación de la aldoxima en la fase orgánica de la Planta 3.

Las siguientes tablas, tabla 7.18 y 7.19, no muestra el cálculo de la cetoxima, sólo muestra los valores promedios de RGBK, estos no se pudieron calcular porque los valores están fuera de rango, ya que en la sección de anexos C, la tabla C23, detalla que la curvas para la cetoxima, comprenden un rango de alturas de G entre [39,93; 15,22] y para K [10,53; 4,03]. Siendo las alturas de G y K para este caso de 88,11 y 20,39, respectivamente. Para la dilución 2 la altura de G es 64,23 y para K de 15,21, ambas diluciones fuera de

rango. Pero si fue posible el cálculo de degradación de aldoxima, con alturas de 52,9 y 12,90 para la dilución 1 y 32,19 y 7,87 para dilución 2, G y K respectivamente, Esto es posible debido a que existe un mayor rango para la aldoxima, para alturas de G entre [73,55; 20,72] y para la altura de K [17,75; 5,72].

Tabla 7.18: Degradación Planta 3.

| Planta De Extracción por Solventes n°3 | | | | | | |
|--|---------|---|-----------|-----------|-------------------------------------|---------------|
| fase orgánica CM [g/L] Moles activos/L | | Aldoxima y Cetoxima 11,3 0,35568146 | | | | |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Aldehído 1 |
| Máximo | 2,7 | 214,54 | 38,08 | 61,6884 | nGa | 0,031226 |
| Mínimo | 0,02 | 161,64 | 20,58 | 48,779975 | %DGa | 17,21 |
| Máx. D.O. | 31,9913 | 3,563375 | 24,19225 | 8,48805 | nka | 0,031087 |
| Mín. D.O. | 30,847 | 1,73545 | 19,082625 | 5,426325 | %Dka | 17,15 |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Cetona 1 |
| Máximo | 5,61 | 194,96 | 29,65 | 74,13195 | nGc | - |
| Mínimo | 0,02 | 106,85 | 17,7 | 53,736025 | %DGc | - |
| Máx. D.O. | 31,9913 | 7,49885 | 25,1592 | 13,059125 | nkc | - |
| Mín. D.O. | 29,653 | 2,263525 | 21,386975 | 6,44105 | %Dkc | - |

Tabla 7.19: Degradación Planta 3 continuación tabla anterior.

| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Aldehído 2 |
|----------------------|-----------|----------|---------|-----------|-------------------------------------|---------------|
| Máximo | 2,57 | 210,24 | 36,03 | 57,829075 | nGa | 0,015314 |
| Mínimo | 0 | 178,05 | 22,44 | 49,95055 | %DGa | 16,94 |
| Máx. D.O. | 32 | 2,850375 | 23,5897 | 7,433 | nka | 0,014295 |
| Mín. D.O. | 30,9016 | 1,840375 | 19,624 | 5,651175 | %Dka | 16 |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Cetona 2 |
| Máximo | 2,49 | 195,07 | 29,89 | 68,9322 | nGc | - |
| Mínimo | 0,01 | 130,84 | 18,31 | 53,71855 | %DGc | - |
| Máx. D.O. | 31,99565 | 5,4074 | 24,9518 | 10,904 | nkc | - |
| Mín. D.O. | 30,935275 | 2,25895 | 21,3178 | 6,4358 | %Dkc | - |

El porcentaje de degradación de la aldoxima para esta Planta está entre, 16 y 17,2%.

Tabla 7.20: Degradación Planta 4.

| Planta De Extracción por Solventes n°4 | | | | | | |
|--|---------|-----------------------------|---------|---------|-------------------------------------|---------------|
| fase orgánica CM [g/L] Moles activos/L | | Aldoxima 11,38 0,3582 | | | | |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Aldehído 4 |
| Máximo | 2,2 | 212,18 | 39,6 | 59,7363 | nGa | 0,021978 |
| Mínimo | 0 | 170,64 | 19,04 | 49,3255 | %DGa | 19,71 |
| Máx. D.O. | 32 | 3,1473 | 24,6304 | 7,9272 | nka | 0,022465 |
| Mín. D.O. | 31,0573 | 1,78965 | 18,6818 | 5,5263 | %Dka | 20,05 |

La Planta 4 de la tabla 7.20 se le realizó dilución 4 ya que demostraba estar fuera del rango para la aldoxima, la degradación comprende entre 19,7 y 20%. Las alturas son de 41,54 para G y de 10,41 para K.

Tabla 7.21a: Degradación Planta 6.

| Planta De Extracción por Solventes n°6 | | | | | | |
|--|-----------|--|----------|-----------|-------------------------------------|---------------|
| fase orgánica CM [g/L] Moles activos/L | | Aldoxima y Cetoxima 7,74 0,2436261 | | | | |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Aldehído 1 |
| Máximo | 2,54 | 218,89 | 41,67 | 55,4329 | nGa | 0,014664 |
| Mínimo | 0 | 187,66 | 22,71 | 47,624725 | %DGa | - |
| Máx. D.O. | 32 | 2,498575 | 23,5022 | 6,8895 | nka | 0,01472 |
| Mín. D.O. | 30,914225 | 1,6337 | 18,16345 | 5,20995 | %Dka | - |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Cetona 1 |
| Máximo | 2,43 | 201,16 | 30,81 | 59,667825 | nGc | 0,022671 |
| Mínimo | 0 | 170,89 | 19,76 | 52,24395 | %DGc | - |
| Máx. D.O. | 32 | 2,9809 | 24,46375 | 7,914425 | nkc | 0,02061 |
| Mín. D.O. | 30,96055 | 2,083125 | 21,06105 | 6,120575 | %Dkc | - |
| Moles totales G | | 0,037335 | | %DG | 13,2 | |
| Moles totales K | | 0,03533 | | %DK | 12,7 | |

En este caso (tabla 7.21a), no se pudo calcular el % de Degradación por oxima, ya que se desconoce la fracción volumétrica en la fase orgánica para la aldoxima y cetoxima. Pero si es posible calcular el % de Degradación total, la molaridad del componente activo corresponde a los moles activos de aldoxima y cetoxima, entonces al obtener la molaridad de aldehído y cetona, sumándolos se obtiene el total de moles degradados por Litro de solución. En este caso los moles totales obtenidos de la ecuación 6.5 y 6.7 (capítulo 6) para G, son de 0,037335 M, y de las ecuaciones 6.6 y 6.8 (capítulo 6) para K, los moles totales degradados son de 0,03533 M, siendo la degradación total de la fase orgánica de 13,2 según G y 12,7 según K.

Tabla 7.21b: Degradación Planta 6.

| Planta De Extracción por Solventes n°6 | | | | | | |
|--|-----------|--|-----------|-----------------------|----------------------------------|------------|
| fase orgánica CM [g/L] Moles activos/L | | Aldoxima y Cetoxima 7,74 0,2436261 | | | | |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Aldehído 2 |
| Máximo | 2,71 | 210,37 | 35,96 | 55,10595 | n _{Ga} | 0,07704 |
| Mínimo | 0 | 189,9 | 24,35 | 49,929 | %D _{Ga} | - |
| Máx. D.O. | 32 | 2,423525 | 22,985275 | 6,752975 | n _{ka} | 0,05693 |
| Mín. D.O. | 30,84295 | 1,834825 | 19,633775 | 5,64355 | %D _{ka} | - |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Cetona 2 |
| Máximo | 2,36 | 194,91 | 29,2 | 58,33745 | n _{Gc} | 0,012596 |
| Mínimo | 0 | 177,58 | 20,71 | 53,907975 | %D _{Gc} | - |
| Máx. D.O. | 32 | 2,92855 | 24,149875 | 7,5558 | n _{kc} | 0,012393 |
| Mín. D.O. | 30,989975 | 2,264 | 21,5198 | 6,479375 | %D _{kc} | - |
| Moles totales G | | 0,0406 | | %D_G | 14,2 | |
| Moles totales K | | 0,036172 | | %D_K | 13 | |

La tabla 7.21b es de la Planta 6 con dilución 2, con resultados de degradación de 14,2 y 13%, hay una diferencia mayor que en la dilución anterior, esto se pudo deber a que en el caso de la aldoxima, entre G y K, se muestra diferencias, ya que como se mencionó, entre G y K, no debiese haber mayor diferencia en los datos.

Tabla 7.22: Degradación Planta 7:

| Planta De Extracción por Solventes n°7 | | | | | | |
|--|-----------|----------|-----------|----------|----------------------------------|-------------|
| fase orgánica | | Aldoxima | | | | |
| CM [g/L] | | 9,27 | | | | |
| Moles activos/L | | 0,291785 | | | | |
| Píxeles Promedios | R | G | B | K | oxima degradada dilución muestra | Aldehído 4 |
| Máximo | 2,63 | 217,14 | 46,44 | 56,27065 | nGa | 0,0152 |
| Mínimo | 0 | 185,12 | 22,26 | 47,82225 | %D _{Ga} | 17,2 |
| Máx. D.O. | 32 | 2,589225 | 23,648875 | 7,033475 | nka | 0,016 |
| Mín. D.O. | 30,876625 | 1,673275 | 17,023375 | 5,245625 | %D _{ka} | 18,1 |

Según la tabla 7.22 para la Planta 7, con dilución 4, el % de degradación de la aldoxima es de 17,2 % para G y 18,1% para K.

Con estos análisis de Plantas de SX de cobre, se comprobó que con Cromatografía se puede presenciar los compuestos degradados de aldehído para aldoxima y cetona para cetoxima. El % de degradación que se calculó nos entrega una idea del rango de degradación de $\pm 1,5\%$, las ecuaciones para G y K fueron útiles para comparar entre sí, y así obtener los rangos. Si la diferencia entre sí es de más de 1,5%, entonces podría haber afectado muchos factores que influyen en este método minucioso, entre los factores que se nombró en el capítulo 5, sector software “TLC analyser”, está el más importante, que es el factor humano, ya que la manipulación de los instrumentos debe ser correcta y trabajar a condiciones óptimas.

El procedimiento indicado en el capítulo anterior, recomienda al menos 4 diluciones por muestra de Planta, ya que al recibir una muestra que se desconoce por completo el historial de degradación, y para que no ocurra lo que pasó con la Planta 3, es necesario realizar análisis a la muestra sin dilución, para saber qué dilución sería correcta según los datos de RGBK que entregue con el programa TLC analyser. Lo ideal es mantener los datos dentro de los rangos determinados.

A Través del método Resonancia Magnética Nuclear (Realizado en laboratorio externo) se obtuvo el % de degradación de algunas Plantas de SX, a modo de comparación,

se presenta en el recuadro lo obtenido con este método de Cromatografía por capa fina (TLC) asistido de software de aplicación y con RMN.

Tabla 7.23: Tabla comparativa RMN vs TLC/software “TLC analyser”

| Planta | Método | RMN | TLC/software |
|--------|--------|------|--------------|
| | | %D | |
| 3 | | 19,1 | 16,8 |
| 4 | | 19,5 | 19,8 |
| 7 | | 18,8 | 17,7 |

El %D (Porcentaje de degradación) de la tabla 7.23 de las plantas 3,4 y 7, se obtuvieron calculando el promedio de las degradaciones de cada planta, esto se realizó para comparar los resultados obtenidos mediante el método propuesto en este estudio de tesis y la técnica de Resonancia Magnética Nuclear. Se reconoce que faltaron datos de las otras plantas por RMN, pero esto no es posible por problemas de confidencia.

Para establecer si ambos resultados son estadísticamente iguales se realizará un test de hipótesis.

Se supondrán dos hipótesis, Ho: Las medias son iguales y Ha: Las medias no son iguales, con la ayuda del software Minitab con t-student, con una confianza del 95%. Se establece con un valor de “p” de 0,32 y valor de “t” de 1,13 y una desviación estándar de 1,1165. El método propuesto de cromatografía por capa fina + software TLC analyser es estadísticamente igual al método RMN (Resonancia Magnética Nuclear).

8. Análisis Económico

FloMin es una empresa proveedora de productos orgánicos para la minería en Chile, teniendo una gran diversidad de productos de reactivos extractantes del tipo hidroxioxima, tanto aldoximas como cetoximas, así como la combinación de ambas o con mezclas de modificadores. El servicio que FloMin ofrece a sus clientes y potenciales clientes, comprende un análisis completo del proceso de extracción por solventes de cobre, enfocándose principalmente en el reactivo extractante utilizado en la fase orgánica.

La empresa tiene una alta participación en la toma de decisiones de los clientes, donde ingenieros especialistas apoyan en terreno el progreso de los procesos para la extracción de cobre. La toma de muestras es fundamental para obtener un perfil metalúrgico del comportamiento físico químico de la fase orgánica.

El análisis del porcentaje de degradación se otorga ocasionalmente a los clientes, sólo si estos los requieren, servicio que actualmente es realizado en:

- El centro de investigación R&D, en Houston, Texas, USA, a través de la técnica GC-MS (Gas Chromatography-mass spectrometry).
- Laboratorios Especialistas en Santiago de Chile, a través de la técnica NRM (Nuclear Resonance Magnetic).

En busca de agregar valor al servicio, dicho análisis se incluirá en todos los estudios metalúrgicos que los clientes requieran.

En consideración a lo anterior el siguiente análisis económico, busca evaluar los costos que incurrirá SNF FloMin, a internalizar el procedimiento de cuantificación del porcentaje de degradación en las fases orgánicas de plantas de SX, proceso que es realizado por la empresa externa de EE.UU.

8.1. Situación Actual

Los análisis realizados en el centro de investigación de Estados Unidos, en Houston, Texas, son recibidos en un plazo de dos semanas como máximo, obteniendo resultados de perfiles metalúrgicos de las muestras.

Para la empresa los análisis de muestras tienen un costo de USD 350, que incluye hasta 8 muestras y el costo de envío. Las muestras que se analizan en los centros de investigación incluyen estudios únicos realizados por especialistas mediante metodologías normalizadas a petición de FloMin.

En cuanto a los análisis realizados en Chile, tienen un costo de USD 350, que se especializa en técnicas para la cuantificación de componentes de mezclas de hidrocarburos, teniendo equipos sofisticados para la técnica de Resonancia Magnética Nuclear.

En resumen: Actualmente FloMin posee costos de \$212.660¹ por concepto de análisis del porcentaje de degradación.

A continuación se procederá con la valorización del proceso de Cromatografía por Capa Fina (CCF) o Thin-Layer Chromatography (TLC) con la incorporación del software “TLC analyser” a través de la fotografía digital.

8.2. Costos de TLC y software “TLC analyser”

El método de Cromatografía por capa fina es usado para determinar la concentración de los productos de degradación de fases orgánicas de plantas de extracción por solventes de cobre, aldehído para hidroxioximas del tipo aldoxima y cetona para hidroxioximas del tipo cetoxima. Para cuantificar la degradación presente en un reactivo de planta de SX, es necesario utilizar TLC y el software de aplicación incorporando la fotografía digital.

¹ USD observado mayo 2015.

El tiempo requerido para obtener los resultados de la técnica propuesta comprende 3 horas, 1 hora aproximadamente por cada procedimiento experimental que constituye la técnica.

- Stripping y Carga Máxima de la muestra de fase orgánica de Planta de SX.
- Cromatografía por capa fina.
- TLC analyser

8.2.1. Insumos y Equipos

Para la técnica propuesta en este estudio, en las tablas 8.1 y 8.2 se describen los insumos necesarios para la realización de ésta. Estos insumos son de adquisición regular en la empresa.

Tabla 8.1: Insumos para la técnica TLC/software “TLC analyser”

| Insumos I | |
|---|---------------|
| Descripción | Costo |
| Ácido sulfúrico 2,5 L de 96% pureza | \$ 19.516,00 |
| Agua desmineralizada 5 L | \$ 990,00 |
| Filtros 1PS Whatmann 100 unidades | \$ 48.242,00 |
| Puntas de pipeta 10µL 100 unidades | \$ 16.698,00 |
| Placas TLC Sílica 60 50 unidades | \$ 47.722,00 |
| Tolueno 2,5 L de 99% pureza | \$ 14.602,00 |
| N-hexano 2,5 L de 99% pureza | \$ 37.350,00 |
| Sulfato de cobre Pentahidratado 1Kg | \$ 28.110,00 |
| Cámara fotográfica semi-profesional canon | \$ 129.990,00 |

Tabla 8.2: Insumos en el Laboratorio FloMin.

| Insumos | |
|---------------------------------|---------|
| Descripción | Costo* |
| Vaso precipitado de 25 ml | \$ 0,00 |
| Vaso precipitado de 100 ml | \$ 0,00 |
| Vaso precipitado de 1L | \$ 0,00 |
| Embudo de decantación de 125 ml | \$ 0,00 |
| Cronómetro | \$ 0,00 |
| Pipeta de 5 ml | \$ 0,00 |
| Matraz de aforo de 1L | \$ 0,00 |
| Matraz de aforo de 5L | \$ 0,00 |
| Envases de vidrio de 25 ml | \$ 0,00 |
| Cubeta de cromatografía | \$ 0,00 |
| Escaid 110 | \$ 0,00 |
| Probeta de 25 ml | \$ 0,00 |

* La tabla 8.2 describe insumos disponibles de forma permanente en FloMin, por lo que su valor para este estudio es de \$0.

La tabla 8.1 detalla los insumos necesarios para la técnica propuesta.

Equipo: Cabina con Lámpara Ultravioleta, esta cámara oscura cuenta con un visor de caucho, ergonómico para poder apoyar la cabeza, la oscuridad permite la visibilidad de la fluorescencia de los espectros en las Placas de Sílica gel. El precio de mercado del equipo es \$267.000.

Para efecto de este análisis la valorización del equipo es cero, ya que el equipo posee capacidad ociosa, por lo tanto se utilizará para esta técnica, sin afectar el regular funcionamiento de la empresa.

8.2.2. Costos Variables y Fijos

- **Costos Variables**

Tabla 8.3: Costos Variables TLC/software “TLC analyser”

| Item | Unidad | Cantidad | Costo |
|---------------------------------|--------|----------|---------------------|
| Carga Máxima | | | |
| Sulfato de cobre Pentahidratado | Gramos | 20 | \$ 562,20 |
| Filtro whattman 1PS | Unidad | 3 | \$ 1.447,26 |
| Agua desmineralizada | ml | 500 | \$ 99,00 |
| Stripping | | | |
| ácido sulfúrico | ml | 125 | \$ 975,80 |
| Agua desmineralizada | Litros | 1 | \$ 198,00 |
| Filtro whattman 1PS | | 2 | \$ 964,84 |
| Cromatografía | | | |
| Puntas 10 µL | Unidad | 4 | \$ 667,92 |
| Placas TLC Sílica 60 | Unidad | 4 | \$ 3.817,76 |
| Tolueno | ml | 150 | \$ 867,12 |
| N-hexano | ml | 150 | \$ 2.241,00 |
| Costo Unitario | | | \$ 11.840,90 |

En la tabla 8.3 se describe el costo variable por cada análisis de la técnica propuesta a una muestra realizado en FloMin, que corresponde a \$11.840,9. Dicho costo ha sido calculado en base a los tres procedimientos fundamentales de la técnica propuesta, Carga Máxima, Stripping y Cromatografía por capa fina.

- **Costo Fijo**

Tabla 8.4: Costo Fijo TLC/software “TLC analyser”

| Item | Costo |
|--------------------|------------|
| Cámara fotográfica | \$ 129.990 |

8.3. Costos Proyectados

Se proyectaran los costos en un horizonte de tiempo de corto plazo, ya que es una técnica experimental, y esta puede sufrir cambios en investigaciones más exhaustivas.

En FloMin se realizan en promedio 4 análisis por mes a clientes y potenciales clientes, se estima que los próximos años aumente, debido a la incorporación de nuevos clientes a la empresa. Es una industria altamente concentrada, y el número de clientes es reducido con un alto poder de negociación.

Tabla 8.5: Estimación de número de muestras por año.

| Año | Número de muestras |
|-----|--------------------|
| 1 | 48 |
| 2 | 72 |
| 3 | 72 |
| 4 | 96 |
| 5 | 96 |

Para el año 1, el número de muestras es de 48, se estimó 4 muestras por mes, en un año corresponde a 48 muestras. Para el año 2 y 3, se estimó 6 muestras por mes, en un año 72 muestras, Para el año 4 y 5, se estimó 8 muestras por mes, al año 96 muestras.

En función a la estimación de la tabla 8.5 se proyectarán los costos en un horizonte de 5 años (tabla 8.6).

Tabla 8.6: Proyección de Costos a 5 años de técnica TLC/software “TLC analyser”

| | Año 0 | Año 1 | Año 2 | Año 3 | Año 4 | Año 5 |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| Costos variables | | | | | | |
| Sulfato de cobre pentahidratado | | \$ 26.985,60 | \$ 40.478,40 | \$ 40.478,40 | \$ 53.971,20 | \$ 53.971,20 |
| Filtro whattman 1PS | | \$ 69.468,48 | \$ 104.202,72 | \$ 104.202,72 | \$ 138.936,96 | \$ 138.936,96 |
| Agua desmineralizada | | \$ 14.256,00 | \$ 21.384,00 | \$ 21.384,00 | \$ 28.512,00 | \$ 28.512,00 |
| ácido sulfurico | | \$ 46.838,40 | \$ 70.257,60 | \$ 70.257,60 | \$ 93.676,80 | \$ 93.676,80 |
| Filtro whattman 1PS | | \$ 46.312,32 | \$ 69.468,48 | \$ 69.468,48 | \$ 92.624,64 | \$ 92.624,64 |
| Puntas 10 µL | | \$ 32.060,16 | \$ 48.090,24 | \$ 48.090,24 | \$ 64.120,32 | \$ 64.120,32 |
| Placas TLC Silica 60 | | \$ 183.252,48 | \$ 274.878,72 | \$ 274.878,72 | \$ 366.504,96 | \$ 366.504,96 |
| Tolueno | | \$ 41.621,76 | \$ 62.432,64 | \$ 62.432,64 | \$ 83.243,52 | \$ 83.243,52 |
| n-hexano | | \$ 107.568,00 | \$ 161.352,00 | \$ 161.352,00 | \$ 215.136,00 | \$ 215.136,00 |
| Costo variable total | | \$ 568.363,20 | \$ 852.544,80 | \$ 852.544,80 | \$ 1.136.726,40 | \$ 1.136.726,40 |
| Costo fijo | | | | | | |
| Camara fotografica | \$ 129.990,00 | | | | | |
| Costo Total | \$ 129.990,00 | \$ 568.363,20 | \$ 852.544,80 | \$ 852.544,80 | \$ 1.136.726,40 | \$ 1.136.726,40 |

Actualmente el costo de este análisis representa un costo fijo para FloMin, USD350 en USA y Chile, ya que, independiente del número de muestras que se analicen, el costo no varía, pero generalmente el número de muestras enviadas para análisis no aumenta de 8. Pero este costo está afecto a variaciones del dólar, generando un riesgo para la empresa, implica que las variaciones del tipo de cambio afectarán directamente a los costos de la empresa, un alza de este encarecerá los costos de dicho análisis. Anualmente el costo es de \$2.551.200 en ambas empresas. La tabla 8.7 describe los costos anuales de técnicas de GC-MS (cromatografía por gases) y RMN (resonancia magnética nuclear). Esto valores son iguales, ya que son datos proporcionados por la empresa SNF-FloMin.

Tabla 8.7: Costo anual de técnicas comparativas, GC-MS y RMN.

| Costo empresas externas | | |
|-------------------------|--------------|-----------------|
| GC-MS | USD 4.200,00 | \$ 2.551.200,00 |
| RMN | USD 4.200,00 | \$ 2.551.200,00 |

Bajo el método presentado en este estudio de tesis, los costos disminuyen considerablemente, a su vez, se disminuye el riesgo del tipo de cambio que poseen las otras alternativas mencionadas. La tabla 8.8 incluye costos variables y fijos de la técnica de cromatografía por capa fina con la incorporación del software “TLC analyser”.

Tabla 8.8: Costos técnica propuesta, TLC/software “TLC analyser”

| Costos TLC/Software | |
|---------------------|---------------|
| Costos Variables | \$ 568.363,20 |
| Costos Fijos | \$ 129.990,00 |
| Total Costos | \$ 698.353,20 |

Tabla 8.9: Costos totales de 2 técnicas comparativas con técnica propuesta.

| | Año 1 | Año 2 | Año 3 | Año 4 | Año 5 |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| TLC/Software | \$ 698.353,20 | \$ 852.544,80 | \$ 852.544,80 | \$ 1.136.726,40 | \$ 1.136.726,40 |
| GC-MS | \$ 2.551.200,00 | \$ 2.551.200,00 | \$ 2.551.200,00 | \$ 2.551.200,00 | \$ 2.551.200,00 |
| MRN | \$ 2.551.200,00 | \$ 2.551.200,00 | \$ 2.551.200,00 | \$ 2.551.200,00 | \$ 2.551.200,00 |

En la tabla 8.9 se realiza una comparación de costos de las tres técnicas proyectado a 5 años. Al año 2 y año 4, los aumentos en los costos se deben al aumento de las cantidades en las muestras, generando un aumento en los costos variables para FloMin, pero que se contrapone con una disminución en sus costos fijos.

Al hacer una comparación con respecto al costo unitario de la técnica propuesta en este estudio de tesis, con costos de \$2.551.200 al año, equivale a hacer 216 análisis al año, que corresponde a 18 análisis al mes. Teniendo una alta brecha de las muestras estimadas, dado las característica de la industria.

La técnica de TLC es una técnica usada para análisis cualitativo, puede determinar el número de componentes en una mezcla, verifica la identidad de las sustancias y monitorea el progreso de una reacción. La técnica de Cromatografía por capa fina es utilizada en muchos laboratorios.

Un análisis cuantitativo para determinar la identidad de sustancias junto a su pureza, utilizado actualmente, corresponde a la técnicas de GC-MS y RMN. Sin embargo, estas técnicas son muy costosas, con equipos automatizados con escáner de sustancias.

Este estudio muestra que si se combina la fotografía digital con TLC regular, se puede obtener una técnica muy cercana a una técnica cuantitativa a bajo costo.

Observación: En el presente análisis económico no se incluyen los ingresos, dado que el procedimiento mencionado no permite obtener más ingresos, es un proceso que permite disminuir los costos incurridos por la empresa, por ende mejora el margen.

9. Conclusiones

Las principales conclusiones para las experiencias de este estudio de acuerdo a los objetivos planteados se describen a continuación.

9.1. Parte 1: Estabilidad Química de los Reactivos de SX.

- El reactivo CPM 3406 correspondiente a aldoxima sin modificador fue aquel que presentó mayor degradación, indicando que a concentraciones de ácido sobre los 200 [g/L] a 46°C y a ataques de un fuerte oxidante como el permanganato, la aldoxima muestra mayor debilidad que el reactivo CPM 3206 correspondiente a cetoxima.
- Las experiencias a 46°C con electrolito de 300 [g/L] de ácido sulfúrico en el tiempo 153 horas, la carga máxima de la aldoxima al 10% v/v bajó de 5,561 a 5,197 [g/L] de cobre, con una degradación de 6,54%, la mayor degradación en ese tiempo en comparación a la solución de cetoxima al 10%v/v que tuvo una variación de 4,477 a 4,358 [g/L], con una degradación de 2,66%.
- A 46°C en un tiempo de 215 horas, la solución de aldoxima mostró ser menos inestable a cantidades altas de concentraciones de ácido, ya que a 300 [g/L] sufrió la mayor degradación, 15,12%. A 200 [g/L] de ácido la solución de cetoxima tuvo una leve mayor degradación, 4,85%, frente a la aldoxima que alcanzó 4,33% de degradación.
- En 215 horas con una temperatura del baño de 46°C, la solución de aldoxima a 200 [g/L] de acidez y la solución de cetoxima a 200[g/L] y a 300 [g/L], tuvieron un comportamiento similar de estabilidad, los valores no superan el 5% de porcentaje de degradación.
- La representación de concentración molar del extractante bajó considerablemente para la aldoxima con electrolito de 300 [g/L] de acidez, a 1,44 M de componente

activo en el tiempo 215 horas, así mismo, la solución de cetoxima tuvo la menor variación de molaridad del componente activo, a 1,3 M con solución electrolito de 200[g/L].

- Las experiencias con ácido las comprenden A, B, C y D, con fases orgánicas de aldoxima y cetoxima al 10%v/v. En condiciones de una alta temperatura, 46°C y alta acidez sulfúrica, 300 [g/L], no es recomendable para las soluciones orgánicas de aldoxima y cetoxima, ya que se sufre degradación por hidrólisis ácida, específicamente, las fases orgánicas de aldoxima presentan menor estabilidad ante estas condiciones.
- Las experiencias E y F a 25°C se concentró en el efecto que produce altas dosis de permanganato a las fases orgánicas, demostrando el gran poder oxidativo, degradando rápidamente las soluciones de aldoxima y cetoxima, 14,1 y 11,6%, respectivamente. A su vez, el electrolito con 3,3 [g/L] de fierro total, en contacto con las soluciones orgánicas, al aumentar el potencial la cantidad de ferroso disminuyó de 1,65 [g/L] a 0,0168 [g/L].
- Bastó tan solo 480 minutos para degradar considerablemente las especies con permanganato de potasio a 25°C, la carga máxima para la aldoxima bajó de 5,53 [g/L] a 4,75[g/L] a 10% v/v, al igual que la carga máxima de la cetoxima bajó de 4,57 [g/L] a 4,04 [g/L] a 10% v/v, en molaridad de las especies activas del extractante, de 1,74 [M] para la aldoxima a 1,5 [M] y de 1,44[M] a 1,27 [M] para la cetoxima.
- El potencial de Redox representó un papel importante en las experiencias con adición de permanganato, ya que al agregar permanganato los [mV] subieron rápidamente, y una forma de comprobar el alto potencial es midiendo la cantidad de ferroso y férrico, resultando en las soluciones de las experiencias E y F 3,2832 [g/L] de férrico, de un total de fierro de 3,3 [g/L].

- Una de las formas más eficientes para contrarrestar el poder oxidativo del permanganato, ocurre con la adición de ferroso a la solución, disminuyendo el potencial de la solución, es por esto que se produce un gran ascenso de potencial al principio de la experiencia, junto a un descenso repentino del potencial en la solución.
- Haciendo un global de ambas experiencias, de alta acidez y alta temperatura, y temperatura ambiente y adición de permanganato, la aldoxima fue quien presentó menor estabilidad en comparación a la fase orgánica de cetoxima. Se pudo determinar el efecto de la acidez en las soluciones y la presencia de manganeso al oxidarse. En ambos casos de condiciones, la molécula resultante al degradarse, es de aldehído para aldoxima y cetona para cetoxima.

9.2. Parte 2: Cuantificación de la Degradación en las fases orgánicas de Planta de SX de cobre a través de la Cromatografía por capa fina.

- Las fases orgánicas degradadas se pueden observar a través de Cromatografía por capa fina bajo luz ultravioleta, diferenciando el espectro de cetona en soluciones orgánicas de cetoxima y aldehído en soluciones de aldoxima.
- Al usar este método de TLC, se puede identificar si una muestra de planta de extracción por solventes con fase orgánica de Aldoxima, contiene cetoxima, ya que bajo luz Ultra violeta, los espectros degradados de cetona son fácilmente identificables en las Placas de sílice gel. La planta 5 por ejemplo, actualmente la fase orgánica es de aldoxima, pero en el historial de esta planta, anteriormente utilizaron en la fase orgánica, reactivos de aldoxima y cetoxima.

- La incorporación de un software asistido con fotografía digital a la técnica de Cromatografía por capa fina, facilitó la cuantificación de degradación en las fases orgánicas de Plantas de SX de cobre, ya que, a través de pixeles de R, G, B y K, se puede medir las concentraciones de los espectros en cuestión.
- El análisis de los espectros con diferentes concentraciones de especies degradadas a través de TLC y software “TLC analyser”, mostró el comportamiento de las alturas de los pixeles, donde las alturas de las curvas de G y K disminuyen a medida que la concentración del espectro degradado disminuye, llegando a encontrar relaciones polinómicas con coeficientes de distribución de 0,98. La relación existe para soluciones orgánicas de aldoxima y cetoxima.
- Las degradaciones de plantas de SX fueron calculadas con el método de TLC con un software de aplicación, resultando porcentajes bastante aceptables en comparación a las degradaciones obtenidas por el método de Resonancia Magnética Nuclear.
- El método propuesto en este estudio, acerca un poco más al método de TLC a ser considerado un análisis cuantitativo, esto logrado con la incorporación del software de “TLC analyser” y la fotografía digital.
- Al comparar los costos totales de la técnica de Cromatografía por capa fina utilizando el software “TLC analyser” con otras técnicas para identificar componentes en mezclas, Cromatografía por gases y Resonancia Magnética, el costo total de la técnica de este estudio de tesis resultó ser hasta un 72% más económico, para el primer año, de 67% para el segundo y tercer año y de 45% para el cuarto y quinto año, con una proyección de 5 años, con análisis de 4 muestras por mes para el año uno, de 6 muestras por mes para el segundo y tercer año y de 8 muestras por mes para los dos últimos años.

BIBLIOGRAFÍA

1. Esteban M. Domic M., 2001, *Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones*, Capítulo 14: Extracción por Solventes-SX.
2. Cognis, *Operación de Plantas de Extracción Por Solventes para Cobre*, mining chemicals technology.
3. P.A. Riveros, D.G. Dixon, D.B. Dreisinger, J.H. Menacho, 2003, *Hidrometallurgy of Copper, Book 2: Modeling, Impurity Control and Solvent Extraction*, Capítulo Solvent Extraction: *Oxime Degradation Chemistry in Copper Solvent Extraction Plants*-C. Hurtado-Guzmán, J.M. Menacho.
4. Sitio Web de SNF-FloMin, <http://www.flomin.com/es/SNF.nsf>.
5. Sergio A. Valladares, 2008, *Estudio de la Estabilidad Química de los Reactivos de Extracción por Solventes de cobre del tipo Hidroxioximas en Presencia y Ausencia de Modificador de Fase*.
6. Cytec, *Manual de Productos Químicos para Minería*, Capítulo 10: Extracción de cobre por Solventes con Extractantes de Hidroxioxima.
7. Cognis, MCT Redbook, *Reactivos de Extracción por Solvente y sus Aplicaciones*, páginas 7-14.
8. F. J. Alguacil, 1998, *Los agentes de extracción del cobre. Asociaciones en la fase orgánica*, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CSIC), España-Madrid.

9. Claudia Verenice Orantes, 2009, Tesis: *Síntesis de oximas aromáticas p-sustituidas*, Universidad Veracruzana.
10. Silvia Contreras, 2004, *Reacciones Químicas*, VI Escuela Venezolana, pags. 64-66,79.
11. Gabriel Zárate, *Manganese in SX-EW Plants*, Anglo American, Chile.
12. Graeme Miller, *Recent Experience With Manganese and its Effects on Copper SX-EW Operations*, Miller Metallurgical Services, Australia.
13. Sitio Web de Museo Nacional de Ciencias Naturales, España,
<http://www.mncn.csic.es/index.jsp?seccion=1325&id=2011071211330001&activo=12#>.
http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio//es_ES//investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf.
http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio//es_ES//investigacion/cromatografia/cromatografia_liquida_de_alta_eficacia.pdf.
http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio//es_ES//investigacion/cromatografia/espectrometria_de_masas.pdf.
14. Sitio Web Universidad de Barcelona, 2013,
http://www.ub.edu/oblq/oblq%20castellano/cromatografia_tipus.html.
15. Departamento de Química Física, Universidad de Valencia, 2012, *Resonancia Magnética Nuclear*.
16. Amber Victoria Irish Hess, *Digitally Enhanced Thin Layer Chromatography: An Inexpensive, New Technique for Qualitative and Quantitative Analysis*, Massachusetts Institute of Technology, Simmons Hall, Cambridge, 2007.

17. L.C. Stone, T. N. Anderson, J.C. Parr, and D. D. Mercalf, 1982, *Reversed-Phase Liquid Chromatography for Determination of β -Hydroxy Oximes and Related Compounds from Copper Solvent Extraction*, Kennecott Minerals Company, Process Technology, Salt Lake City, Utah.
18. Argune Ocio, Begoña Menoyo and Maria Elizalde, 2009, *Quantification of 5-alkylsalicylaldehyde in several industrial reagents by gas chromatography-mass spectrometry*, España.
19. Sitio Web Science Buddies, 2002, http://www.sciencebuddies.org/science-research-papers/tlc_analyzer.shtml.
20. Sitio Web Xylem inc, 20015, http://www.wtw.de/fileadmin/upload//Kataloge/Labor/ES/Lab_046_047_Redox_329-kb_ES-pdf.pdf.
21. Raymond Chang, Williams College, *Química*, Séptima edición, Capítulo 19: *Electroquímica*, 2002.
22. Documento Sitio Web ExxonMobil, ficha de seguridad Escaid 110: http://www.gafor.com.br/upload/gafor/pt/gafor_distribuidora/brasil/exxonmobil/Ficha%20de%20Seguranca%20Escaid%20110.pdf.
23. Sitio Web Solquim, ficha de seguridad tolueno, <http://www.solquim.com/pdf/tolueno.pdf>.
24. Ficha de seguridad Hexano, Sitio Web, <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/13hexano.pdf>.

25. Sitio Web Corporación Química Venezolana, ficha técnica ácido fosfórico,
<http://www.gorgas.gob.pa/wp-content/uploads/2013/12/MSDS-C-ACIDO-FOSFORICO-7664-38-2.pdf>.

26. Sitio Web Cosmos, ficha técnica Difenilamina sulfonato de bario,
<http://www.cosmos.com.mx/wiki/dp7c/difenilamina-sulfonato-de-bario>.

ANEXOS A: Reactivos y Soluciones

Reactivos

| Nombre Reactivo | Fórmula Molecular | Pureza | Peso Molecular [g/mol] |
|---|----------------------------|--------|---------------------------|
| CPMTM 3406 2-hidroxi-5 nonilsalicilaldoxima | $C_{16}H_{25}NO_2$ | 80-85 | 263,37 |
| CPMTM 3206 2-hidroxi-5 nonil acetofenonaoxima | $C_{16}H_{27}NO_2$ | 80-85 | 277,41 |
| Ácido Sulfúrico | H_2SO_4 | 96% | 98,079 |
| Sulfato de Cobre Pentahidratado | $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 100% | 249,68 |
| Escaid 110¹⁶ | Mezcla de hidrocarburos | 100% | 175 |
| Tolueno¹⁸ | C_7H_8 | 99% | 92,14 |
| n-hexano¹⁷ | C_6H_{14} | 99% | 86,17 |

| | | | |
|--|----------------------------|------|---------|
| | | | |
| Sulfato de hierro heptahidratado | $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 100% | 482,19 |
| Ácido Fosfórico¹⁹ | H_3PO_4 | 85% | 98 |
| Difenilaminosulfonato de Bario²⁰ | $Ba(SO_3C_6H_4NHC_6H_5)_2$ | - | 633,9 |
| Dicromato de Potasio | $K_2Cr_2O_7$ | 99% | 294,185 |

Preparación de Soluciones

- **Experiencia Estabilidad Química de los Reactivos de Extracción por Solventes**

Solución 10% v/v de CPMTM 3406: En matraz de aforo de 100 ml tomar 100 ml de reactivo y llevar matraz de aforo de 1000 ml y aforar con Escaid 110.

Solución 10% v/v de CPMTM 3206: En matraz de aforo de 100 ml tomar 100 ml de reactivo y llevar matraz de aforo de 1000 ml y aforar con Escaid 110.

Para el cálculo de las siguientes soluciones se utilizó lo siguiente:

Para un litro de solución de electrolito, se necesita 35 gramos de cobre con un Peso Molecular de 63,54 [g/mol]. El reactivo utilizado para preparar la solución corresponde a Sulfato de cobre Pentahidratado con un Peso Molecular de 249,68 [g/mol], entonces:

$$\text{Peso Reactivo} = \frac{35 [g] \cdot 249,68 \left[\frac{g}{mol}\right]}{63,54 \left[\frac{g}{mol}\right]} = 137,53 [g]$$

Para el cálculo de concentración de ácido en 1 litro de solución, tan sólo bastó calcular 200 [g] de ácido al 100% de pureza.

$$\text{Peso ácido al 96\%} = \frac{100 \cdot 200 [g]}{96} = 208,33 [g] \text{ de ácido sulfúrico}$$

Es muy importante el orden en el cual se mezcla el ácido con el agua, ya que primero se debe tener agua desmineralizada en el matraz, después agregar el ácido con mucho cuidado y aforar, ya que ésta es una reacción muy exotérmica y puede causar lesiones graves de quemaduras.

Electrolito Sintético 35[g/L] de Cobre y 200 [g/L] de ácido, E1: Para un litro de solución, pesar 137,53 g de Sulfato de cobre Pentahidratado y solubilizarlo con agua desmineralizada. Pesar 208,3 g de Ácido Sulfúrico al 96% de pureza con vaso precipitado que estime conveniente. Una vez preparada solución de sulfato de cobre adicionar ácido con mucho cuidado. Dejar enfriar y aforar a 1000 ml.

Electrolito Sintético 35[g/L] de Cobre y 300 [g/L] de ácido, E2: Para un litro de solución, pesar 137,53 [g/L] de Sulfato de cobre Pentahidratado y solubilizarlo con agua desmineralizada. Pesar 312,5 g de Ácido Sulfúrico al 96% de pureza con vaso precipitado

que estime conveniente. Una vez preparada solución de sulfato de cobre adicionar ácido con mucho cuidado. Dejar enfriar y aforar a 1000 ml.

Solución Patrón de hierro 10 [g/L] FeT: Pesar 21,58 de $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ y disolver en agua desmineralizada. Pesar 12,45 g de Sulfato de hierro heptahidratado y disolver en solución anterior. Es necesario agregar calor para lograr una mejor homogenización. Aforar a 500 ml

Electrolito Sintético 35[g/L] de Cobre, 160 [g/L] de ácido, 3,3 [g/L] FeT E3: Para un litro de solución, pesar 137,53 [g/L] de Sulfato de cobre Pentahidratado y solubilizarlo con agua desmineralizada. Pesar 166,67 g de Ácido Sulfúrico al 96% de pureza con vaso precipitado que estime conveniente. Una vez preparada solución de sulfato de cobre adicionar ácido con mucho cuidado. Dejar enfriar y aforar a 1000 ml.

Para agregar Hierro, se tomó 50 ml de solución patrón de hierro a 10 [g/L], quedando a 3,3 [g/L] de FeT.

$$FeT \left[\frac{g}{L} \right] = \frac{FeT \text{ solución Patrón} \cdot 0,05ml}{\text{volumen solución (0,15 L)}}$$

Permanganato de Potasio 1 N: Preparar la solución Titrisol de Permanganato de Potasio 0,1N en un matraz aforado de 100 ml con agua desmineralizada.

Carga Máxima

Solución PLS Sintético: Pesar 196, 5 g de Sulfato de Cobre Pentahidratado y aforar con agua desmineralizada a 5 litros de solución.

Análisis de Ferroso en Soluciones Acuosas

Solución Simmerman: En un matraz Erlenmeyer mezclar en una razón 1:1 v/v ácido fosfórico y ácido sulfúrico y agitar.

Indicador Difenilaminosulfonato de Bario al 1%: Disolver 0,1 g de sal de Difenilaminosulfonato de Bario en 100 ml de ácido sulfúrico.

Dicromato de Potasio 0,1 N: Preparar la solución Titrisol de Dicromato de Potasio 1N en un matraz aforado de 1000 ml con agua desmineralizada.

Dicromato de Potasio 0,01 N: Desde la solución Titrisol de Dicromato de Potasio de 0,1 N, tomar 100 ml y verter a un matraz aforado de 1000 ml. Aforar con agua desmineralizada.

Soluciones para TLC

Solución para Stripping: Pesar 208,3 g de ácido sulfúrico al 96% de pureza, verter ácido cuidadosamente a agua desmineralizada y dejar enfriar. Aforar a 1000 ml con agua desmineralizada.

ANEXOS B: Fotografías de Placas de TLC

Fotografías de Placas de TLC de Reactivo hidroxioxima del tipo aldoxima a diferentes diluciones en base a 0,07142 M.

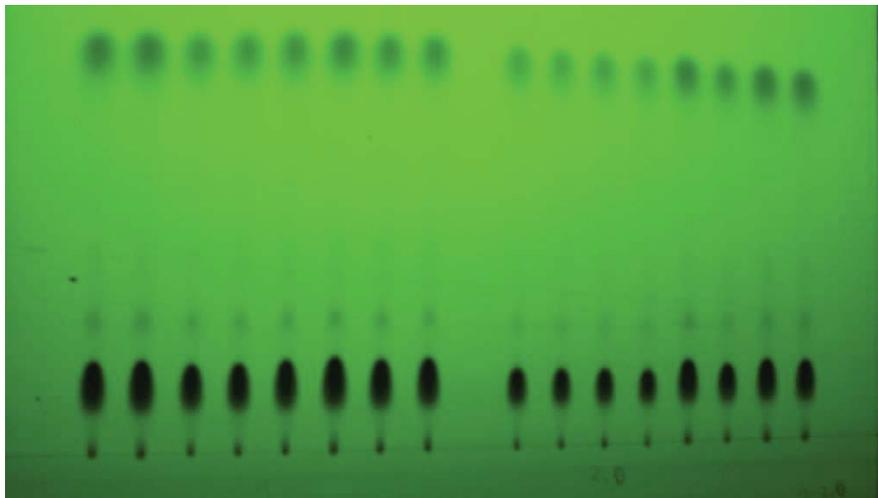


Figura B1: Dilución 1 y 2 de Reactivo 2-hidro-5-nonilsalicilaldoxima en Escaid 110 bajo luz UV.

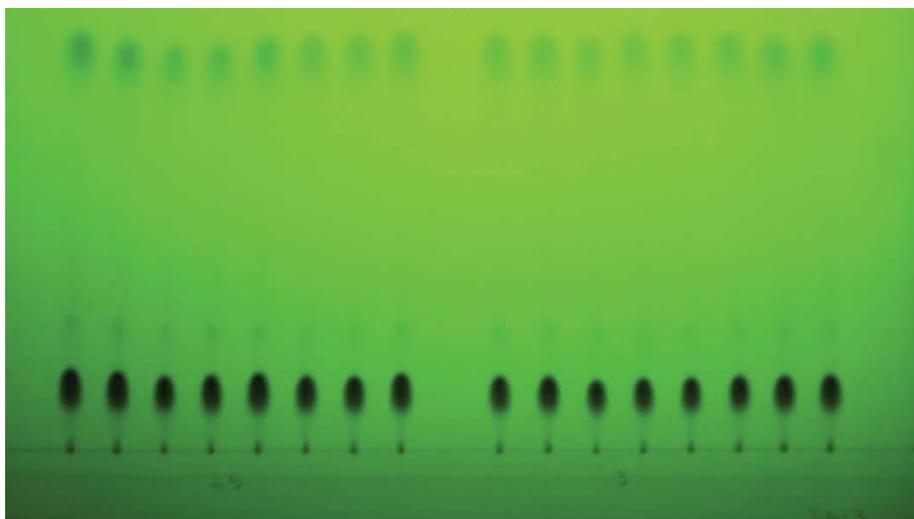


Figura B2: Dilución 2,5 y 3 de Reactivo 2-hidro-5-nonilsalicilaldoxima en Escaid 110 bajo luz UV.

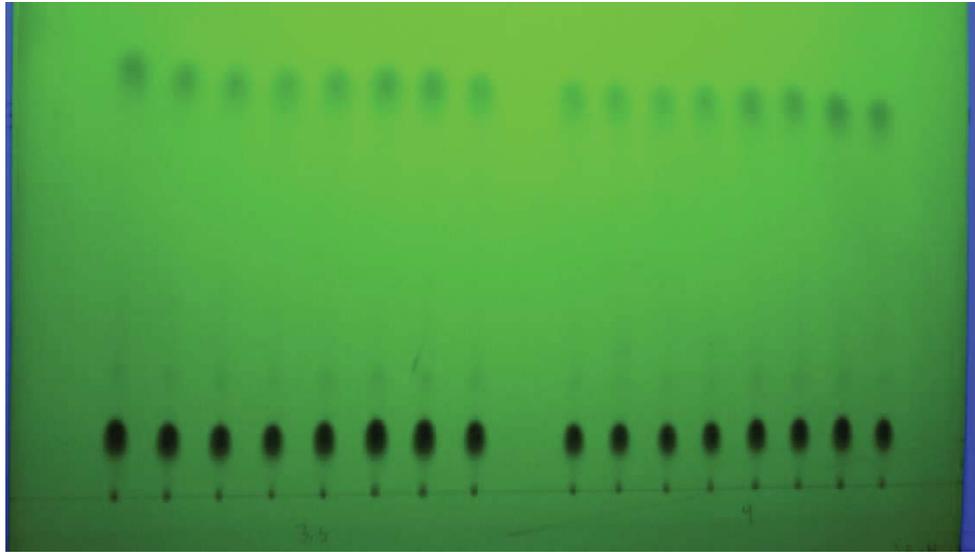


Figura B3: Dilución 3,5 y 4 de Reactivo 2-hidro-5-nonylsalicilaldoxima en Escaid 110 bajo luz UV.

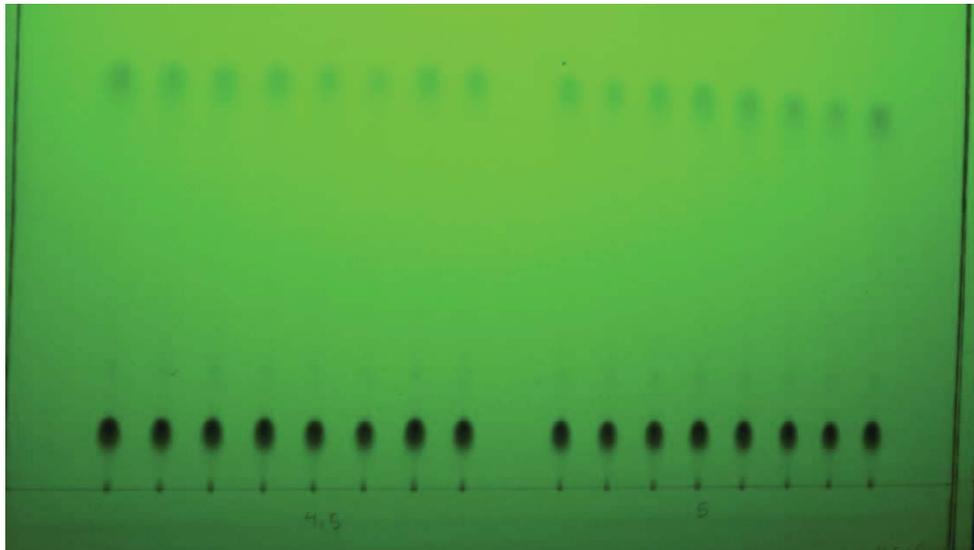


Figura B4: Dilución 4,5 y 5 de Reactivo 2-hidro-5-nonylsalicilaldoxima en Escaid 110 bajo luz UV.

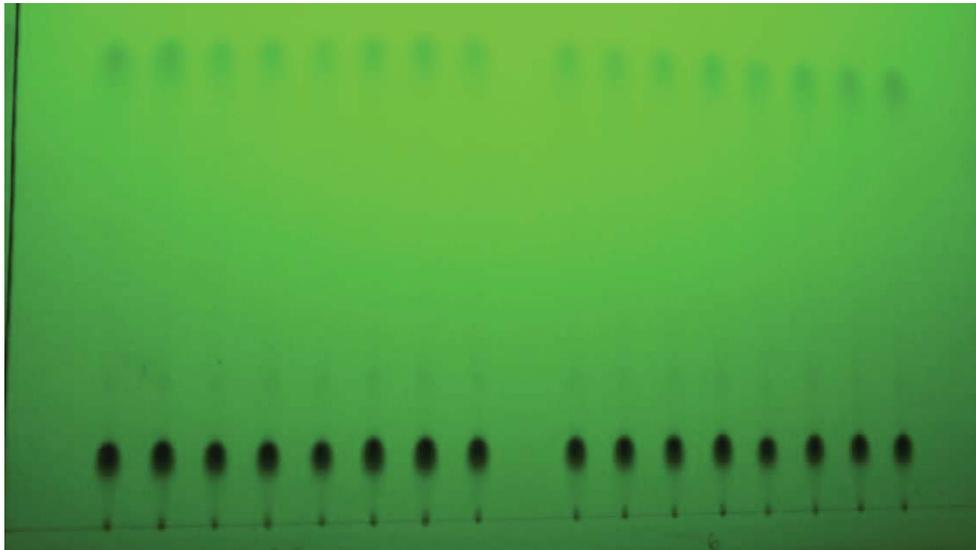


Figura B5: Dilución 5,5 y 6 de Reactivo 2-hidro-5-nonilsalicilaldoxima en Escaid 110 bajo luz UV.

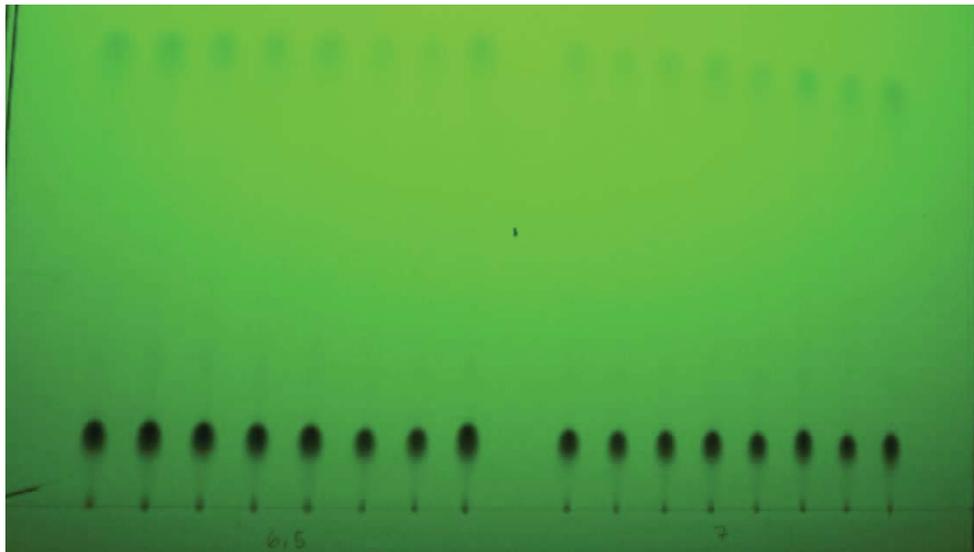


Figura B6: Dilución 6,5 y 7 de Reactivo 2-hidro-5-nonilsalicilaldoxima en Escaid 110 bajo luz UV.

Fotografías de Placas de TLC de Reactivo hidroxioxima del tipo cetoxima a diferentes diluciones en base a 0,0497 M.

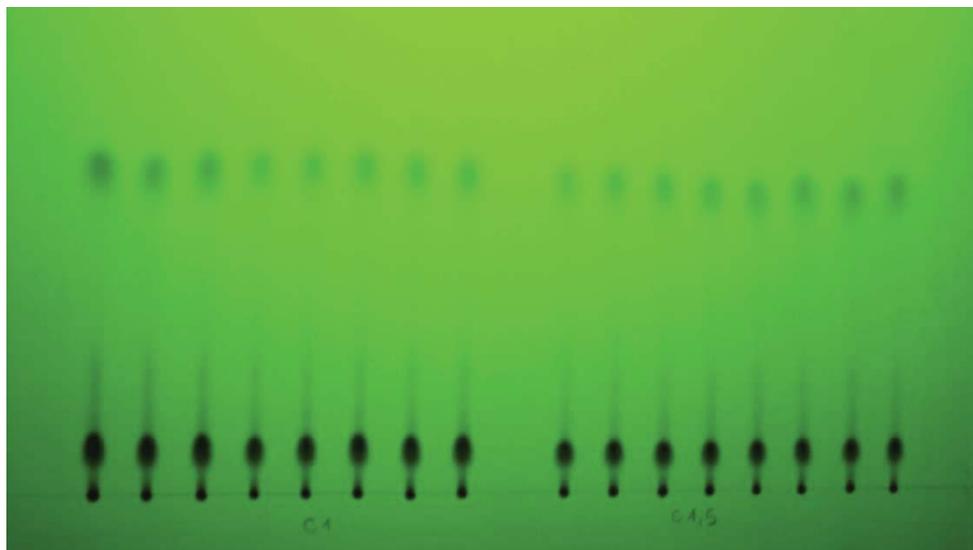


Figura B7: Dilución 1 y 1,5 de Reactivo 2-hidro-5-nonilacetofenonaoxima en Escaid 110 bajo luz UV.

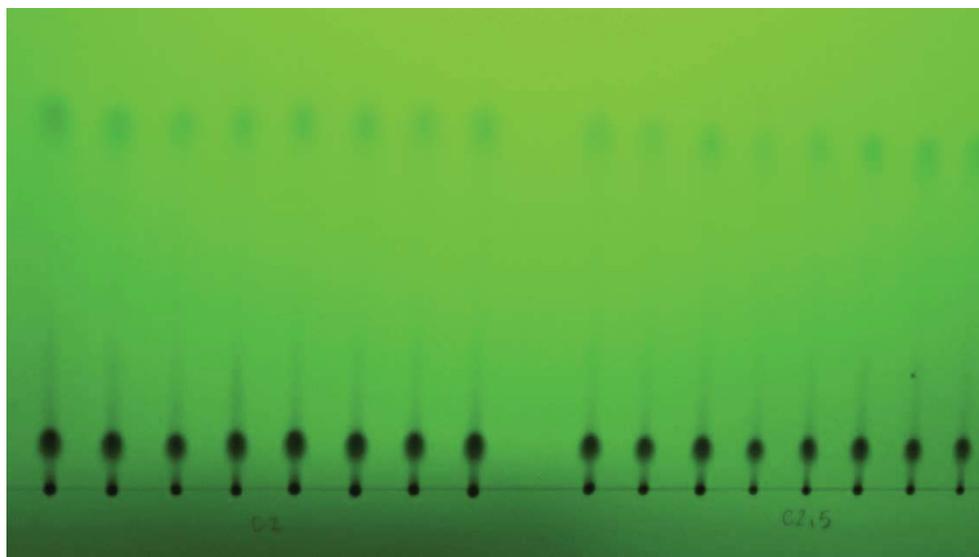


Figura B8: Dilución 2 y 2,5 de Reactivo 2-hidro-5-nonilacetofenonaoxima en Escaid 110 bajo luz UV.

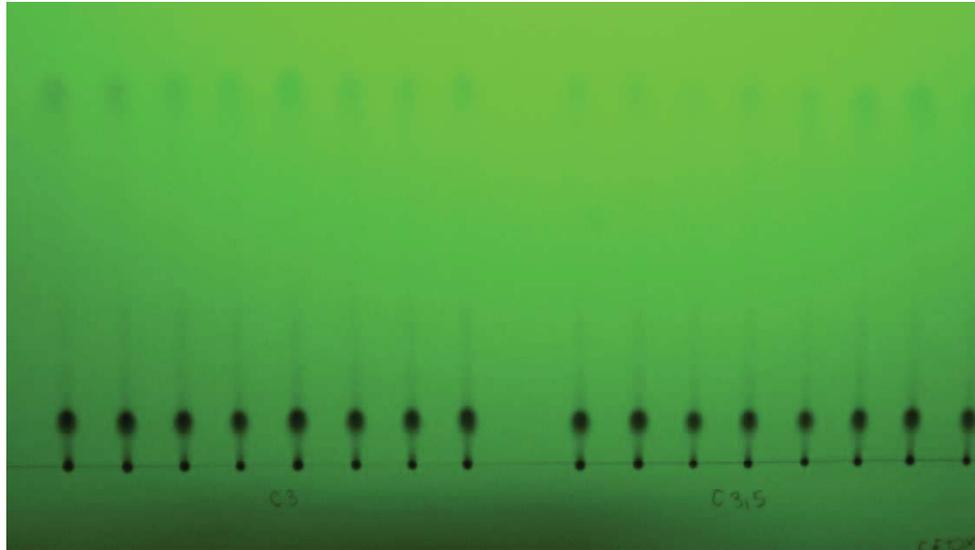


Figura B9: Dilución 3 y 3,5 de Reactivo 2-hidro-5-nonilacetofenonaoxima en Escaid 110 bajo luz UV.

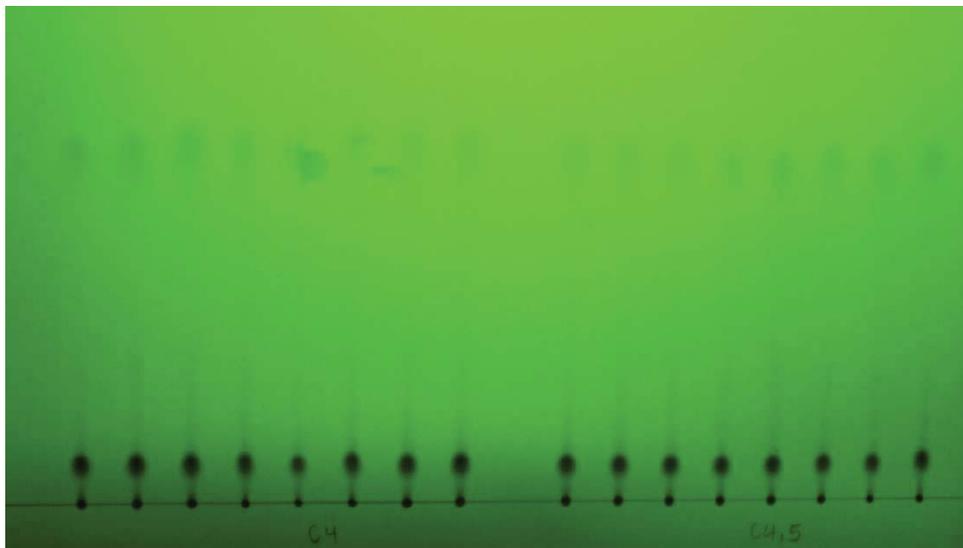


Figura B10: Dilución 4 y 4,5 de Reactivo 2-hidro-5-nonilacetofenonaoxima en Escaid 110 bajo luz UV.

Fotografías de Placas de TLC de Plantas de SX de cobre.

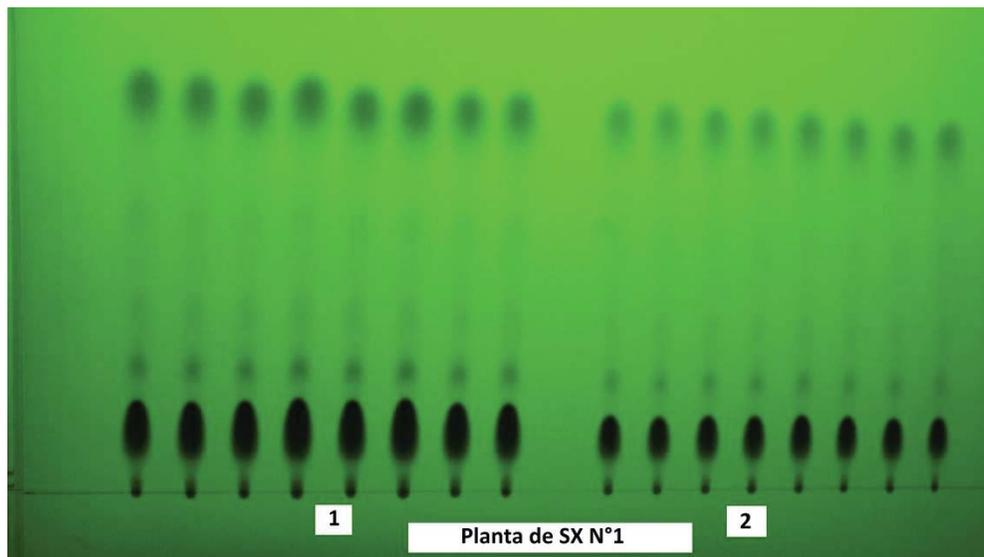


Figura B11: Dilución 1 y 2 de fase orgánica de Extractante del tipo Aldoxima de Planta de SX N°1.

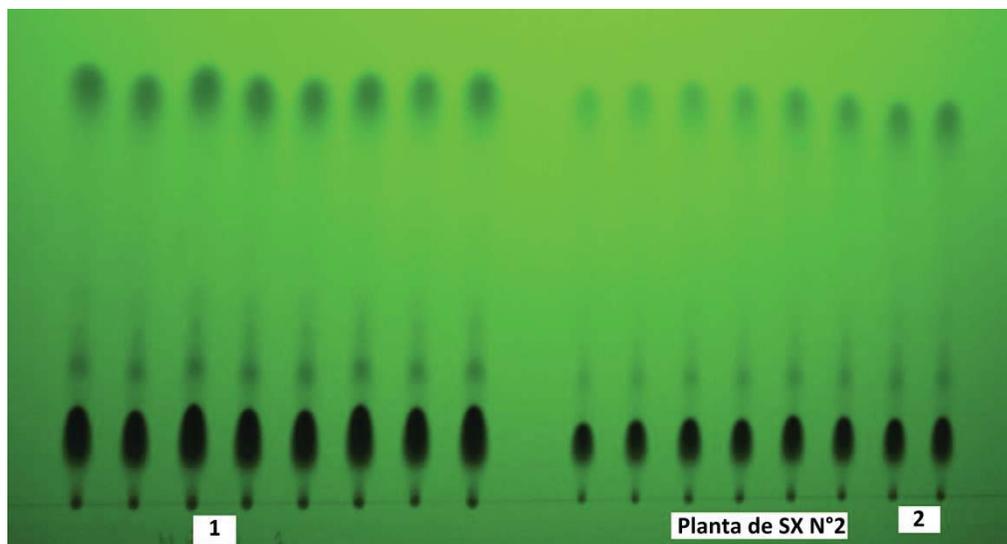


Figura B12: Dilución 1 y 2 de fase orgánica de Extractante del tipo Aldoxima de Planta de SX N°2.

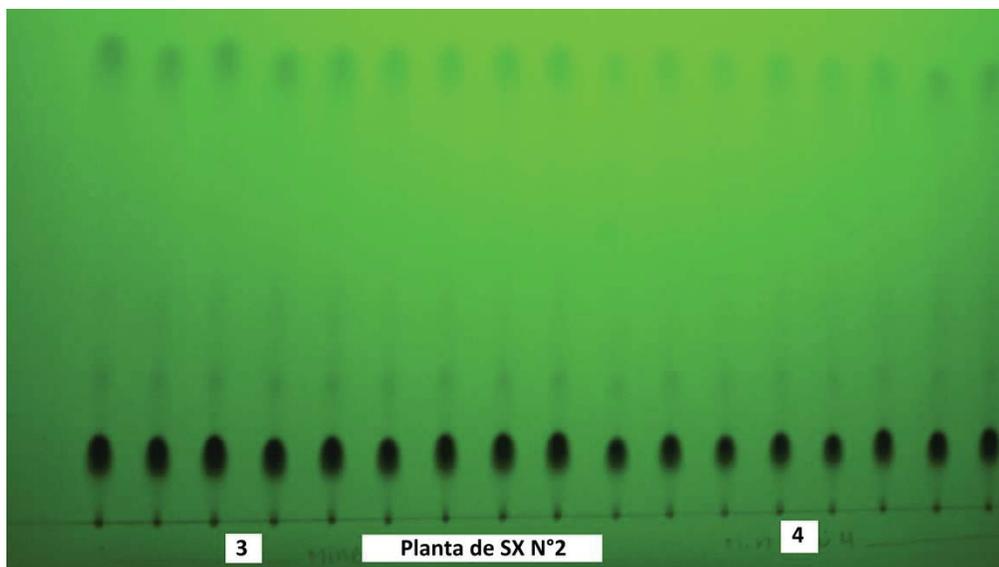


Figura B13: Dilución 3 y 4 de fase orgánica de Extractante del tipo Aldoxima de Planta de SX N°2.

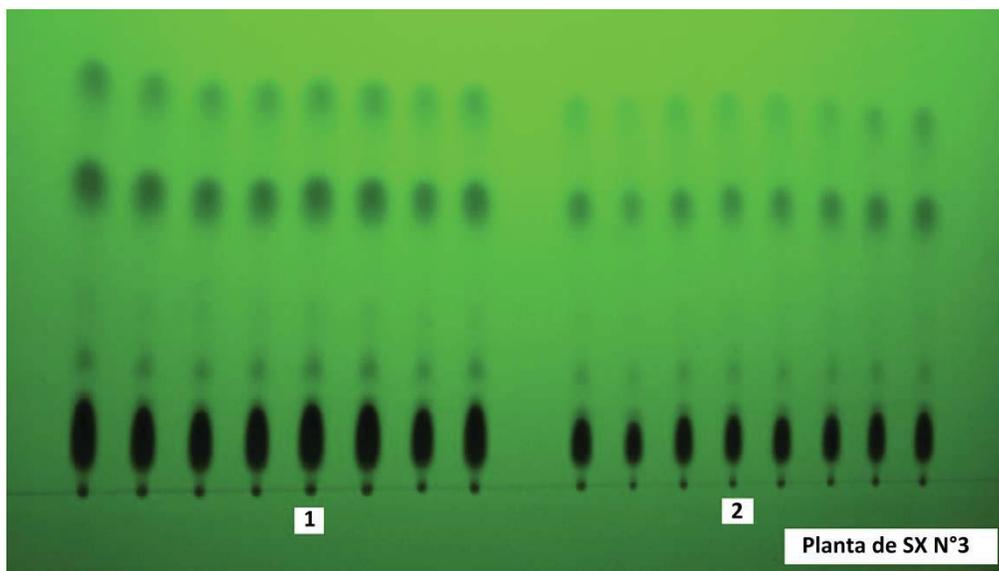


Figura B14: Dilución 1 y 2 de fase orgánica de Extractante del tipo mezcla de aldoxima y cetoxima de Planta de SX N°3.

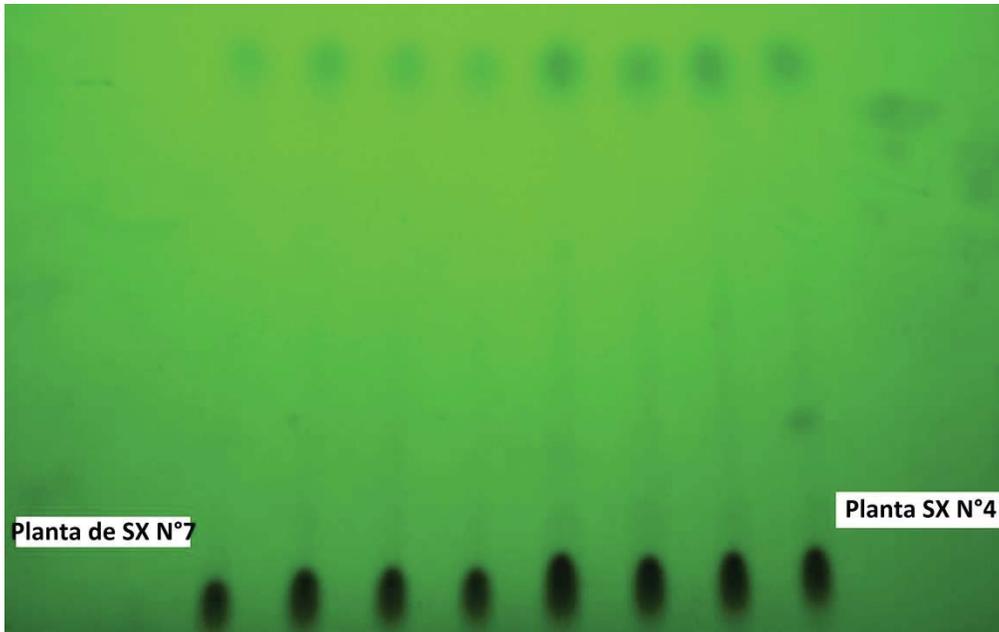


Figura B15: Dilución 4 de fases orgánicas de Extractante del tipo aldoxima de Planta de SX N°7 y N°4.

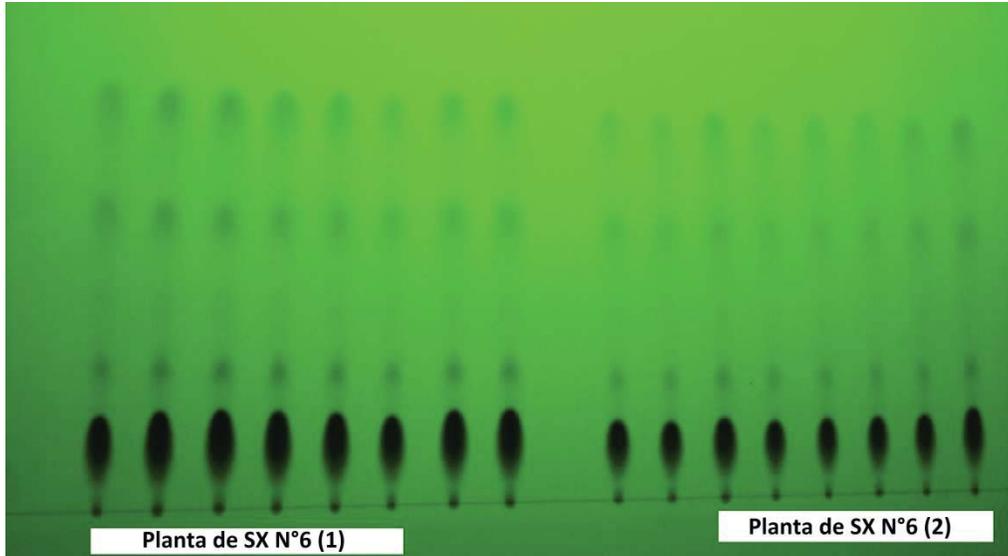


Figura B16: Dilución 1 y 2 de fase orgánica de Extractante del tipo mezcla aldoxima y cetoxima de Planta de SX N°6.

Fotografías de Placas de TLC de Pruebas de Polaridad de fase móvil.

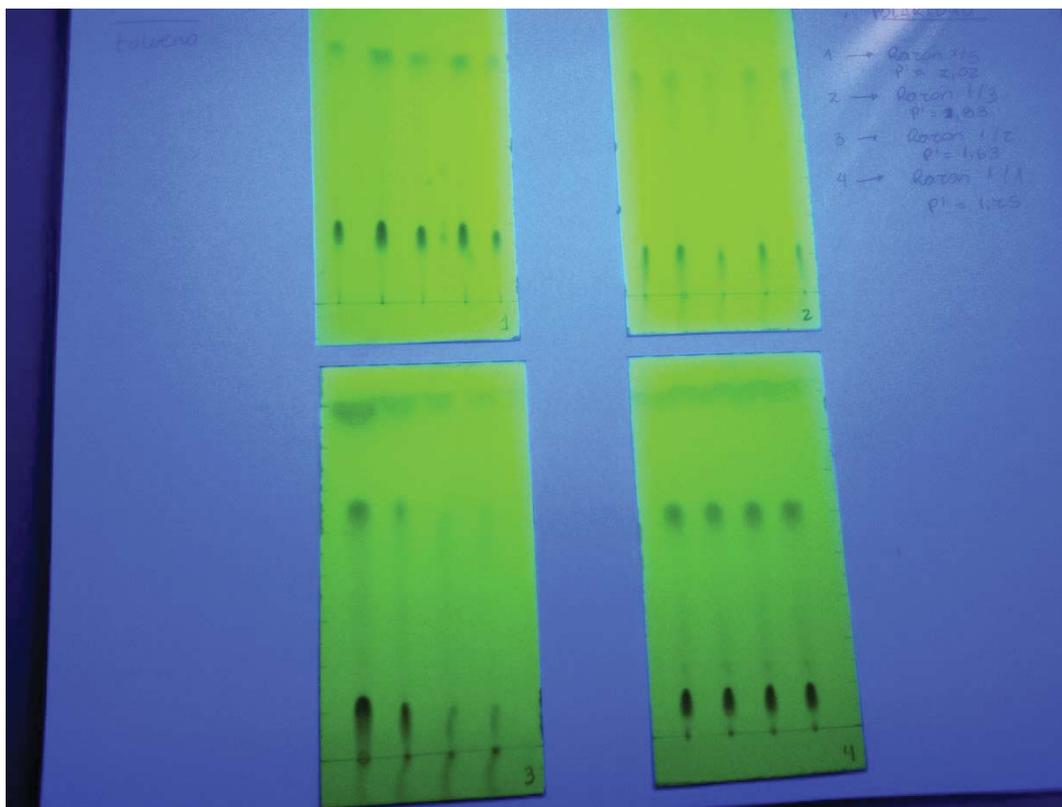


Figura B17: Placas de Polaridad de n-hexano y tolueno, Polaridades 2,02; 1,83; 1,63; 1,25, orden de Placa n°1 a Placa n°4.

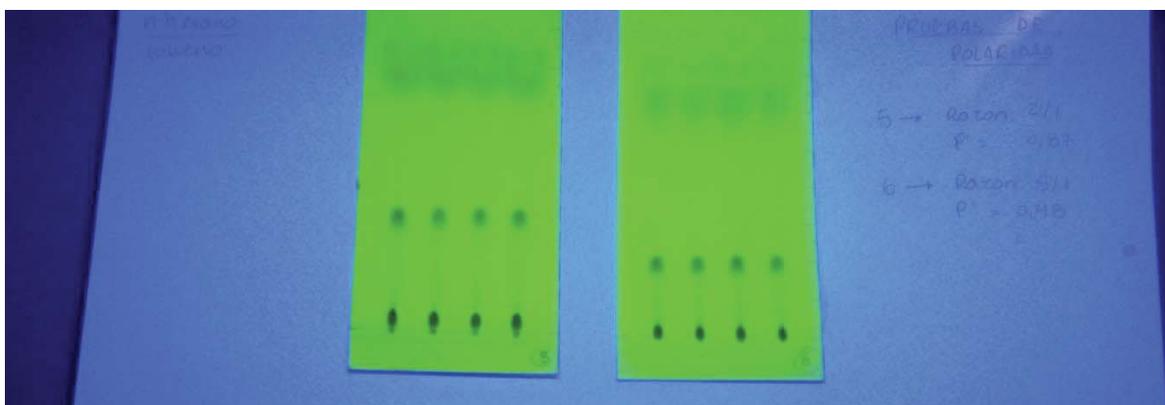


Figura B18: Placas de Polaridad de n-hexano y tolueno, Polaridades 0,87; 0,48, orden izquierda a derecha de Placa n°5 y Placa n°6.

ANEXOS C: Análisis por TLC analyser de Fotografías de Placas de TLC.

Análisis por TLC analyser de Fotografías de placas de TLC de Reactivo extractante aldoxima para la construcción de ecuaciones de datos RGB y K a partir de una solución de 0,07142 M.

El análisis realizado a todas las diluciones se enfocó en los cuatro espectros del centro de la placa de cada muestra, condición que surgió al revisar las fotografías y notar menor luminosidad en los extremos de las Placas de TLC alterando los datos de RGB y K. A continuación se realiza un ejemplo por cada dilución con respectiva tabla resumen y promedios de datos.

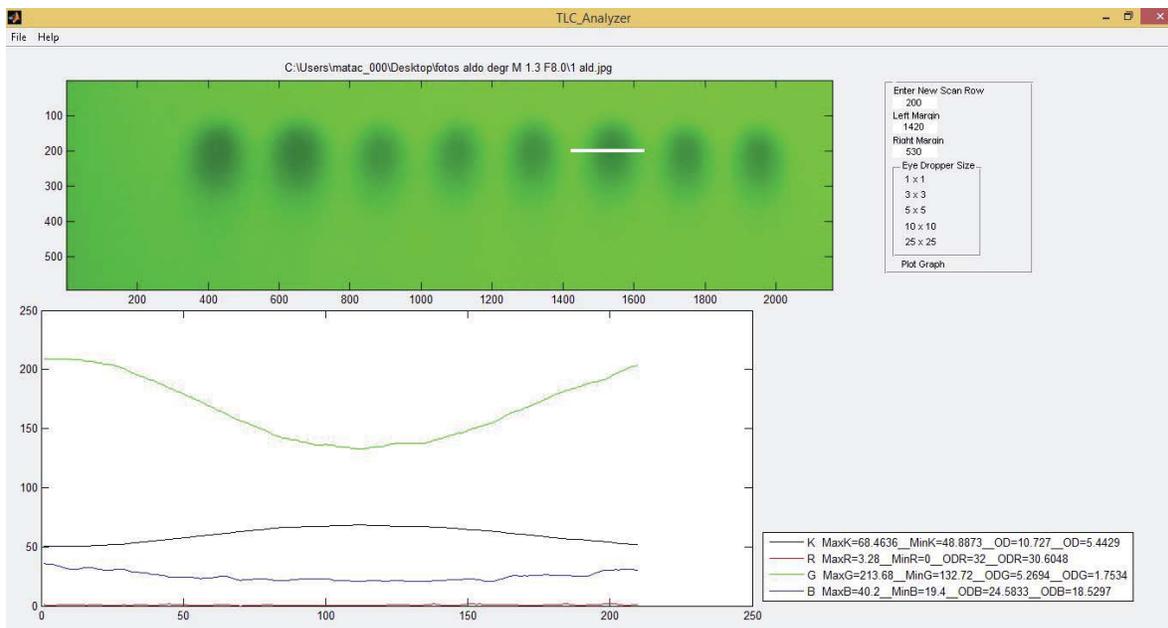


Figura C1: Análisis por TLC analyser al espectro 6; dilución 1=concentración 0,07142 M.

Tabla C1: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 1.

| [0,07142 M] | R | | | | G | | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|-----------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| Máximo | 2,6 | 3,28 | 2,28 | 2,44 | 2,65 | 209,12 | 213,68 | 203,88 | 222,36 | 212,26 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0,04 | 0,01 | 141,08 | 132,72 | 140,76 | 140,28 | 138,71 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 31,9826 | 31,99565 | 4,7035 | 5,2694 | 4,724 | 4,7549 | 4,86295 |
| Mínima D.O. | 30,889 | 30,6048 | 31,0236 | 30,9562 | 30,8684 | 1,8656 | 1,7534 | 2,0033 | 1,5583 | 1,79515 |
| | B | | | | K | | | | | |
| Máximo | 35,2 | 40,2 | 33,84 | 44,44 | 38,42 | 66,5224 | 68,4636 | 66,7291 | 66,6802 | 67,098825 |
| Mínimo | 19,64 | 19,4 | 17,12 | 18,68 | 18,71 | 50,1377 | 48,8873 | 51,6349 | 46,7425 | 49,3506 |
| Máxima D.O. | 24,5033 | 24,5833 | 25,357 | 24,8251 | 24,817175 | 10,0291 | 10,727 | 10,1012 | 10,0841 | 10,23535 |
| Mínima D.O. | 19,8326 | 18,5297 | 20,2026 | 17,492 | 19,014225 | 5,6839 | 5,4429 | 5,9866 | 5,0529 | 5,541575 |

Dilución 1,5 Aldehído:

La siguiente imagen corresponde al análisis a la dilución 1,5 de la solución de 0,07142 M de degradación, es decir 0,04760 M.

Se realizaron 15 spots en el sembrado de esta solución, un caso especial porque se abarcó toda una placa para la solución, pero como en el caso anterior se realizó un análisis a sólo los espectros con mayor luminosidad, en este caso el centro de la placa, a partir del espectro 6.

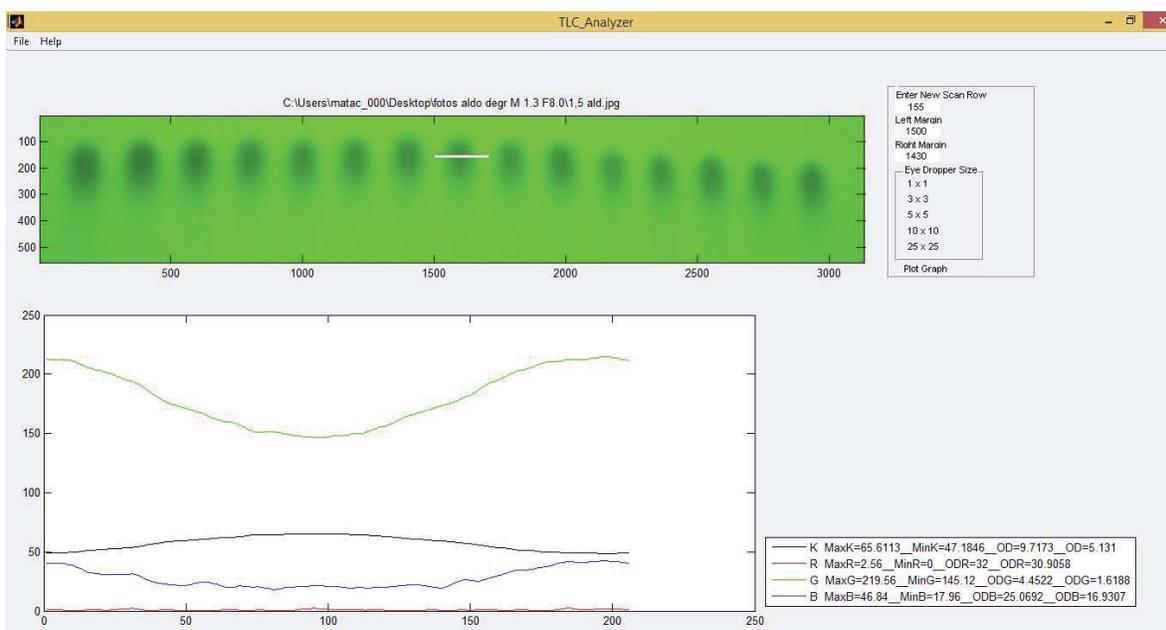


Figura C2: Análisis por TLC analyser al espectro 8; dilución 1,5=concentración 0,04760 M.

Tabla C2: Datos de RGBK de TLC analyser de 6 espectros de dilución 1,5.

| [0,04760 M] | R | | | | | | G | | | | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------|
| Máximo | 2,08 | 2,4 | 2,64 | 2,16 | 2,56 | 2,68 | 2,42 | 209,88 | 211,84 | 213,6 | 217,48 | 219,56 | 218,56 | 215,153333 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 138,96 | 141,88 | 141,72 | 151,36 | 145,12 | 147,52 | 144,426667 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 4,841 | 4,6526 | 4,6627 | 4,0902 | 4,4522 | 4,3093 | 4,50133333 |
| Mínima D.O. | 31,108 | 30,973 | 30,8722 | 31,0742 | 30,9058 | 30,8554 | 30,9647667 | 1,8464 | 1,7979 | 1,7554 | 1,6972 | 1,6188 | 1,6409 | 1,7261 |
| | B | | | | | | K | | | | | | | |
| Máximo | 40,72 | 40,72 | 40,72 | 46,32 | 46,84 | 49,12 | 44,0733333 | 67,1412 | 66,4215 | 66,4458 | 64,1369 | 65,6113 | 65,0111 | 65,7946333 |
| Mínimo | 17,8 | 16,72 | 17,84 | 18,08 | 17,96 | 18,44 | 17,8066667 | 49,7716 | 49,2831 | 48,9244 | 47,7225 | 47,1846 | 47,3505 | 48,3727833 |
| Máxima D.O. | 25,1238 | 25,4953 | 25,1101 | 25,0283 | 25,0692 | 24,9062 | 25,12215 | 10,2465 | 9,9941 | 10,0025 | 9,2333 | 9,7173 | 9,5173 | 9,78516667 |
| Mínima D.O. | 18,3992 | 18,3992 | 18,3992 | 17,0508 | 16,9307 | 16,4141 | 17,5988667 | 5,6123 | 5,518 | 5,4499 | 5,2281 | 5,131 | 5,1605 | 5,34996667 |

Dilución 2 Aldehído:

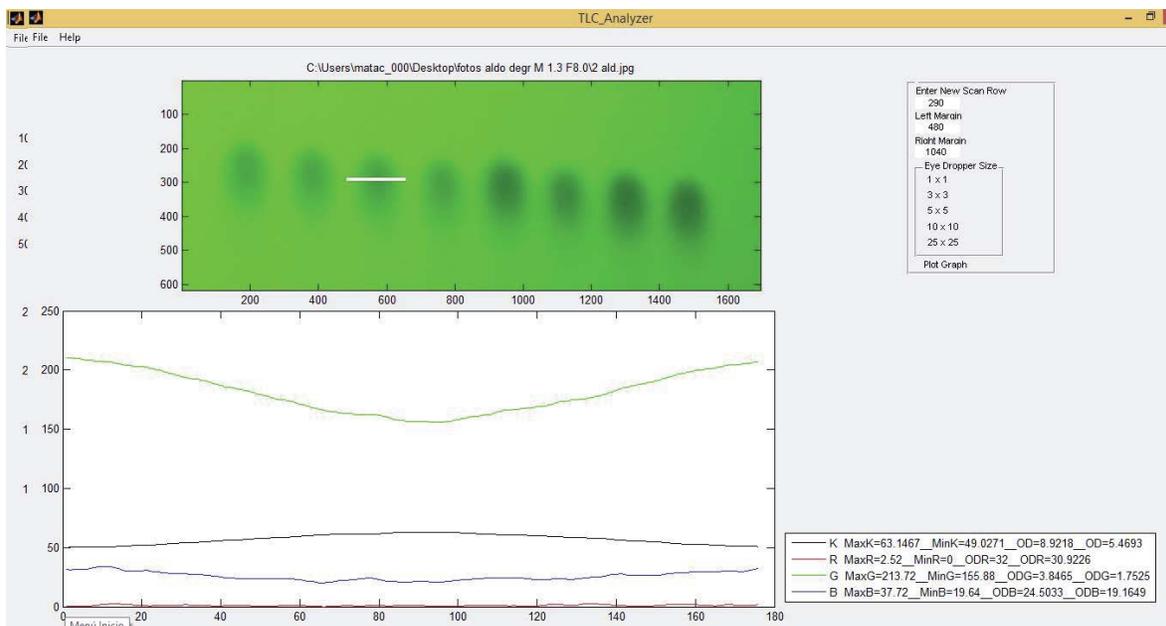


Figura C3: Análisis por TLC analyser al espectro 3; dilución 2=concentración 0,03571 M.

Tabla C3: Datos de RGBK de TLC analyser de 4espectros de dilución 2.

| [0,03571 M] | R | | | | | G | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------|
| Máximo | 2,4 | 2,52 | 2,52 | 2,64 | 2,52 | 215,36 | 213,88 | 213,72 | 210,36 | 213,33 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 163,44 | 163,56 | 155,88 | 155,8 | 159,67 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 3,4709 | 3,4652 | 3,8465 | 3,8506 | 3,6583 |
| Mínima D.O. | 30,973 | 30,9226 | 30,9226 | 30,8722 | 30,9226 | 1,7139 | 1,7487 | 1,7525 | 1,8344 | 1,762375 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 37,96 | 37,88 | 37,72 | 36,64 | 37,55 | 61,3885 | 61,2694 | 63,1467 | 63,1504 | 62,23875 |
| Mínimo | 20,08 | 20,24 | 19,64 | 19,2 | 19,79 | 48,7457 | 48,9691 | 49,0271 | 50,0113 | 49,1883 |
| Máxima D.O. | 24,3572 | 24,3043 | 24,5033 | 24,6502 | 24,45375 | 8,3944 | 8,3598 | 8,9218 | 8,923 | 8,64975 |
| Mínima D.O. | 19,1025 | 19,1232 | 19,1649 | 19,4483 | 19,209725 | 5,4162 | 5,4583 | 5,4693 | 5,6591 | 5,500725 |

Dilución 2,5 Aldehído:

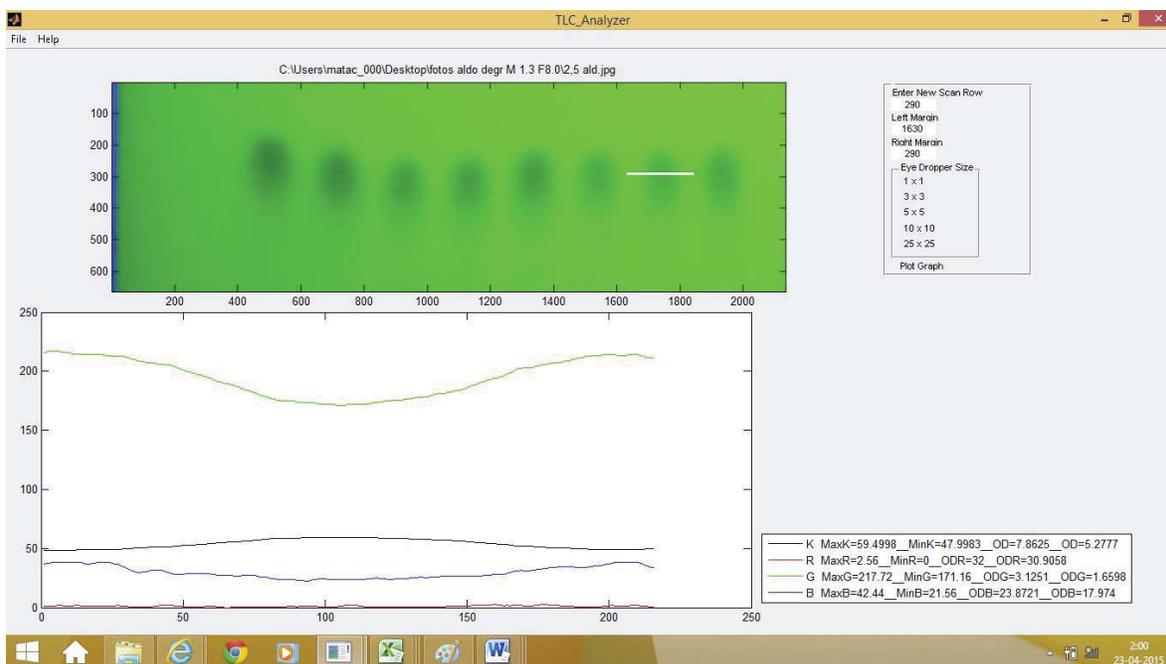


Figura C4: Análisis por TLC analyser al espectro 7; dilución 2,5=concentración 0,028568 M.

Tabla C4: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 2,5.

| [0,02857 M] | R | | | | | G | | | | |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Máximo | 2,56 | 2,44 | 2,56 | 2,24 | 2,45 | 217,72 | 217,24 | 215,76 | 221,84 | 218,14 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 171,16 | 168,64 | 171,16 | 166,92 | 169,47 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 3,1251 | 3,234 | 3,1251 | 3,3105 | 3,198675 |
| Mínima D.O. | 30,9058 | 30,9562 | 30,9058 | 31,0405 | 30,952075 | 1,6598 | 1,6706 | 1,7046 | 1,5694 | 1,6511 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 42,44 | 40,44 | 39,28 | 45,04 | 41,8 | 59,4998 | 60,0544 | 59,4998 | 60,5905 | 59,911125 |
| Mínimo | 21,56 | 21,16 | 21,56 | 20,04 | 21,08 | 47,9983 | 48,0793 | 48,5511 | 46,8166 | 47,861325 |
| Máxima D.O. | 23,8721 | 24,0023 | 23,8721 | 24,3704 | 24,029225 | 7,8625 | 8,0151 | 7,8625 | 8,1654 | 7,976375 |
| Mínima D.O. | 17,974 | 18,4693 | 18,7628 | 17,35 | 18,139025 | 5,2777 | 5,2926 | 5,3798 | 5,0659 | 5,254 |

Dilución 3 Aldehído:

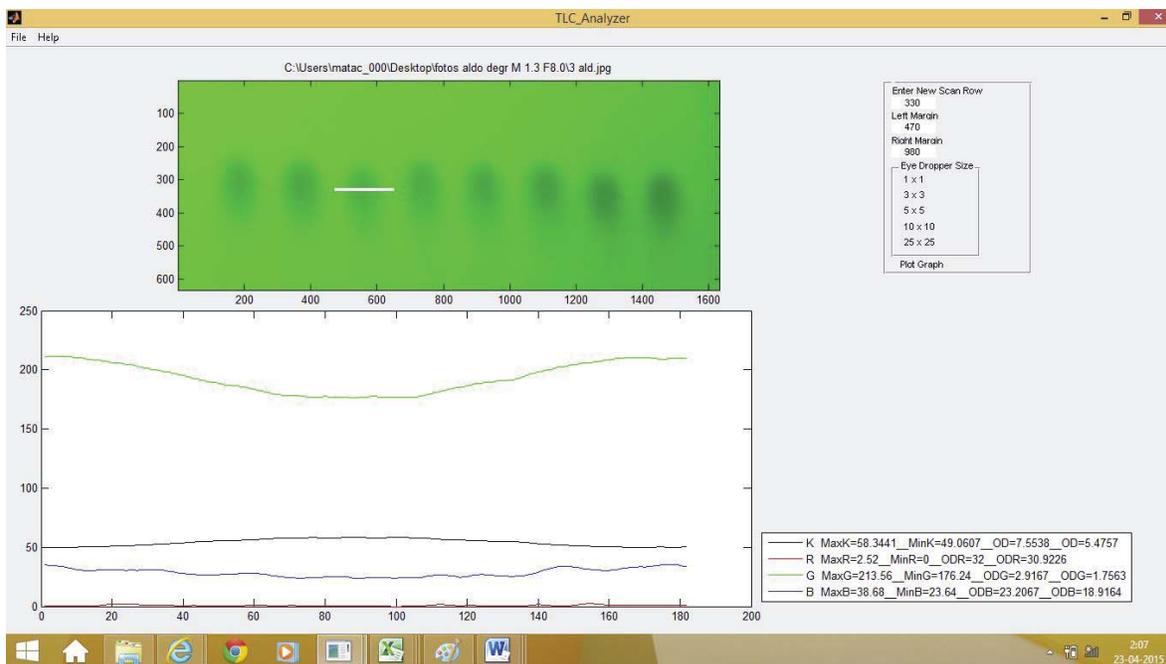


Figura C5: Análisis por TLC analyser al espectro 3; dilución 3=concentración 0,023783 M.

Tabla C5: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 3.

| [0,02378 M] | R | | | | G | | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|------------------|--------|---------|---------|---------|------------------|
| Máximo | 2,08 | 2,28 | 2,52 | 2,56 | 2,36 | 216,56 | 213,04 | 213,56 | 210,52 | 213,42 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0,04 | 0,01 | 171,44 | 166,12 | 176,24 | 169,8 | 170,9 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 31,9826 | 31,99565 | 3,1133 | 2,2467 | 2,9167 | 3,1834 | 2,865025 |
| Mínima D.O. | 31,108 | 31,0236 | 30,9226 | 30,9058 | 30,99 | 1,6861 | 1,7688 | 1,7563 | 1,8304 | 1,7604 |
| | B | | | | K | | | | | |
| Máximo | 41,16 | 37,52 | 38,68 | 37,68 | 38,76 | 59,334 | 60,7913 | 58,3441 | 59,9994 | 59,6172 |
| Mínimo | 22,88 | 20,16 | 23,64 | 19,8 | 21,62 | 48,263 | 49,1644 | 49,0607 | 49,7072 | 49,048825 |
| Máxima D.O. | 23,4477 | 24,3307 | 23,2067 | 24,45 | 23,858775 | 7,8175 | 8,2224 | 7,5538 | 7,9998 | 7,898375 |
| Mínima D.O. | 18,2895 | 19,217 | 18,9164 | 19,1753 | 18,89955 | 5,3264 | 5,4954 | 5,4757 | 5,5997 | 5,4743 |

Dilución 3,5 Aldeído:

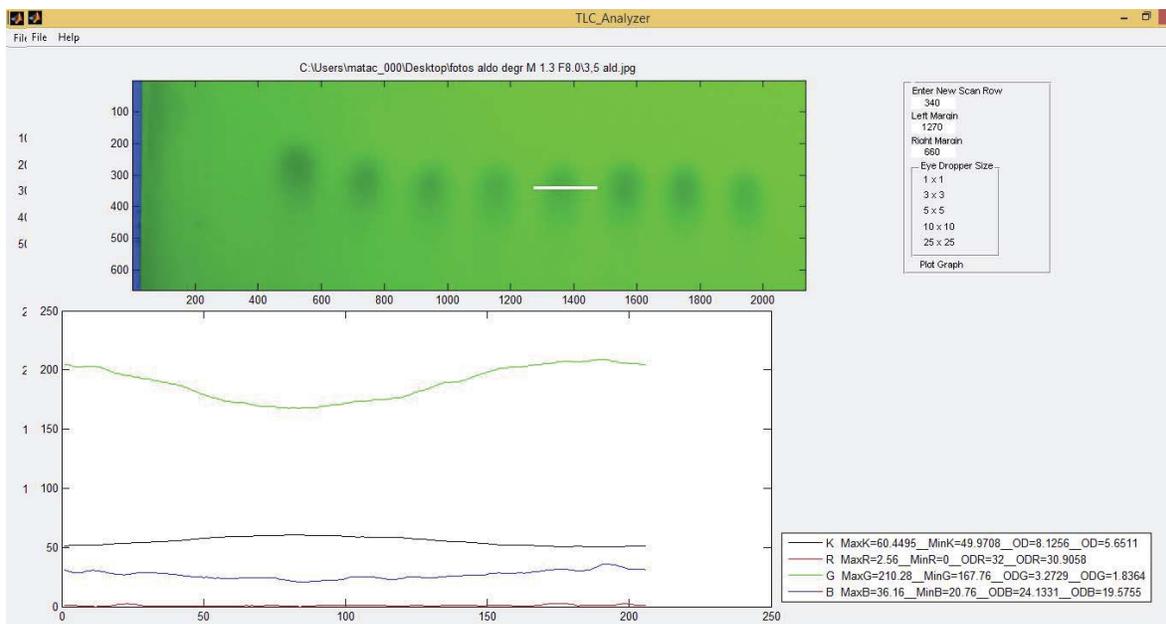


Figura C6: Análisis por TLC analyser al espectro 5; dilución 3,5=concentración 0,0203904 M.

Tabla C6: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 3,5.

| [0.02039 M] | R | | | | | G | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Máximo | 2,56 | 2,48 | 2,36 | 2,36 | 2,44 | 210,28 | 207,2 | 208,16 | 216,12 | 210,44 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 167,76 | 168,92 | 167,76 | 173,32 | 169,44 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 3,2729 | 3,2217 | 3,2729 | 3,0347 | 3,20055 |
| Mínima D.O. | 30,9058 | 30,9394 | 30,9899 | 30,9899 | 30,95625 | 1,8364 | 1,9149 | 1,8901 | 1,6963 | 1,834425 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 36,16 | 32,92 | 36,48 | 39,76 | 36,33 | 60,4495 | 60,0317 | 60,4495 | 58,9432 | 59,968475 |
| Mínimo | 20,76 | 19,56 | 20,76 | 21,88 | 20,74 | 49,9708 | 50,6902 | 50,371 | 48,2841 | 49,829025 |
| Máxima D.O. | 24,1331 | 24,5299 | 24,1331 | 23,7685 | 24,14115 | 8,1256 | 8,0088 | 8,1256 | 7,7123 | 7,993075 |
| Mínima D.O. | 19,5755 | 20,4568 | 19,4906 | 18,6408 | 19,540925 | 5,6511 | 5,7938 | 5,7301 | 5,3303 | 5,626325 |

Dilución 4 Aldehído:

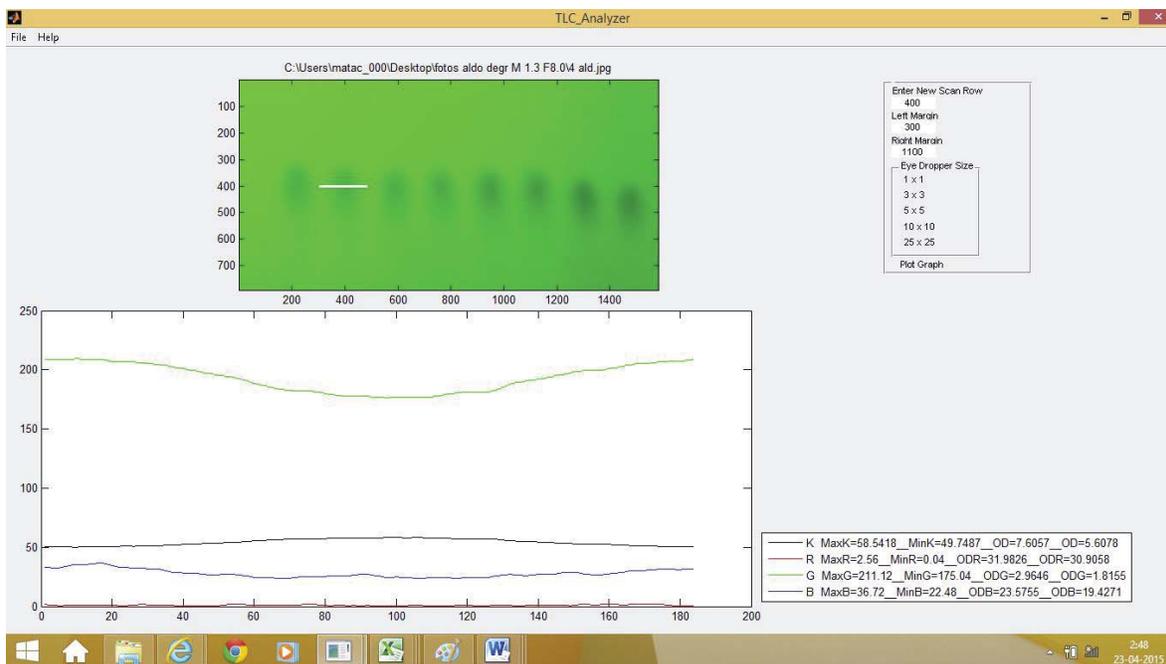


Figura C7: Análisis por TLC analyser al espectro 2; dilución 4= concentración 0,01786 M.

Tabla C7: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 4.

| [0,01786 M] | R | | | | G | | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Máximo | 2,68 | 2,56 | 2,36 | 2,28 | 2,47 | 212,68 | 211,12 | 210,52 | 205,04 | 209,84 |
| Mínimo | 0 | 0,04 | 0 | 0 | 0,01 | 175,36 | 175,04 | 173,56 | 166,48 | 172,61 |
| Máxima D.O. | 32 | 31,9826 | 32 | 32 | 31,99565 | 2,9517 | 2,9646 | 3,0248 | 3,3304 | 3,067875 |
| Mínima D.O. | 30,8554 | 30,9058 | 30,9899 | 31,0236 | 30,943675 | 1,7774 | 1,8155 | 1,8304 | 1,9719 | 1,8488 |
| | B | | | | K | | | | | |
| Máximo | 36,88 | 36,16 | 33,44 | 34,12 | 35,15 | 58,4558 | 58,5418 | 58,9669 | 60,7176 | 59,170525 |
| Mínimo | 21,36 | 21,48 | 21,88 | 20,12 | 21,21 | 49,46 | 49,7487 | 49,8696 | 51,1715 | 50,06245 |
| Máxima D.O. | 23,9371 | 23,8981 | 23,7685 | 24,3439 | 23,9869 | 7,5831 | 7,6057 | 7,7186 | 8,2015 | 7,777225 |
| Mínima D.O. | 19,3849 | 19,5755 | 20,3128 | 20,1259 | 19,849775 | 5,552 | 5,6078 | 5,6313 | 5,8913 | 5,6706 |

Dilución 4,5 Aldeído:

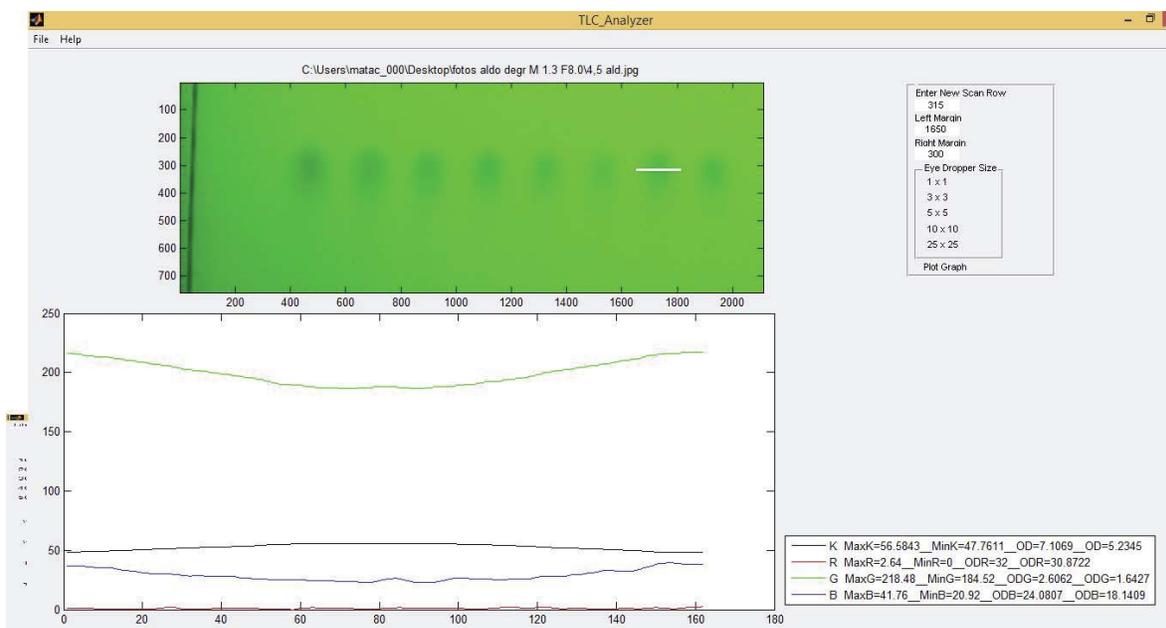


Figura C8: Análisis por TLC analyser al espectro 7; dilución 4,5= concentración 0,015855 M.

Tabla C8: Datos de RGBK de TLC analyser de 5 espectros de dilución 4,5.

| [0,015855 M] | R | | | | | G | | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| Máximo | 2,4 | 2,52 | 2,44 | 2,64 | 2,88 | 2,576 | 215 | 216,48 | 218,24 | 218,48 | 221,92 | 218,024 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,04 | 0,008 | 179,28 | 179,12 | 187 | 184,52 | 187,04 | 183,392 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 31,9826 | 31,99652 | 2,7986 | 2,8047 | 2,5198 | 2,6062 | 2,5185 | 2,64956 |
| Mínima D.O. | 30,973 | 30,9226 | 30,9562 | 30,8722 | 30,7716 | 30,89912 | 1,7223 | 1,688 | 1,6481 | 1,6427 | 1,5677 | 1,65376 |
| | B | | | | | K | | | | | | |
| Máximo | 40,12 | 40,12 | 40,88 | 41,76 | 45,36 | 41,648 | 57,7353 | 57,7588 | 55,7632 | 56,5843 | 55,8003 | 56,72838 |
| Mínimo | 20,48 | 19,8 | 22,8 | 20,92 | 22,08 | 21,216 | 48,5736 | 48,3498 | 48,0089 | 47,7611 | 46,7933 | 47,89734 |
| Máxima D.O. | 24,2251 | 24,45 | 23,4732 | 24,0807 | 23,704 | 23,9866 | 7,3961 | 7,4021 | 6,9075 | 7,1069 | 6,9164 | 7,1458 |
| Mínima D.O. | 18,5498 | 18,5498 | 18,3592 | 18,1409 | 17,2747 | 18,17488 | 5,384 | 5,3424 | 5,2797 | 5,2345 | 5,0618 | 5,26048 |

Dilución 5 Aldehído:

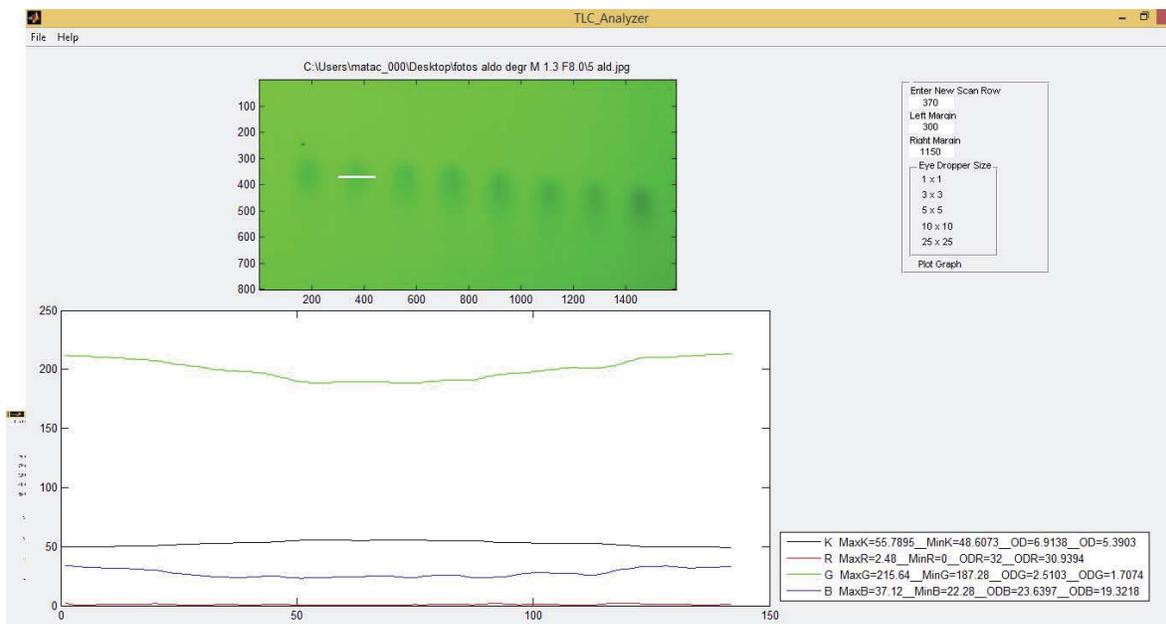


Figura C9: Análisis por TLC analyser al espectro 2; dilución 5= concentración 0,01428 M.

Tabla C9: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 5.

| [0,01428 M] | R | | | | | G | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Máximo | 2,56 | 2,52 | 2,76 | 2,48 | 2,58 | 217,56 | 214,52 | 216,24 | 215,64 | 215,99 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 182,88 | 182,24 | 182,76 | 187,28 | 183,79 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2,665 | 2,6882 | 2,6693 | 2,5103 | 2,6332 |
| Mínima D.O. | 30,9058 | 30,9226 | 30,8219 | 30,9394 | 30,897425 | 1,6634 | 1,7335 | 1,6935 | 1,7074 | 1,69945 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 40,68 | 37,28 | 39,28 | 37,12 | 38,59 | 56,7757 | 56,8761 | 56,8682 | 55,7895 | 56,577375 |
| Mínimo | 20,48 | 20,68 | 20,68 | 22,28 | 21,03 | 47,9639 | 48,7896 | 48,2811 | 48,6073 | 48,410475 |
| Máxima D.O. | 24,2251 | 24,1594 | 24,1594 | 23,6397 | 24,0459 | 7,1542 | 7,1791 | 7,1771 | 6,9138 | 7,10605 |
| Mínima D.O. | 18,4092 | 19,2798 | 18,7628 | 19,3218 | 18,9434 | 5,2714 | 5,4245 | 5,3297 | 5,3903 | 5,353975 |

Dilución 5,5 Aldeído:

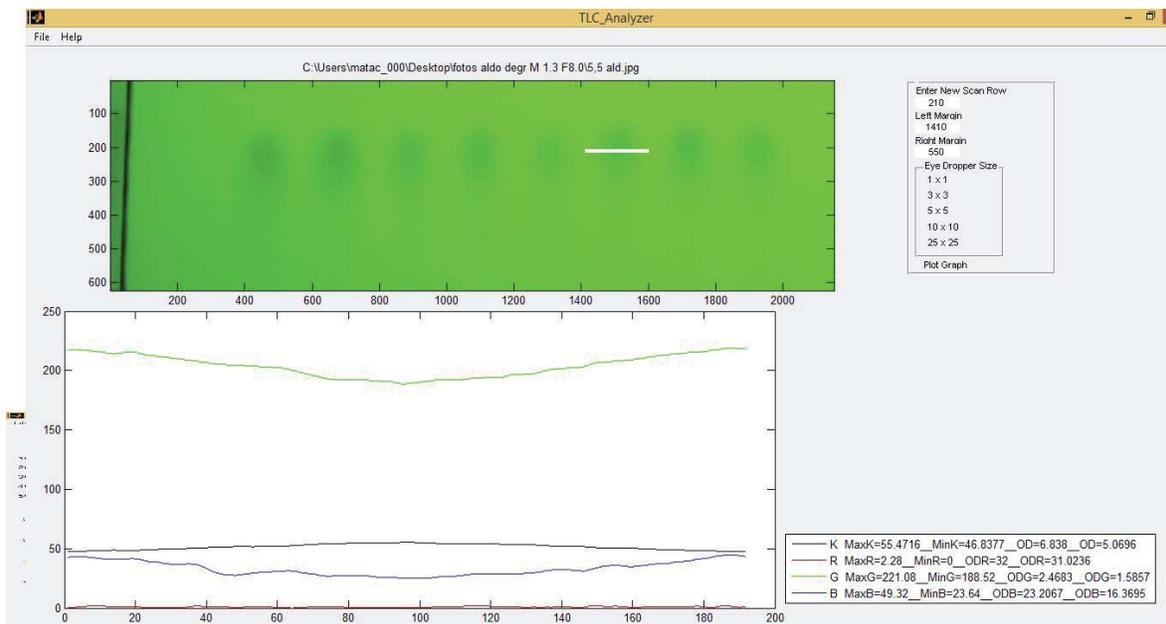


Figura C10: Análisis por TLC analyser al espectro 6; dilución 5,5= concentración 0,012963 M.

Tabla C10: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 5,5.

| [0,01296 M] | R | | | | | G | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|-----------------|---------|---------|---------|---------|-----------------|
| Máximo | 2,64 | 2,28 | 2,44 | 2,72 | 2,52 | 218,72 | 221,08 | 222,8 | 222,72 | 221,33 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0,08 | 0,02 | 193,72 | 188,52 | 186,64 | 192,88 | 190,44 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 31,9652 | 31,9913 | 2,2999 | 2,4683 | 2,5322 | 2,3263 | 2,406675 |
| Mínima D.O. | 30,8722 | 31,0236 | 30,9562 | 30,8386 | 30,92265 | 1,6374 | 1,5857 | 1,549 | 1,5507 | 1,5807 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 44,12 | 49,32 | 48,52 | 50,28 | 48,06 | 54,1866 | 55,4716 | 55,9537 | 54,2669 | 54,9697 |
| Mínimo | 24,36 | 23,64 | 22,64 | 23,6 | 23,56 | 47,59 | 46,8377 | 46,4226 | 46,5083 | 46,83965 |
| Máxima D.O. | 22,9807 | 23,2067 | 23,5243 | 23,2193 | 23,23275 | 6,5402 | 6,838 | 6,9532 | 6,5584 | 6,72245 |
| Mínima D.O. | 17,5683 | 16,3695 | 16,5485 | 16,1573 | 16,6609 | 5,2036 | 5,0696 | 4,9972 | 5,0121 | 5,070625 |

Dilución 6 Aldehído:

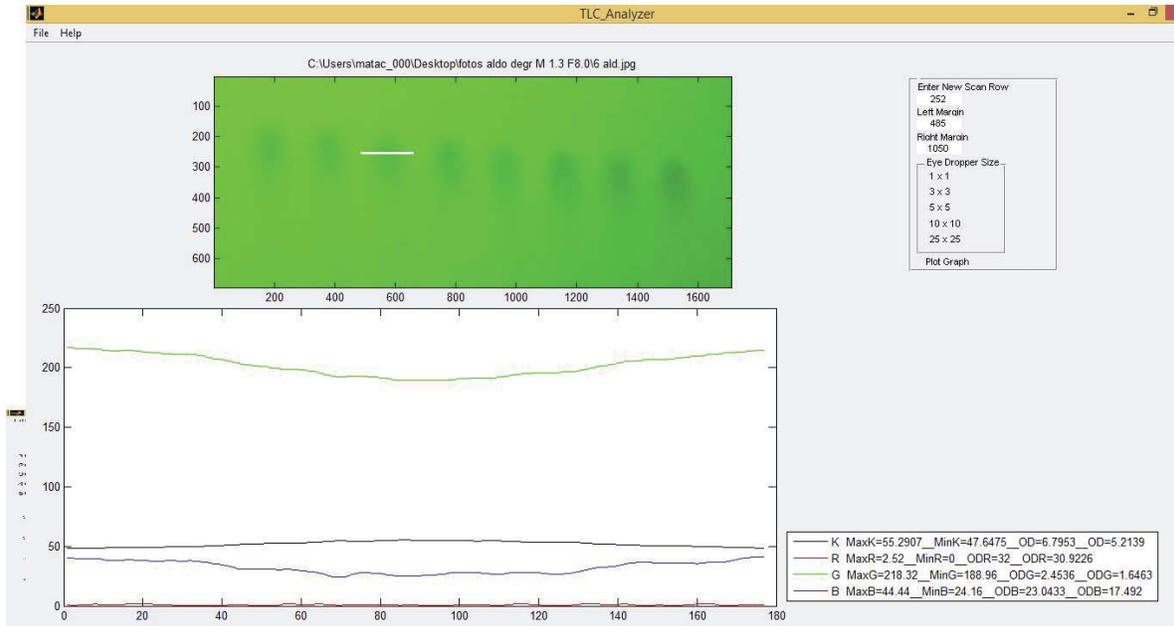


Figura C11: Análisis por TLC analyser al espectro 3; dilución 6= concentración 0,01189 M.

Tabla C11: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 6.

| [0,01189 M] | R | | | | | G | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|-----------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Máximo | 2,6 | 2,72 | 2,44 | 2,52 | 2,57 | 218,64 | 219,36 | 219,32 | 218,32 | 218,91 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 190,16 | 191,88 | 188,48 | 188,96 | 189,87 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2,4139 | 2,3581 | 2,4697 | 2,4536 | 2,423825 |
| Mínima D.O. | 30,889 | 30,8386 | 30,9562 | 30,9226 | 30,9016 | 1,6391 | 1,6232 | 1,6241 | 1,6463 | 1,633175 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 44,32 | 46,64 | 47,16 | 44,44 | 45,64 | 55,0257 | 54,6408 | 55,3727 | 55,2907 | 55,082475 |
| Mínimo | 24,96 | 24,96 | 24,8 | 24,16 | 24,72 | 47,6126 | 47,2714 | 47,2825 | 47,6475 | 47,4535 |
| Máxima D.O. | 22,7941 | 22,7941 | 22,8437 | 23,0433 | 22,8688 | 6,7332 | 6,644 | 6,8146 | 6,7953 | 6,746775 |
| Mínima D.O. | 17,5206 | 16,9768 | 16,8572 | 17,492 | 17,21165 | 5,2076 | 5,1464 | 5,1484 | 5,2139 | 5,179075 |

Dilución 6,5 Aldeído:

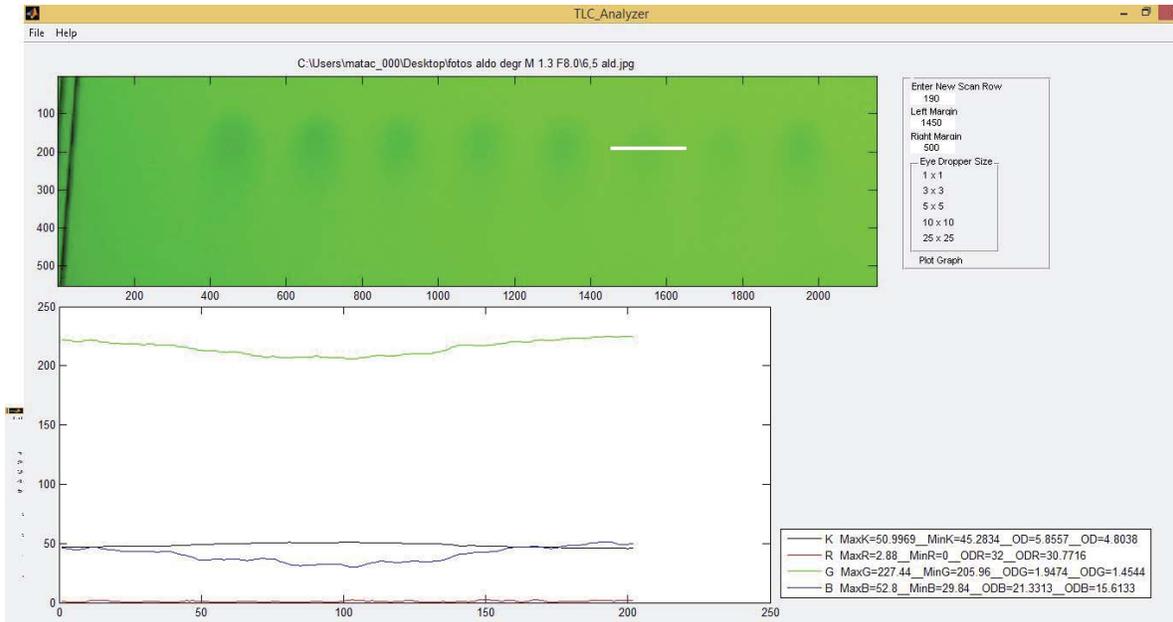


Figura C12: Análisis por TLC analyser al espectro 6; dilución 6,5= concentración 0,010998 M.

Tabla C12: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 6,5.

| [0,010998 M] | R | | | | | G | | | | |
|--------------------|---------|---------|---------|------------|--------------|---------|---------|---------|------------|----------------|
| Máximo | 2,52 | 2,68 | 2,88 | 2,69333333 | 2,69 | 216,32 | 219,48 | 227,44 | 221,08 | 221,080 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,00 | 193,68 | 195 | 205,96 | 198,213333 | 198,213 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32,00 | 2,3011 | 2,2602 | 1,9474 | 2,16956667 | 2,170 |
| Mínima D.O. | 30,9226 | 30,8554 | 30,7716 | 30,8498667 | 30,85 | 1,6917 | 1,6205 | 1,4544 | 1,58886667 | 1,589 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 43,64 | 45,32 | 53,2 | 47,3866667 | 47,39 | 54,1338 | 53,9665 | 50,9969 | 53,0324 | 53,032 |
| Mínimo | 25,44 | 23,52 | 29,84 | 26,2666667 | 26,27 | 48,2208 | 47,3084 | 45,2834 | 46,9375333 | 46,938 |
| Máxima D.O. | 22,6459 | 23,2446 | 21,3313 | 22,4072667 | 22,41 | 6,5282 | 6,4905 | 5,8557 | 6,29146667 | 6,291 |
| Mínima D.O. | 17,6833 | 17,2841 | 15,5287 | 16,8320333 | 16,83 | 5,3186 | 5,153 | 4,8038 | 5,0918 | 5,092 |

Dilución 7 Aldehído:

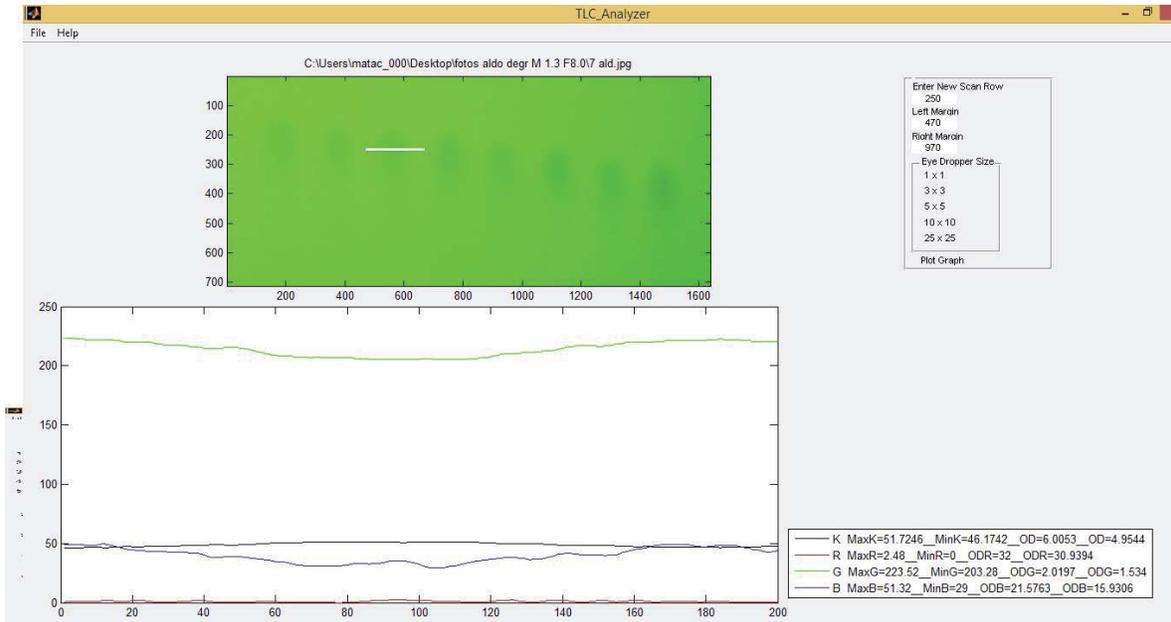


Figura C13: Análisis por TLC analyser al espectro 3; dilución 7= concentración 0,010213 M.

Tabla C13: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 7.

| [0.010213 M] | R | | | | | G | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Máximo | 2,88 | 2,52 | 2,48 | 2,48 | 2,59 | 227,76 | 225,44 | 226,12 | 223,52 | 225,71 |
| Mínimo | 0 | 0,04 | 0 | 0 | 0,01 | 205,76 | 207,64 | 203,28 | 203,28 | 204,99 |
| Máxima D.O. | 32 | 31,9826 | 32 | 32 | 31,99565 | 1,9527 | 1,9035 | 2,0197 | 2,0197 | 1,9739 |
| Mínima D.O. | 30,7716 | 30,9226 | 30,9394 | 30,9394 | 30,89325 | 1,4481 | 1,4944 | 1,4807 | 1,5434 | 1,49165 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 52,76 | 52,48 | 51,64 | 51,32 | 52,05 | 51,1562 | 50,6855 | 51,7246 | 51,7246 | 51,322725 |
| Mínimo | 30,04 | 31,32 | 29 | 29 | 29,84 | 45,1228 | 45,5709 | 45,5344 | 46,1742 | 45,600575 |
| Máxima D.O. | 21,2734 | 20,9065 | 21,5763 | 21,5763 | 21,333125 | 5,8881 | 5,7928 | 6,0053 | 6,0053 | 5,922875 |
| Mínima D.O. | 15,6218 | 15,6814 | 15,8614 | 15,9306 | 15,7738 | 4,7771 | 4,8519 | 4,8458 | 4,9544 | 4,8573 |

Análisis por TLC analyser de Fotografías de Placas de TLC de Reactivo Extractante Cetoxima para la construcción de ecuaciones de datos RGB y K a partir de una solución de 0,049736 M.

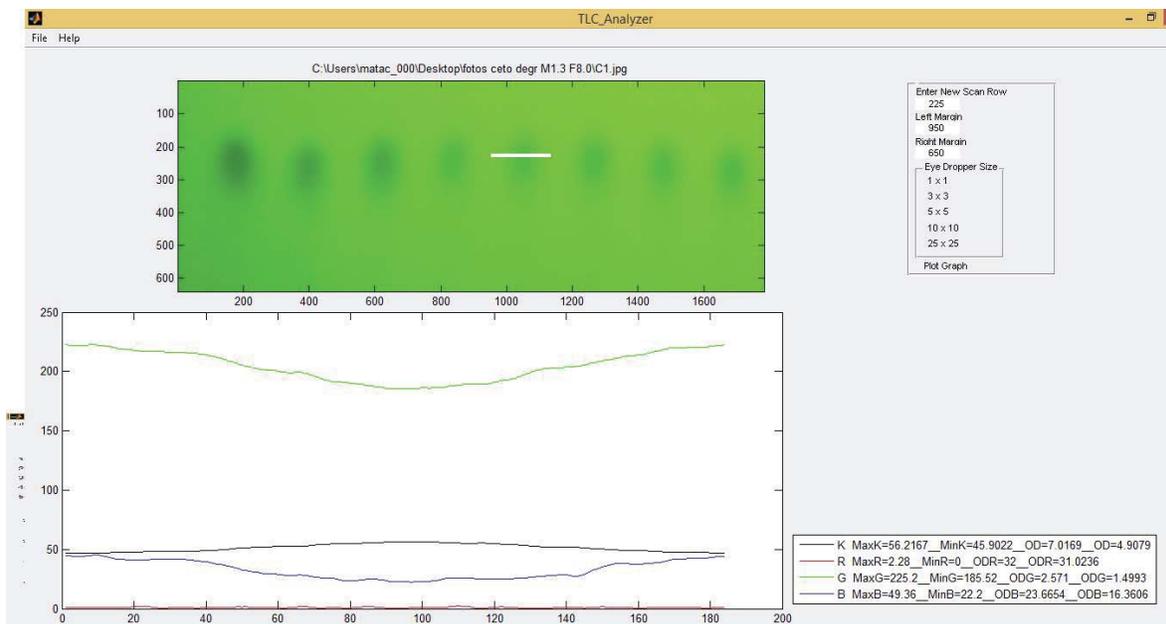


Figura C14: Análisis por TLC analyser al espectro 5 de cetona; dilución 1= concentración 0,049746 M.

Tabla C14: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 1.

| [0,049736 M] | R | | | | | G | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------|
| Máximo | 2,64 | 2,28 | 2,48 | 2,92 | 2,58 | 222,88 | 225,2 | 226,12 | 230,52 | 226,18 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 184,8 | 185,52 | 186,04 | 188,64 | 186,25 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 31,9826 | 31,9826 | 31,9913 | 2,5963 | 2,571 | 2,5529 | 2,4643 | 2,546125 |
| Mínima D.O. | 30,8722 | 31,0236 | 30,9394 | 30,7549 | 30,897525 | 1,5474 | 1,4993 | 1,4807 | 1,3947 | 1,480525 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 47,44 | 49,36 | 51,28 | 55,12 | 50,8 | 56,3665 | 56,2167 | 56,1135 | 55,4627 | 56,03985 |
| Mínimo | 21,84 | 22,2 | 21,84 | 23,16 | 22,26 | 46,367 | 45,9022 | 45,5049 | 44,2609 | 45,50875 |
| Máxima D.O. | 23,7814 | 23,6654 | 23,7814 | 23,3586 | 23,6467 | 7,0534 | 7,0169 | 6,9919 | 6,8359 | 6,974525 |
| Mínima D.O. | 16,7932 | 16,3606 | 16,9392 | 15,1287 | 16,305425 | 4,9876 | 4,9079 | 4,8408 | 4,6365 | 4,8432 |

Dilución 1,5 Cetona:

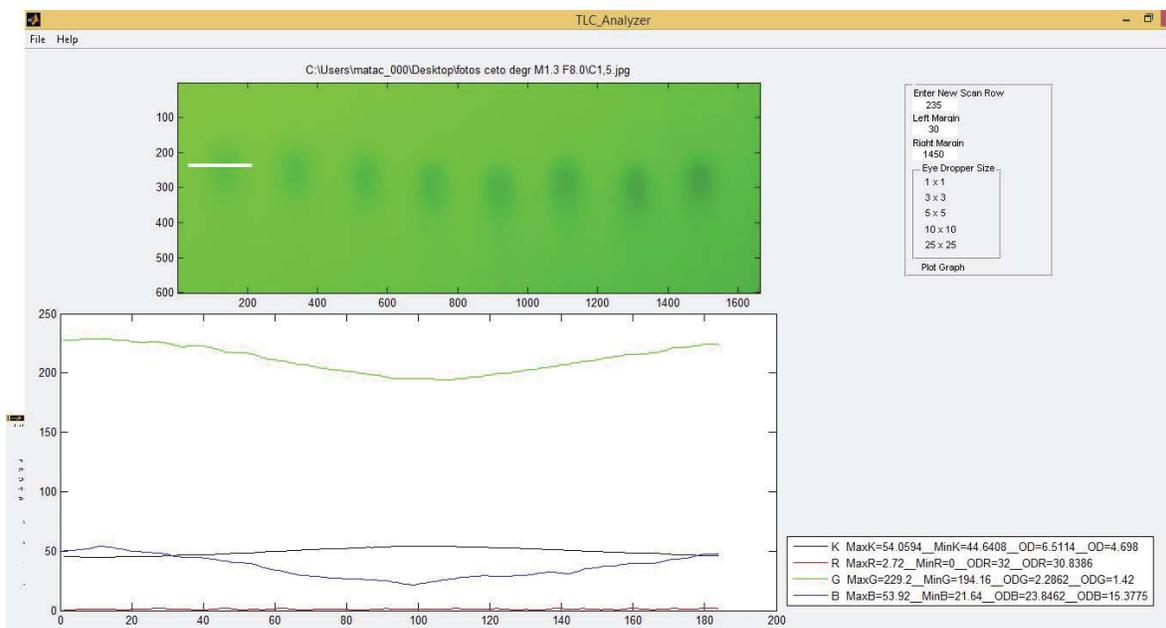


Figura C15: Análisis por TLC analyser al espectro 1 de cetona; dilución 1,5= concentración 0,033149 M.

Tabla C15: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 1,5.

| [0,033149 M] | R | | | | G | | | | | |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Máximo | 2,48 | 2,64 | 2,6 | 2,72 | 2,61 | 229,28 | 227,6 | 225,08 | 229,2 | 227,79 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 194,16 | 186,48 | 181,8 | 194,16 | 189,15 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2,2862 | 2,5377 | 2,7044 | 2,2862 | 2,453625 |
| Mínima D.O. | 30,9394 | 30,8722 | 30,889 | 30,8386 | 30,8848 | 1,4184 | 1,4512 | 1,5018 | 1,42 | 1,44785 |
| | B | | | | K | | | | | |
| Máximo | 53,92 | 52,4 | 47,28 | 53,92 | 51,88 | 54,0594 | 55,8886 | 56,9775 | 54,0594 | 55,246225 |
| Mínimo | 21,64 | 21,72 | 21,2 | 21,64 | 21,55 | 44,715 | 44,9835 | 46,101 | 44,6408 | 45,110075 |
| Máxima D.O. | 23,8462 | 23,8203 | 23,9892 | 23,8462 | 23,875475 | 6,5114 | 6,94 | 7,2044 | 6,5114 | 6,7918 |
| Mínima D.O. | 15,3775 | 15,6984 | 16,8297 | 15,3775 | 15,820775 | 4,7101 | 4,7541 | 4,9418 | 4,698 | 4,776 |

Dilución 2 Cetona:

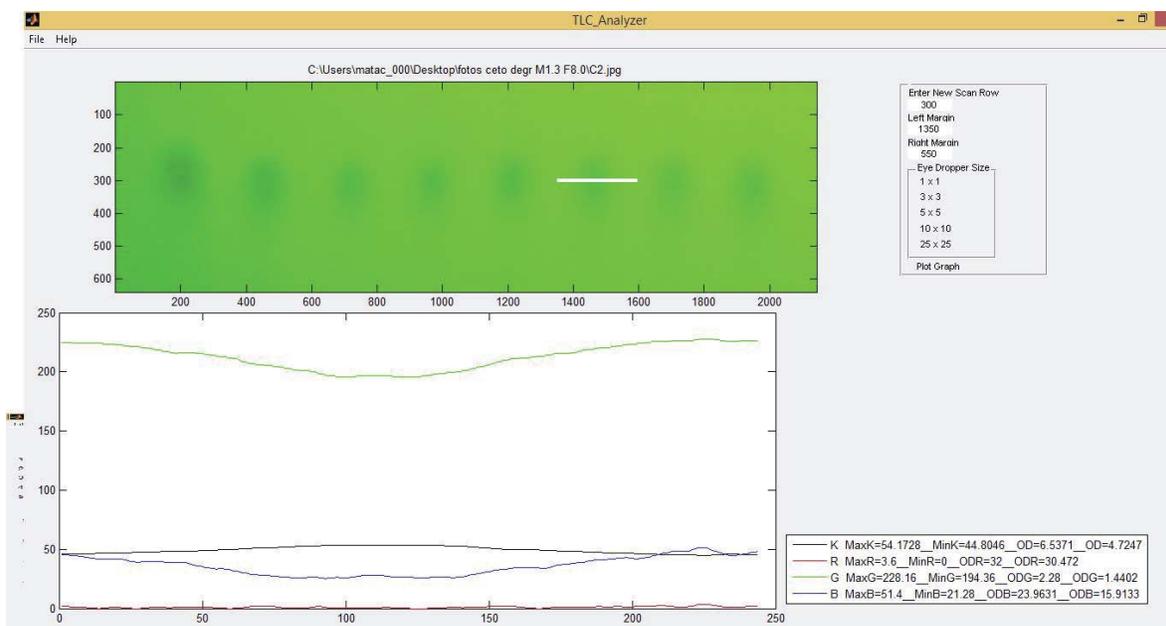


Figura C16: Análisis por TLC analyser al espectro 6 de cetona; dilución 2= concentración 0,02486 M.

Tabla C16: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 2.

| [0,02486 M] | R | | | | | G | | | | |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------|
| Máximo | 2,08 | 2,68 | 2,68 | 3,6 | 2,76 | 221,36 | 226,64 | 226,64 | 228,16 | 225,7 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 190,12 | 192,2 | 194,56 | 194,36 | 192,81 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2,4152 | 2,3479 | 2,2738 | 2,28 | 2,329225 |
| Mínima D.O. | 31,108 | 30,8554 | 30,8554 | 30,472 | 30,8227 | 1,5797 | 1,4703 | 1,4703 | 1,4402 | 1,490125 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 42,28 | 48,44 | 48,44 | 51,4 | 47,64 | 55,021 | 54,4444 | 54,1728 | 54,1728 | 54,45275 |
| Mínimo | 23,92 | 24,84 | 21,28 | 21,28 | 22,83 | 47,0356 | 45,3909 | 45,3909 | 44,8046 | 45,6555 |
| Máxima D.O. | 23,1186 | 22,8313 | 23,9631 | 23,9631 | 23,469025 | 6,7321 | 6,5989 | 6,5371 | 6,5371 | 6,6013 |
| Mínima D.O. | 18,0132 | 16,5665 | 16,5665 | 15,9133 | 16,764875 | 5,1045 | 4,8217 | 4,8217 | 4,7247 | 4,86815 |

Dilución 2,5 Cetona:

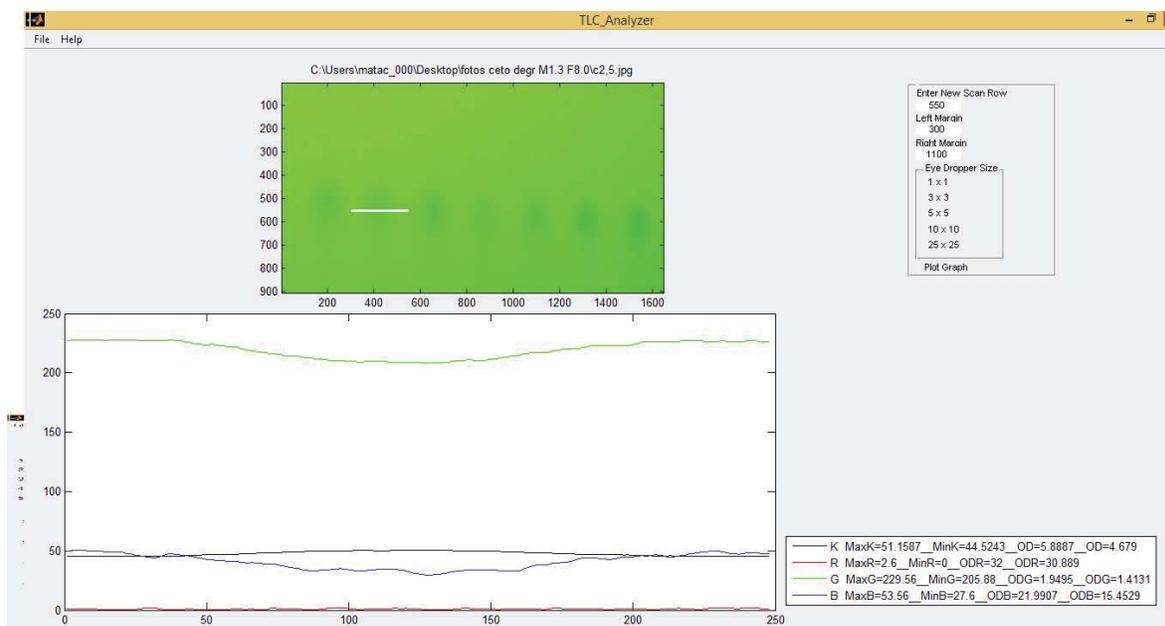


Figura C17: Análisis por TLC analyser al espectro 2 de cetona; dilución 2,5= concentración 0,0198944 M.

Tabla C17: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 2,5.

| [0,0198944 M] | R | | | | G | | | | | |
|---------------|---------|---------|---------|---------|-----------|---------|---------|---------|---------|----------|
| Máximo | 3,76 | 2,6 | 2,76 | 2,6 | 2,93 | 231,96 | 229,56 | 227,76 | 229,56 | 229,71 |
| Mínimo | 0,04 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 200,04 | 205,72 | 195,44 | 205,88 | 201,77 |
| Máxima D.O. | 31,9826 | 32 | 32 | 32 | 31,99565 | 2,1106 | 1,9538 | 2,2468 | 1,9495 | 2,065175 |
| Mínima D.O. | 30,4058 | 30,889 | 30,8216 | 30,889 | 30,75135 | 1,3677 | 1,4131 | 1,4481 | 1,4131 | 1,4105 |
| | B | | | | K | | | | | |
| Máximo | 55,88 | 52,44 | 49,76 | 53,56 | 52,91 | 52,6498 | 51,2074 | 53,7233 | 51,1587 | 52,1848 |
| Mínimo | 25,48 | 27,36 | 23,48 | 27,6 | 25,98 | 43,6924 | 44,5243 | 45,0225 | 44,5243 | 44,40875 |
| Máxima D.O. | 22,6336 | 22,0626 | 23,2572 | 21,9907 | 22,486025 | 6,201 | 5,8986 | 6,436 | 5,8887 | 6,106075 |
| Mínima D.O. | 14,9732 | 15,6899 | 16,2719 | 15,4529 | 15,596975 | 4,5461 | 4,679 | 4,7605 | 4,679 | 4,66615 |

Dilución 3 Cetona:

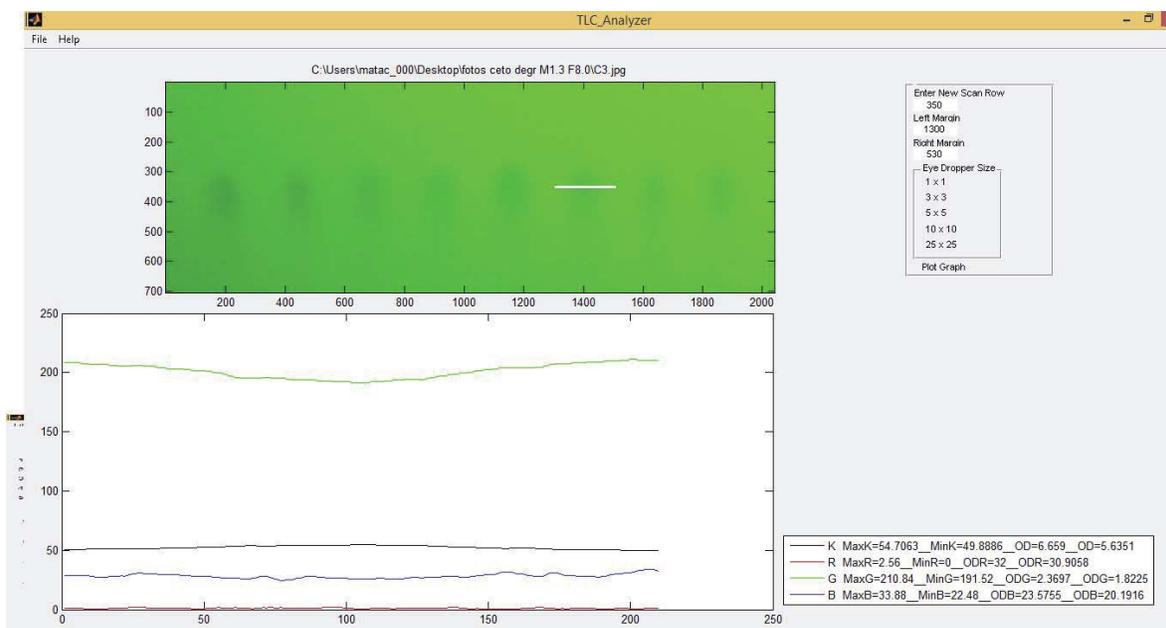


Figura C18: Análisis por TLC analyser al espectro 6 de cetona; dilución 3= concentración 0,0165621 M.

Tabla C18: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 3.

| [0.0165621 M] | R | | | | | G | | | | |
|---------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Máximo | 2,64 | 2,04 | 2,56 | 2,24 | 2,37 | 204,96 | 205,56 | 216,36 | 215,24 | 210,53 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 184,6 | 183,6 | 195,76 | 195,48 | 189,86 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2,6034 | 2,639 | 2,237 | 2,2455 | 2,431225 |
| Mínima D.O. | 30,8722 | 31,125 | 30,9058 | 31,0405 | 30,985875 | 1,9741 | 1,958 | 1,6907 | 1,7167 | 1,834875 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 31,44 | 37,24 | 33,28 | 36,2 | 34,54 | 56,4091 | 53,8034 | 54,7063 | 53,8373 | 54,689025 |
| Mínimo | 21,88 | 22,36 | 22,48 | 23,12 | 22,46 | 51,2869 | 48,3489 | 49,8886 | 48,8212 | 49,5864 |
| Máxima D.O. | 23,7685 | 23,614 | 23,5755 | 23,3713 | 23,582325 | 7,0638 | 6,4539 | 6,659 | 6,4615 | 6,65955 |
| Mínima D.O. | 20,8725 | 19,2903 | 20,357 | 19,5649 | 20,021175 | 5,9149 | 5,3422 | 5,6351 | 5,4304 | 5,58065 |

Dilución 3,5 Cetona:

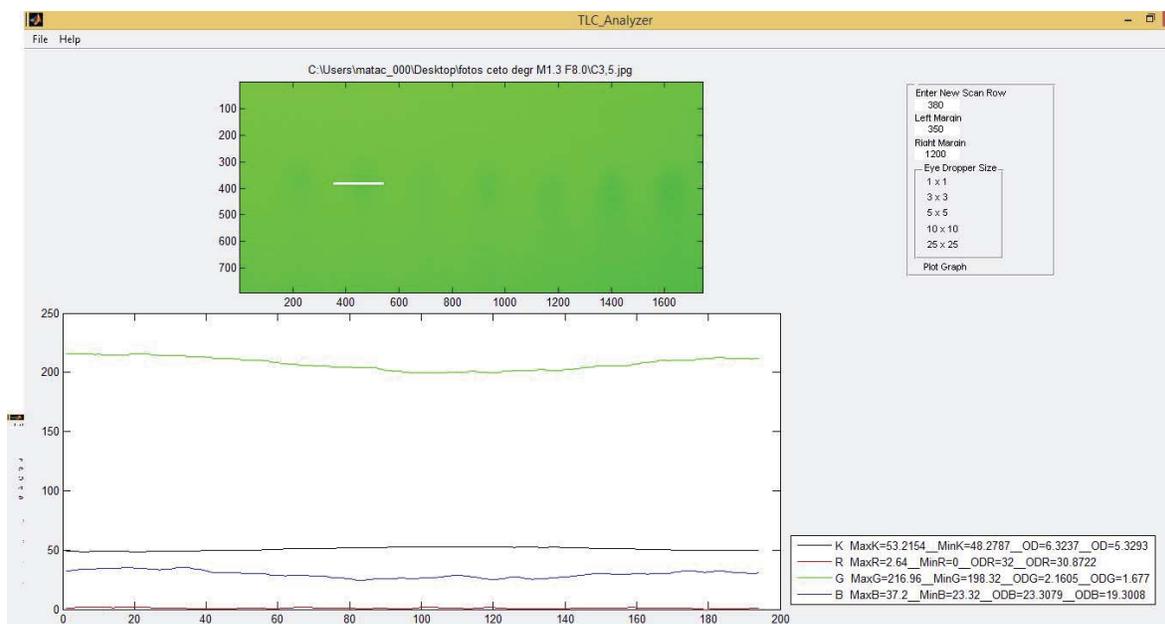


Figura C19: Análisis por TLC analyser al espectro 6 de cetona; dilución 3,5= concentración 0,0142245 M.

Tabla C19: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 3,5.

| [0.0142245 M] | R | | | | G | | | | | |
|---------------|---------|---------|---------|---------|-----------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| Máximo | 2,36 | 2,64 | 2,64 | 2,12 | 2,44 | 217,08 | 216,96 | 218,96 | 215,36 | 217,09 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 198,92 | 198,32 | 198,32 | 197,44 | 198,25 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2,143 | 2,1605 | 2,1605 | 2,1865 | 2,162625 |
| Mínima D.O. | 30,9899 | 30,8722 | 30,8722 | 31,0911 | 30,95635 | 1,6743 | 1,677 | 1,632 | 1,7139 | 1,6743 |
| | B | | | | K | | | | | |
| Máximo | 35,48 | 37,2 | 37,2 | 36,44 | 36,58 | 52,8397 | 53,2154 | 53,2154 | 53,4222 | 53,173175 |
| Mínimo | 25,64 | 23,32 | 23,32 | 23 | 23,82 | 48,277 | 48,2787 | 47,8446 | 48,6031 | 48,25085 |
| Máxima D.O. | 22,5844 | 23,3079 | 23,3079 | 23,4095 | 23,152425 | 6,2419 | 6,3237 | 6,3237 | 6,3692 | 6,314625 |
| Mínima D.O. | 19,7573 | 19,3008 | 19,3008 | 19,5012 | 19,465025 | 5,3289 | 5,3293 | 5,2497 | 5,3895 | 5,32435 |

Dilución 4 Cetona:

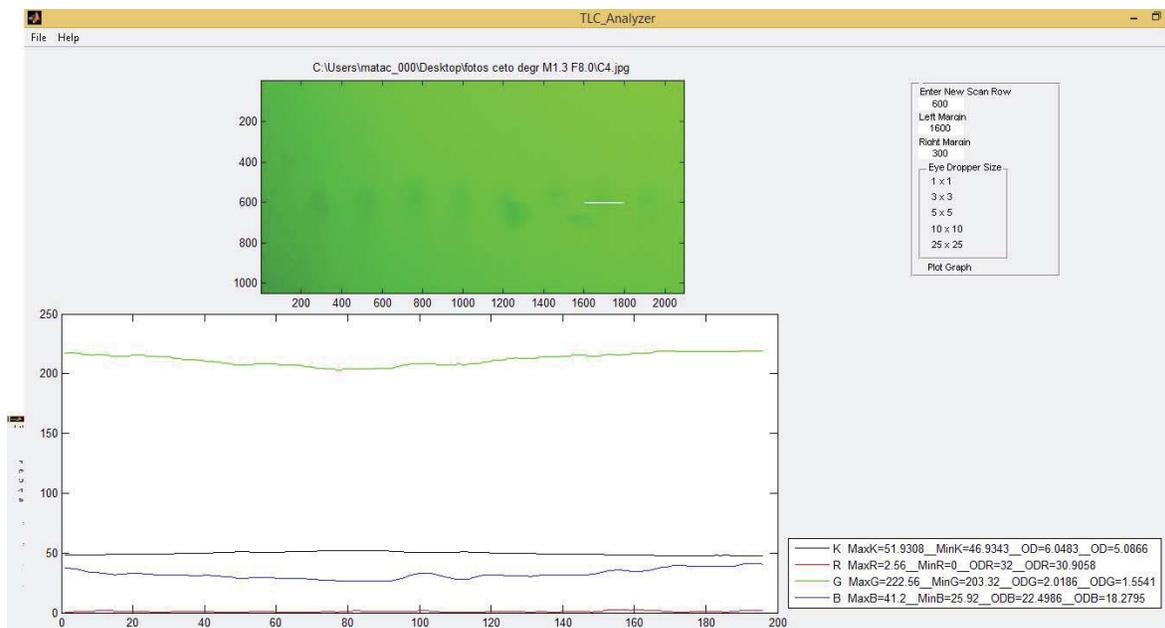


Figura C20: Análisis por TLC analyser al espectro 7 de cetona; dilución 4= concentración 0,012434 M.

Tabla C20: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 4.

| [0.012434 M] | R | | | | | G | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|------------|-------------------|---------|---------|---------|------------|-------------------|
| Máximo | 2,48 | 2,56 | 2,6 | 2,54666667 | 2,54666667 | 222,56 | 222,56 | 220,88 | 222 | 222 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 204 | 203,32 | 202,6 | 203,306667 | 203,306667 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2 | 2,0186 | 2,0384 | 2,019 | 2,019 |
| Mínima D.O. | 30,9394 | 30,9058 | 30,889 | 30,9114 | 30,9114 | 1,5541 | 1,5541 | 1,59 | 1,56606667 | 1,56606667 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 41,64 | 41,2 | 41,52 | 41,36 | 41,43 | 51,7134 | 51,9308 | 51,943 | 51,8624 | 51,8624 |
| Mínimo | 26,04 | 25,92 | 23,96 | 24,94 | 25,215 | 46,9343 | 46,9343 | 47,2443 | 47,0376333 | 47,0376333 |
| Máxima D.O. | 22,462 | 22,4986 | 23,106 | 22,8023 | 22,717225 | 6,0029 | 6,0483 | 6,0509 | 6,03403333 | 6,03403333 |
| Mínima D.O. | 18,1705 | 18,2795 | 18,2002 | 18,23985 | 18,2225125 | 5,0866 | 5,0866 | 5,1416 | 5,10493333 | 5,10493333 |

Dilución 4,5 Cetona:

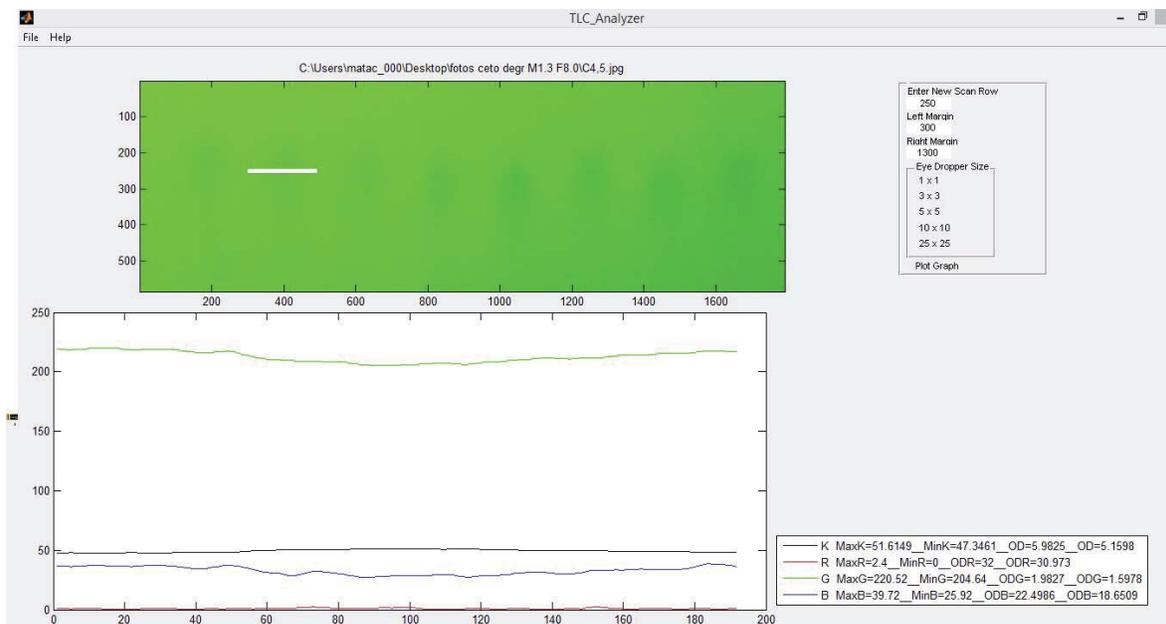


Figura C21: Análisis por TLC analyser al espectro 2 de cetona; dilución 4.5= concentración 0,011041 M.

Tabla C21: Datos de RGBK de TLC analyser de 4 espectros de dilución 4,5.

| [0.011041 M] | R | | | | G | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|----------|
| Máximo | 2,4 | 2,4 | 2,36 | 2,4 | 2,39 | 221,8 | 221 | 216,84 | 220,52 | 220,04 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 206,68 | 204,64 | 203,32 | 204,64 | 204,82 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 1,9285 | 1,9827 | 2,0186 | 1,9827 | 1,978125 |
| Mínima D.O. | 30,973 | 30,973 | 30,9899 | 30,973 | 30,97225 | 1,5702 | 1,5874 | 1,6797 | 1,5978 | 1,608775 |
| | B | | | | K | | | | | |
| Máximo | 42,24 | 40,4 | 37,68 | 39,72 | 40,01 | 51,1659 | 51,6149 | 51,9891 | 51,6149 | 51,5962 |
| Mínimo | 26,76 | 25,28 | 25,32 | 25,92 | 25,82 | 47,084 | 47,658 | 48,1841 | 47,3461 | 47,56805 |
| Máxima D.O. | 22,2432 | 22,6952 | 22,6828 | 22,4986 | 22,52995 | 5,8901 | 5,9825 | 6,0606 | 5,9825 | 5,978925 |
| Mínima D.O. | 18,023 | 18,4794 | 19,1753 | 18,6509 | 18,58215 | 5,1131 | 5,1276 | 5,3118 | 5,1598 | 5,178075 |

Tabla C22: Tabla Resumen Píxeles promedios de hidroxioxima degradada del tipo Aldoxima, compuesto de Aldehído.

| PÍXELES PROMEDIO | dilución 1=0,07142 M | | | | dilución 1,5=0,0476014 M | | | | dilución 2=0,03571 M | | | |
|---------------------|-------------------------|----------|-----------|-----------|--------------------------|------------|------------|------------|-------------------------|------------|------------|------------|
| | R | G | B | K | R | G | B | K | R | G | B | K |
| Máximo | 2,65 | 212,26 | 38,42 | 67,098825 | 2,42 | 215,153333 | 44,0733333 | 65,7946333 | 2,52 | 213,33 | 37,55 | 62,23875 |
| Mínimo | 0,01 | 138,71 | 18,71 | 49,3506 | 0 | 144,426667 | 17,8066667 | 48,3727833 | 0 | 159,67 | 19,79 | 49,1883 |
| Máxima D.O. | 31,99565 | 4,86295 | 24,817175 | 10,23535 | 32 | 4,50133333 | 25,12215 | 9,78516667 | 32 | 3,6583 | 24,45375 | 8,64975 |
| Mínima D.O. | 30,8684 | 1,79515 | 19,014225 | 5,541575 | 30,9647667 | 1,7261 | 17,5988667 | 5,34996667 | 30,9226 | 1,762375 | 19,209725 | 5,500725 |
| Altura curvas | 2,64 | 73,55 | 19,71 | 17,748225 | 2,42 | 70,7266667 | 26,2666667 | 17,42185 | 2,52 | 53,66 | 17,76 | 13,05045 |
| PÍXELES PROMEDIO | dilución 2,5=0,028568 M | | | | dilución 3=0,023783 M | | | | dilución 3,5=0,02039 M | | | |
| | R | G | B | K | R | G | B | K | R | G | B | K |
| Máximo | 2,45 | 218,14 | 41,8 | 59,911125 | 2,36 | 213,42 | 38,76 | 59,6172 | 2,44 | 210,44 | 36,33 | 59,968475 |
| Mínimo | 0 | 169,47 | 21,08 | 47,861325 | 0,01 | 170,9 | 21,62 | 49,048825 | 0 | 169,44 | 20,74 | 49,829025 |
| Máxima D.O. | 32 | 3,198675 | 24,029225 | 7,976375 | 31,99565 | 2,865025 | 23,858775 | 7,898375 | 32 | 3,20055 | 24,14115 | 7,993075 |
| Mínima D.O. | 30,952075 | 1,6511 | 18,139025 | 5,254 | 30,99 | 1,7604 | 18,89955 | 5,4743 | 30,95625 | 1,834425 | 19,540925 | 5,626325 |
| Altura curvas | 2,45 | 48,67 | 20,72 | 12,0498 | 2,35 | 42,52 | 17,14 | 10,568375 | 2,44 | 41 | 15,59 | 10,13945 |
| PÍXELES PROMEDIO | dilución 4=0,01786 M | | | | dilución 4,5=0,015855 M | | | | dilución 5=0,01428 M | | | |
| | R | G | B | K | R | G | B | K | R | G | B | K |
| Máximo | 2,47 | 209,84 | 35,15 | 59,170525 | 2,576 | 218,024 | 41,648 | 56,72838 | 2,52 | 215,99 | 38,59 | 56,577375 |
| Mínimo | 0,01 | 172,61 | 21,21 | 50,06245 | 0,008 | 183,392 | 21,216 | 47,89734 | 0 | 183,79 | 21,03 | 48,410475 |
| Máxima D.O. | 31,99565 | 3,067875 | 23,9869 | 7,777225 | 31,99652 | 2,64956 | 23,9866 | 7,1458 | 32 | 2,6332 | 24,0459 | 7,10605 |
| Mínima D.O. | 30,943675 | 1,8488 | 19,849775 | 5,6706 | 30,89912 | 1,65376 | 18,17488 | 5,26048 | 30,897425 | 1,69945 | 18,9434 | 5,353975 |
| Altura curvas | 2,46 | 37,23 | 13,94 | 9,108075 | 2,568 | 34,632 | 20,432 | 8,83104 | 2,52 | 32,2 | 17,56 | 8,1669 |
| PÍXELES PROMEDIO | dilución 5,5=0,012963 M | | | | dilución 6=0,01189 M | | | | dilución 6,5=0,010998 M | | | |
| | R | G | B | K | R | G | B | K | R | G | B | K |
| Máximo | 2,52 | 221,33 | 48,06 | 54,9697 | 2,57 | 218,91 | 45,64 | 55,082475 | 2,69333333 | 221,08 | 47,3866667 | 53,0324 |
| Mínimo | 0,02 | 190,44 | 23,56 | 46,83965 | 0 | 189,87 | 24,72 | 47,4535 | 0 | 198,213333 | 26,2666667 | 46,9375333 |
| Máxima D.O. | 31,9913 | 2,406675 | 23,23275 | 6,72245 | 32 | 2,423825 | 22,8688 | 6,746775 | 32 | 2,16956667 | 22,4072667 | 6,29146667 |
| Mínima D.O. | 30,92265 | 1,5807 | 16,6609 | 5,070625 | 30,9016 | 1,633175 | 17,21165 | 5,179075 | 30,8498667 | 1,58886667 | 16,8320333 | 5,0918 |
| Altura curvas | 2,5 | 30,89 | 24,5 | 8,13005 | 2,57 | 29,04 | 20,92 | 7,628975 | 2,69333333 | 22,8666667 | 21,12 | 6,09486667 |
| PÍXELES PROMEDIO | dilución 7=0,010213 M | | | | | | | | | | | |
| | R | G | B | K | | | | | | | | |
| Máximo | 2,59 | 225,71 | 52,05 | 51,322725 | | | | | | | | |
| Mínimo | 0,01 | 204,99 | 29,84 | 45,600575 | | | | | | | | |
| Máxima D.O. | 31,99565 | 1,9739 | 21,333125 | 5,922875 | | | | | | | | |
| Mínima D.O. | 30,89325 | 1,49165 | 15,7738 | 4,8573 | | | | | | | | |
| Altura curvas | 2,58 | 20,72 | 22,21 | 5,72215 | | | | | | | | |

Tabla C23: Tabla Resumen Píxeles promedios de hidroxioxima degradada del tipo Cetoxima, compuesto de Cetona

| PÍXELES PROMEDIO | dilución 1= 0,049736 M | | | | dilución 1,5= 0,033149 M | | | | dilución 2= 0,02486 M | | | |
|---------------------|---------------------------|------------|-----------|------------|--------------------------|----------|-----------|-----------|-----------------------------|----------|-----------|-----------|
| | R | G | B | K | R | G | B | K | R | G | B | K |
| Máximo | 2,58 | 226,18 | 50,8 | 56,03985 | 2,61 | 227,79 | 51,88 | 55,246225 | 2,76 | 225,7 | 47,64 | 54,45275 |
| Mínimo | 0,02 | 186,25 | 22,26 | 45,50875 | 0 | 189,15 | 21,55 | 45,110075 | 0 | 192,81 | 22,83 | 45,6555 |
| Máxima D.O. | 31,9913 | 2,546125 | 23,6467 | 6,974525 | 32 | 2,453625 | 23,875475 | 6,7918 | 32 | 2,329225 | 23,469025 | 6,6013 |
| Mínima D.O. | 30,897525 | 1,480525 | 16,305425 | 4,8432 | 30,8848 | 1,44785 | 15,820775 | 4,776 | 30,8227 | 1,490125 | 16,764875 | 4,86815 |
| Altura curvas | 2,56 | 39,93 | 28,54 | 10,5311 | 2,61 | 38,64 | 30,33 | 10,13615 | 2,76 | 32,89 | 24,81 | 8,79725 |
| PÍXELES PROMEDIO | dilución 2,5= 0,0198944 M | | | | dilución 3= 0,0165621 M | | | | dilución 3,5= 0,014224495 M | | | |
| | R | G | B | K | R | G | B | K | R | G | B | K |
| Máximo | 2,93 | 229,71 | 52,91 | 52,1848 | 2,37 | 210,53 | 34,54 | 54,689025 | 2,44 | 217,09 | 36,58 | 53,173175 |
| Mínimo | 0,01 | 201,77 | 25,98 | 44,440875 | 0 | 189,86 | 22,46 | 49,5864 | 0 | 198,25 | 23,82 | 48,25085 |
| Máxima D.O. | 31,99565 | 2,065175 | 22,486025 | 6,106075 | 32 | 2,431225 | 23,582325 | 6,65955 | 32 | 2,162625 | 23,152425 | 6,314625 |
| Mínima D.O. | 30,75135 | 1,4105 | 15,596975 | 4,66615 | 30,985875 | 1,834875 | 20,021175 | 5,58065 | 30,95635 | 1,6743 | 19,465025 | 5,32435 |
| Altura curvas | 2,92 | 27,94 | 26,93 | 7,743925 | 2,37 | 20,67 | 12,08 | 5,102625 | 2,44 | 18,84 | 12,76 | 4,922325 |
| PÍXELES PROMEDIO | dilución 4= 0,012434 M | | | | dilución 4,5= 0,011041 M | | | | | | | |
| | R | G | B | K | R | G | B | K | | | | |
| Máximo | 2,54666667 | 222 | 41,36 | 51,8624 | 2,39 | 220,04 | 40,01 | 51,5962 | | | | |
| Mínimo | 0 | 203,306667 | 24,94 | 47,0376333 | 0 | 204,82 | 25,82 | 47,56805 | | | | |
| Máxima D.O. | 32 | 2,019 | 22,8023 | 6,03403333 | 32 | 1,978125 | 22,52995 | 5,978925 | | | | |
| Mínima D.O. | 30,9114 | 1,56606667 | 18,23985 | 5,10493333 | 30,977225 | 1,608775 | 18,58215 | 5,178075 | | | | |
| Altura curvas | 2,54666667 | 18,6933333 | 16,42 | 4,82476667 | 2,39 | 15,22 | 14,19 | 4,02815 | | | | |

Análisis por TLC analyser de Fotografías de Placas de TLC de Plantas de Extracción por Solventes de cobre.

En el siguiente análisis se presentará una foto del análisis en TLC analyser de cada planta junto con el promedio de pixeles de RGB y K de fase orgánica de aldoxima y/o cetoxima, según corresponda.

Planta de SX 1, dilución 1 y 2 a la muestra, fase orgánica tipo aldoxima.

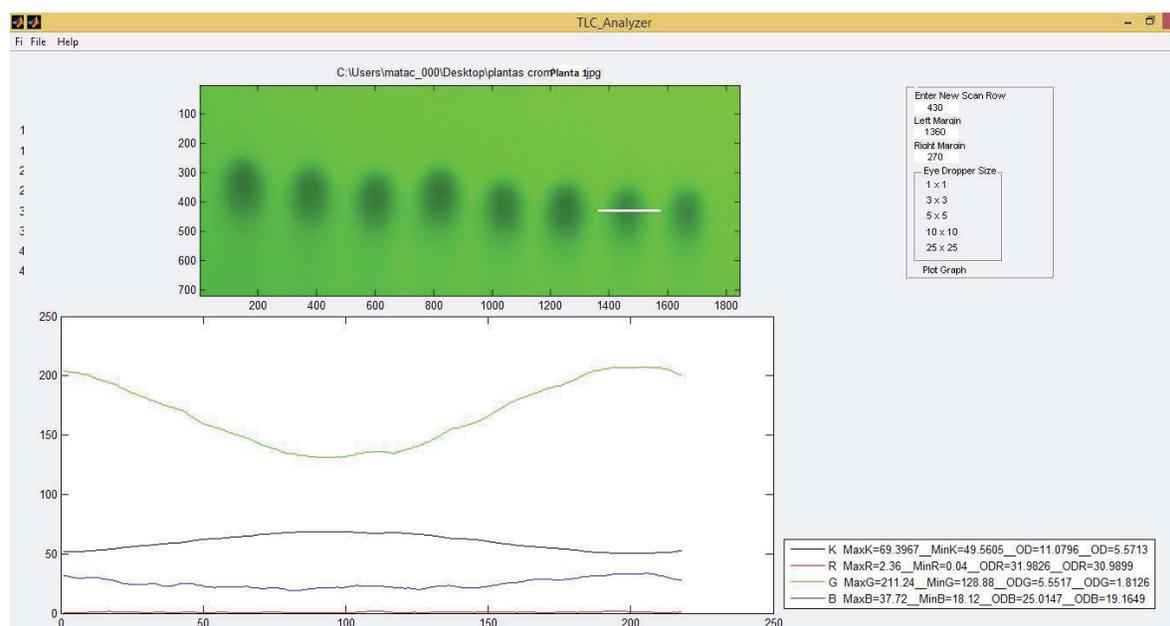


Figura C22: Análisis por TLC analyser al espectro 7 de Fase orgánica degradada del tipo Aldoxima; dilución 1 Planta SX n°1.

Tabla C24: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima, dilución 1 Planta n°1.

| Planta n°1 Aldehído | R | | | | | G | | | | |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|-------------|---------|---------|---------|------------------|
| | Máximo | 3,24 | 2,36 | 2,2 | 2,36 | 2,54 | 206,72 | 211,24 | 215,16 | 219,4 |
| Mínimo | 0 | 0,04 | 0 | 0 | 0,01 | 119,64 | 128,88 | 128,88 | 131,6 | 127,25 |
| Máxima D.O. | 32 | 31,9826 | 32 | 32 | 31,99565 | 6,2946 | 5,5517 | 5,5517 | 5,3503 | 5,687075 |
| Mínima D.O. | 30,6214 | 30,9899 | 31,0573 | 30,9899 | 30,914625 | 1,9274 | 1,8126 | 1,7185 | 1,6223 | 1,7702 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 32,88 | 37,72 | 39,16 | 42,84 | 38,15 | 71,4607 | 69,3967 | 69,3967 | 68,697 | 69,737775 |
| Mínimo | 19,04 | 18,12 | 17,6 | 18,2 | 18,24 | 50,7967 | 49,5605 | 48,4812 | 47,6042 | 49,11065 |
| Máxima D.O. | 24,7039 | 25,0147 | 25,1921 | 24,9875 | 24,97455 | 11,9012 | 11,0796 | 11,0796 | 10,8142 | 11,21865 |
| Mínima D.O. | 20,4679 | 19,1649 | 18,7934 | 17,8766 | 19,0757 | 5,8152 | 5,5713 | 5,3668 | 5,2061 | 5,48985 |

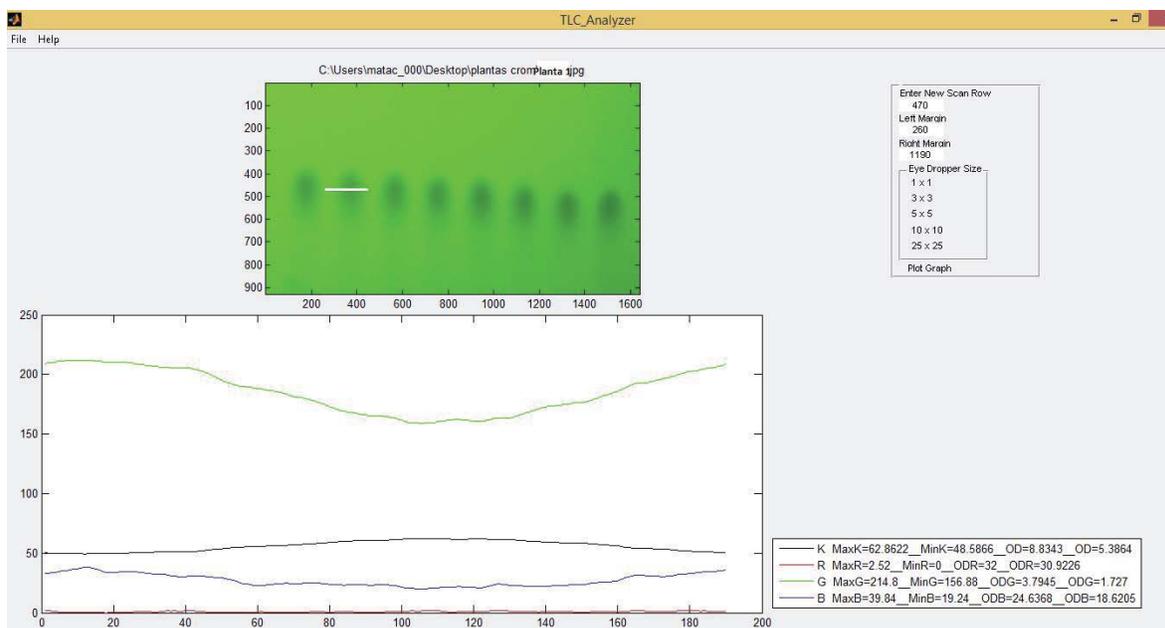


Figura C23: Análisis por TLC analyser al espectro 2 de Fase orgánica degradada del tipo Aldoxima; dilución 2 Planta SX n°1.

Tabla C25: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima, dilución 2 Planta n°1.

| Planta n°1 Aldehído | R | | | | | G | | | | |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|-------------|---------|---------|---------|------------------|
| | Máximo | 2,96 | 2,52 | 2,52 | 2,52 | 2,63 | 215,84 | 214,8 | 212,68 | 214,8 |
| Mínimo | 0 | 0,04 | 0 | 0 | 0,01 | 155,88 | 156,88 | 151,96 | 156,88 | 155,4 |
| Máxima D.O. | 32 | 31,9826 | 32 | 32 | 31,99565 | 3,8465 | 3,7945 | 4,0569 | 3,7945 | 3,8731 |
| Mínima D.O. | 30,7382 | 30,9226 | 30,9226 | 30,9226 | 30,8765 | 1,7027 | 1,727 | 1,7774 | 1,727 | 1,733525 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 39,88 | 39,16 | 40,24 | 39,84 | 39,78 | 63,1834 | 62,8622 | 63,9316 | 62,8622 | 63,20985 |
| Mínimo | 18,84 | 19,24 | 18,92 | 19,24 | 19,06 | 48,5071 | 48,6083 | 49,1351 | 48,5866 | 48,709275 |
| Máxima D.O. | 24,7711 | 24,6368 | 24,7442 | 24,6368 | 24,697225 | 8,9332 | 8,8343 | 9,1678 | 8,8343 | 8,9424 |
| Mínima D.O. | 18,6104 | 18,7934 | 18,5196 | 18,6205 | 18,635975 | 5,3716 | 5,3905 | 5,4898 | 5,3864 | 5,409575 |

Planta de SX N°2, dilución 3 y 4 a la muestra, reactivo tipo aldoxima.

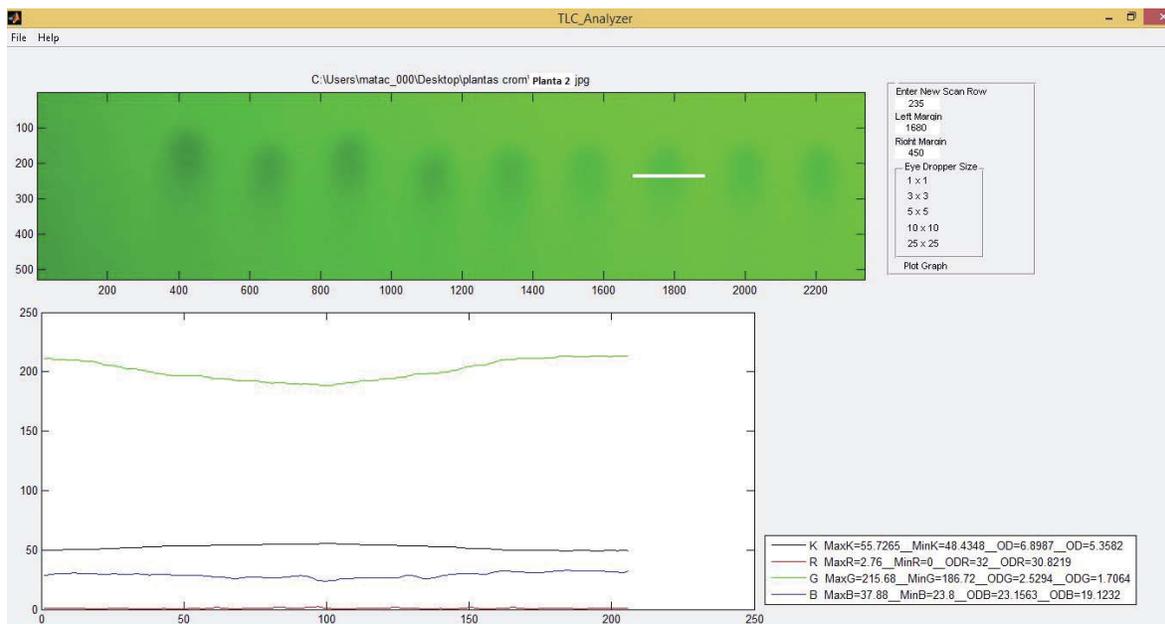


Figura C24: Análisis por TLC analyser al espectro 7 de Fase orgánica degradada del tipo Aldoxima; dilución 3 Planta SX n°2.

Tabla C26: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima, dilución 3 Planta n°2.

| Planta n°2 | R | | | | | G | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Aldehído | | | | | | | | | | |
| Máximo | 2,28 | 2,76 | 2,36 | 2,76 | 2,54 | 211,16 | 215,52 | 216,08 | 215,68 | 214,61 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 184,2 | 186,68 | 186,12 | 186,72 | 185,93 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2,6176 | 2,5308 | 2,5502 | 2,5294 | 2,557 |
| Mínima D.O. | 31,0236 | 30,8219 | 30,9899 | 30,8219 | 30,914325 | 1,8145 | 1,7101 | 1,6972 | 1,7064 | 1,73205 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 31,04 | 33,84 | 34,92 | 37,88 | 34,42 | 56,4568 | 55,8386 | 56,0696 | 55,7265 | 56,022875 |
| Mínimo | 21,08 | 22,96 | 22,24 | 23,8 | 22,52 | 49,8963 | 48,7253 | 48,5624 | 48,4348 | 48,9047 |
| Máxima D.O. | 24,0284 | 23,4222 | 23,6525 | 23,1563 | 23,56485 | 7,0755 | 6,9256 | 6,9812 | 6,8987 | 6,97025 |
| Mínima D.O. | 20,9863 | 20,2026 | 19,9082 | 19,1232 | 20,055075 | 5,6366 | 5,4124 | 5,3819 | 5,3582 | 5,447275 |

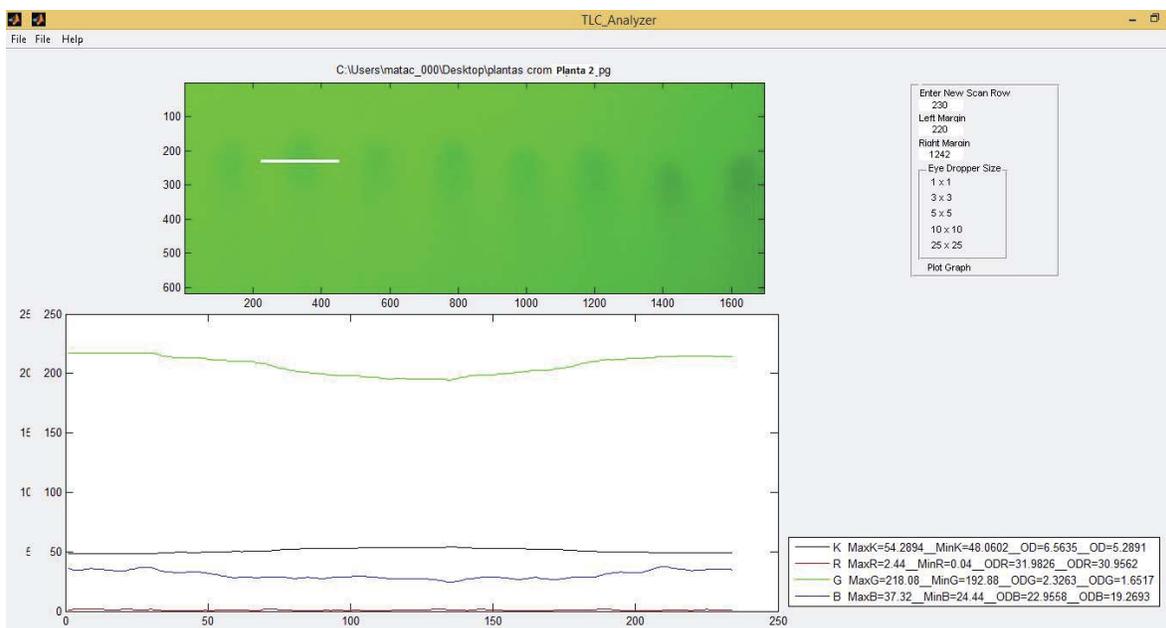


Figura C25: Análisis por TLC analyser al espectro 3 de Fase orgánica degradada del tipo Aldoxima; dilución 4 Planta SX n°2.

Tabla C27: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima, dilución 4 Planta n°2.

| Planta n°2 Aldehído | R | | | | | G | | | | |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|-------------|---------|---------|---------|------------------|
| | Máximo | 2,44 | 2,44 | 2,44 | 2,16 | 2,37 | 218,08 | 218,08 | 218,08 | 213,04 |
| Mínimo | 0 | 0,04 | 0 | 0 | 0,01 | 193,92 | 192,88 | 193,12 | 192,88 | 193,2 |
| Máxima D.O. | 32 | 31,9826 | 32 | 32 | 31,99565 | 2,2937 | 2,3263 | 2,3187 | 2,4443 | 2,34575 |
| Mínima D.O. | 30,9562 | 30,9562 | 30,9562 | 31,0742 | 30,9857 | 1,6517 | 1,6517 | 1,6517 | 1,6517 | 1,6517 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 37,32 | 37,32 | 37,32 | 33,76 | 36,43 | 54,0379 | 54,2894 | 53,9522 | 55,229 | 54,377125 |
| Mínimo | 24,44 | 24,44 | 24,44 | 25,16 | 24,62 | 48,093 | 48,0602 | 48,1232 | 49,3618 | 48,40955 |
| Máxima D.O. | 22,9558 | 22,9558 | 22,9558 | 22,7322 | 22,8999 | 6,5066 | 6,5635 | 6,4873 | 6,7808 | 6,58455 |
| Mínima D.O. | 19,2693 | 19,2693 | 19,2693 | 20,2246 | 19,508125 | 5,2951 | 5,2891 | 5,3006 | 5,5331 | 5,354475 |

Planta de SX N°3, dilución 1 y 2 a la muestra, reactivo mezcla de aldoxima y cetoxima.

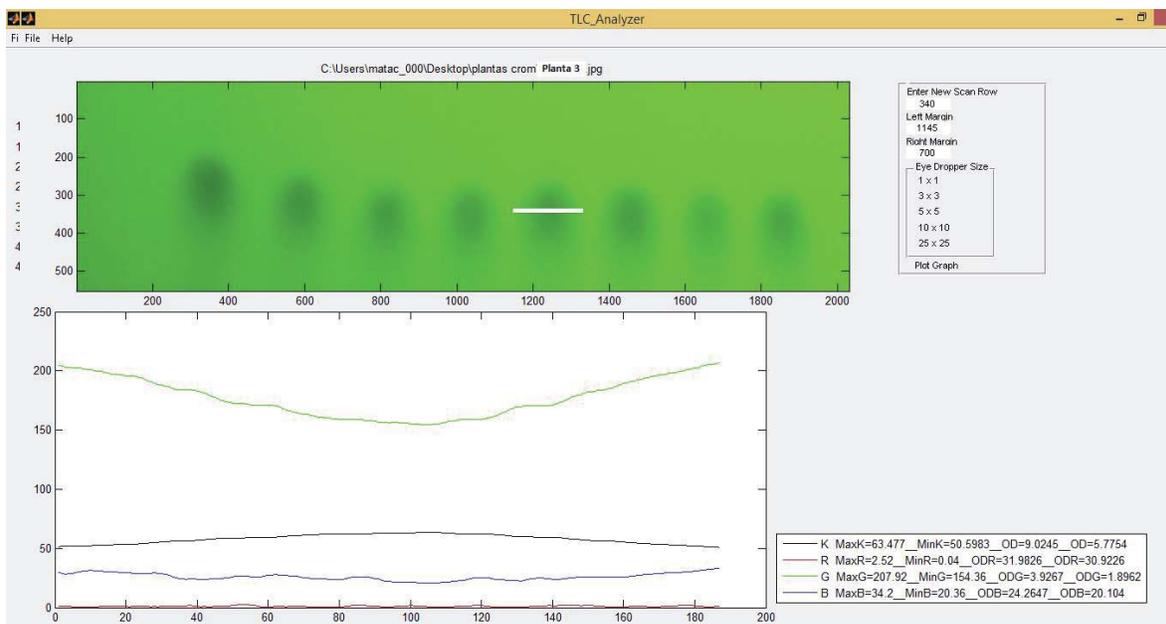


Figura C26: Análisis por TLC analyser al espectro 5 de Fase orgánica degradada de Aldoxima; dilución 1 Planta SX n°3.

Tabla C28: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima de Planta n°3.

| Planta n°3 Aldehído | R | | | | | G | | | | |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|------------|---------|---------|---------|------------------|
| | Máximo | 2,76 | 2,76 | 2,52 | 2,76 | 2,7 | 217 | 216,4 | 207,92 | 216,84 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 162,92 | 162,92 | 154,36 | 166,36 | 161,64 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 31,9826 | 31,9826 | 31,9913 | 3,4955 | 3,4955 | 3,9267 | 3,3358 | 3,563375 |
| Mínima D.O. | 30,8216 | 30,8219 | 30,9226 | 30,8219 | 30,847 | 1,6761 | 1,6898 | 1,8962 | 1,6797 | 1,73545 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 40,52 | 37,48 | 34,2 | 40,12 | 38,08 | 61,3474 | 61,3474 | 63,477 | 60,5818 | 61,6884 |
| Mínimo | 20,6 | 20,6 | 20,36 | 20,76 | 20,58 | 48,1347 | 48,3495 | 50,5983 | 48,0374 | 48,779975 |
| Máxima D.O. | 24,1856 | 24,1856 | 24,2647 | 24,1331 | 24,19225 | 8,3824 | 8,3824 | 9,0245 | 8,1629 | 8,48805 |
| Mínima D.O. | 18,4492 | 19,2275 | 20,104 | 18,5498 | 19,082625 | 5,3027 | 5,3423 | 5,7754 | 5,2849 | 5,426325 |

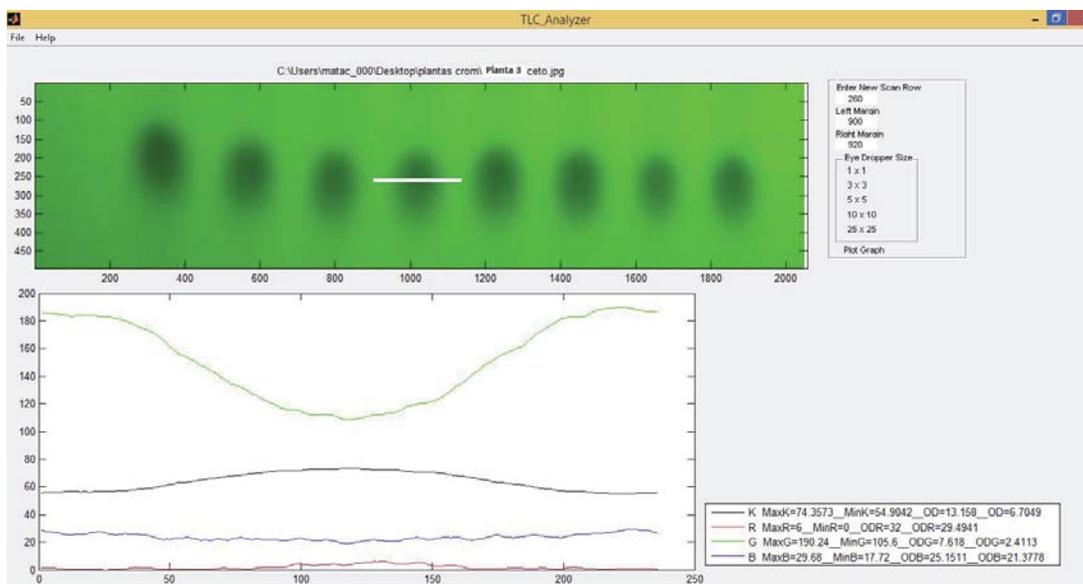


Figura C27: Análisis por TLC analyser al espectro 4 de Fase orgánica degradada de Cetoxima; dilución 1 Planta SX n°3.

Tabla C29: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Cetoxima, dilución 1 Planta n°3.

| Planta n°3 Cetona | R | | | | | G | | | | |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|-------------|---------|---------|---------|------------------|
| | Máximo | 6,04 | 4,08 | 6,32 | 6 | 5,61 | 196,68 | 198,64 | 194,28 | 190,24 |
| Mínimo | 0,04 | 0 | 0,04 | 0 | 0,02 | 105,12 | 113,08 | 103,6 | 105,6 | 106,85 |
| Máxima D.O. | 31,9826 | 32 | 31,9826 | 32 | 31,9913 | 7,6679 | 6,8816 | 7,8279 | 7,618 | 7,49885 |
| Mínima D.O. | 29,478 | 30,2738 | 29,3661 | 29,4941 | 29,653 | 2,2092 | 2,1511 | 2,2825 | 2,4113 | 2,263525 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 30,16 | 29,92 | 28,84 | 29,68 | 29,65 | 74,4919 | 72,987 | 74,6916 | 74,3573 | 74,13195 |
| Mínimo | 18,72 | 16,64 | 17,72 | 17,72 | 17,7 | 53,3198 | 52,8822 | 53,8379 | 54,9042 | 53,736025 |
| Máxima D.O. | 24,8116 | 25,523 | 25,1511 | 25,1511 | 25,1592 | 13,2195 | 12,5477 | 13,3113 | 13,158 | 13,059125 |
| Mínima D.O. | 21,2388 | 21,3081 | 21,6232 | 21,3778 | 21,386975 | 6,3466 | 6,2511 | 6,4616 | 6,7049 | 6,44105 |

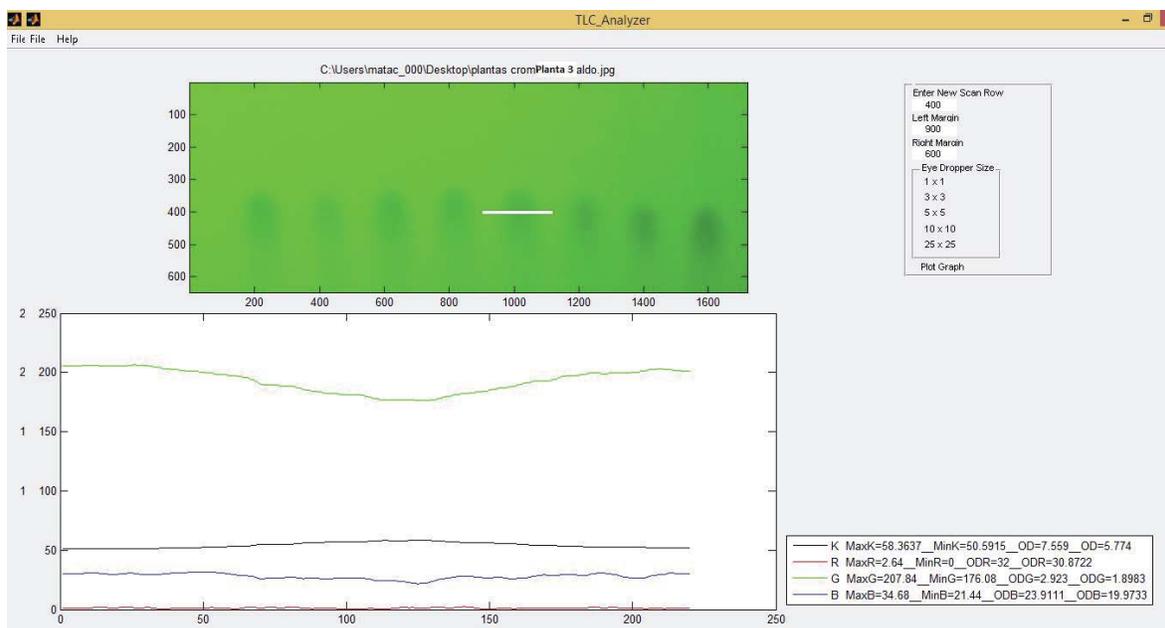


Figura C28: Análisis por TLC analyser al espectro 5 de Fase orgánica degradada de Aldoxima; dilución 2 Planta SX n°3.

Tabla C30: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima, dilución 2 Planta n°3.

| Planta n°3 Aldehído | R | | | | | G | | | | |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------|-------------|---------|---------|---------|------------------|
| | Máximo | 2,56 | 2,64 | 2,68 | 2,4 | 2,57 | 214,76 | 207,84 | 213,76 | 204,6 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 182,68 | 176,08 | 181,24 | 172,2 | 178,05 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2,6722 | 2,923 | 2,725 | 3,0813 | 2,850375 |
| Mínima D.O. | 30,9058 | 30,8722 | 30,8554 | 30,973 | 30,9016 | 1,7279 | 1,8983 | 1,7515 | 1,9838 | 1,840375 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 39,12 | 34,68 | 38,12 | 32,2 | 36,03 | 56,7139 | 58,3637 | 57,0022 | 59,2365 | 57,829075 |
| Mínimo | 23,48 | 21,44 | 22,92 | 21,92 | 22,44 | 48,8123 | 50,5915 | 49,0005 | 51,3979 | 49,95055 |
| Máxima D.O. | 23,2572 | 23,9111 | 23,4349 | 23,7556 | 23,5897 | 7,1389 | 7,5915 | 7,2105 | 7,7911 | 7,433 |
| Mínima D.O. | 18,8037 | 19,9733 | 19,061 | 20,658 | 19,624 | 5,4287 | 5,774 | 5,4643 | 5,9377 | 5,651175 |

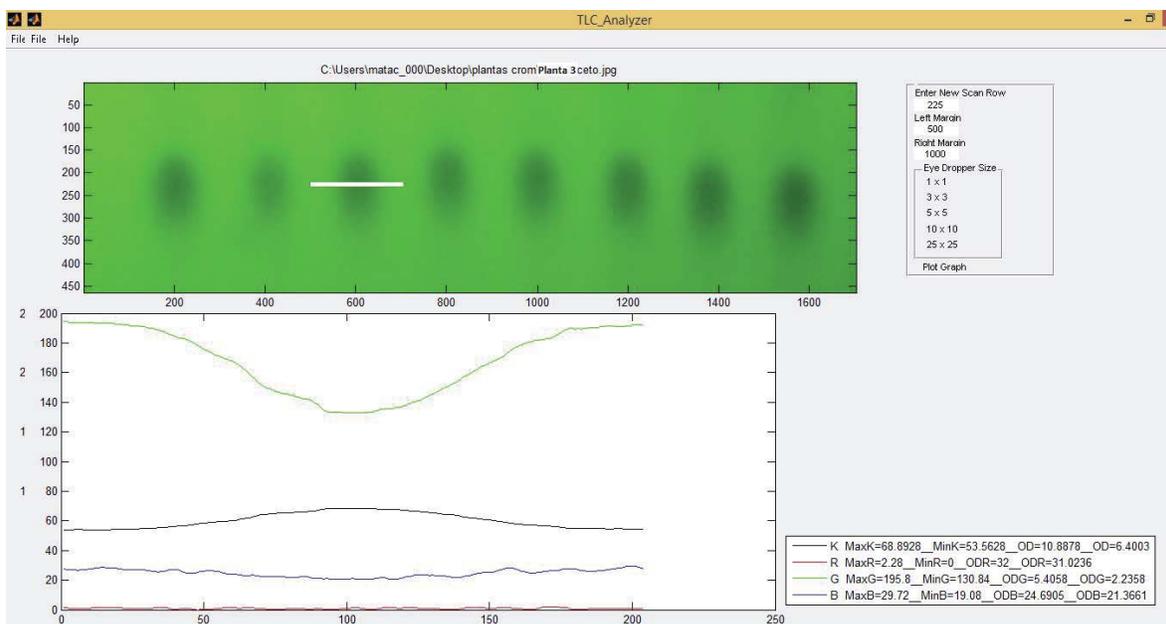


Figura C29: Análisis por TLC analyser al espectro 3 de Fase orgánica degradada de Cetoxima; dilución 2 Planta SX n°3.

Tabla C31: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Cetoxima, dilución 2 Planta n°3.

| Planta n°3 Cetona | R | | | | | G | | | | |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|-------------|---------|---------|---------|-----------------|
| | Máximo | 2,44 | 2,28 | 2,76 | 2,48 | 2,49 | 197,56 | 195,8 | 194,96 | 191,96 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0,04 | 0,01 | 131,08 | 130,84 | 133,24 | 128,2 | 130,84 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 31,9826 | 31,99565 | 5,3882 | 5,4058 | 5,2323 | 5,6033 | 5,4074 |
| Mínima D.O. | 30,9562 | 31,0236 | 30,8219 | 30,9394 | 30,935275 | 2,1829 | 2,2358 | 2,2615 | 2,3556 | 2,25895 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 29,52 | 29,72 | 31,32 | 29 | 29,89 | 68,8626 | 68,8928 | 68,3533 | 69,6201 | 68,9322 |
| Mínimo | 17,52 | 19,08 | 19,2 | 17,44 | 18,31 | 53,1088 | 53,5628 | 53,7758 | 54,4268 | 53,71855 |
| Máxima D.O. | 25,2195 | 24,6905 | 24,6502 | 25,247 | 24,9518 | 10,8764 | 10,8878 | 10,6861 | 11,1657 | 10,904 |
| Mínima D.O. | 21,4223 | 21,3661 | 20,9065 | 21,5763 | 21,3178 | 6,3004 | 6,4003 | 6,4477 | 6,5948 | 6,4358 |

La siguiente figura corresponde a 2 Plantas de SX, Planta 4 y 7, ambas con fases orgánicas del tipo aldoxima, dilución 4 de la muestra. La figura detalla 8 espectros, de los cuales 4 del sector izquierdo corresponden a la Planta 7 y los 4 restantes a la Planta 4. Para los espectros de la Planta 4 se debe mencionar que el primer espectro se estropeó al manipular la Placa, es por esto que se analizó solo tres espectros.

Planta de SX N°4, dilución 4 a la muestra, reactivo de aldoxima.

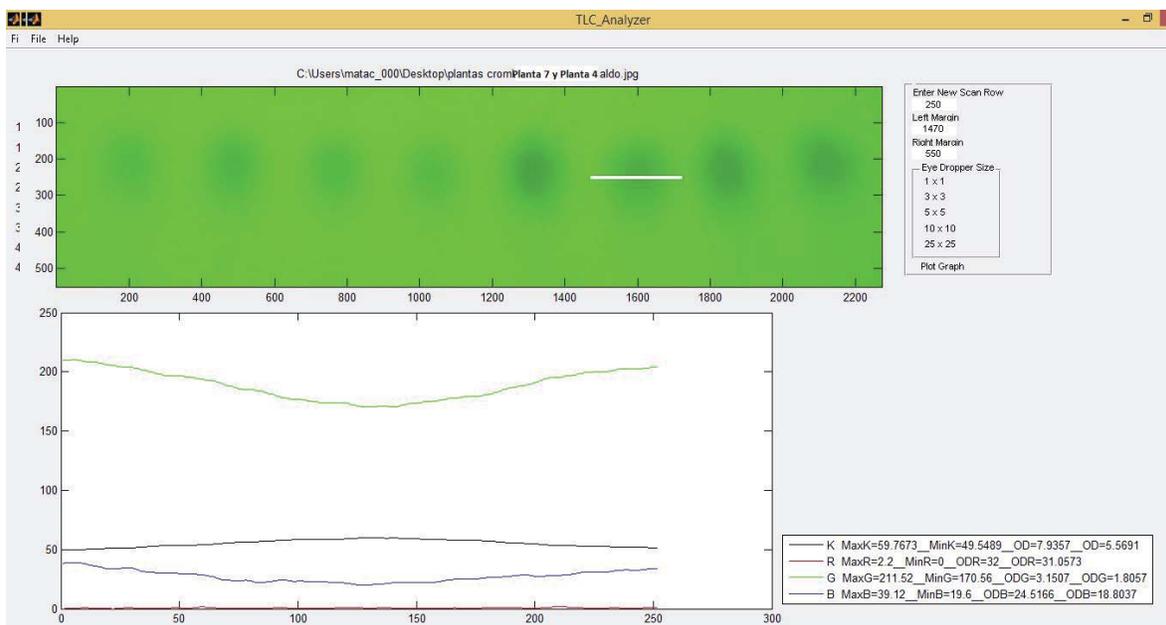


Figura C30: Análisis por TLC analyser al espectro 2 de Fase orgánica degradada de Aldoxima; dilución 4 Planta SX n°4.

Tabla C32: Tabla de datos de TLC analyser de 3 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima de dilución 4 Planta n°4.

| Planta n°4 Aldehído | R | | | | G | | | |
|------------------------|---------|---------|---------|----------------|------------|---------|---------|----------------|
| | Máximo | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 211,52 | 212,84 | 212,18 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 170,56 | 170,72 | 170,64 | 170,64 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 3,1507 | 3,1439 | 3,1473 | 3,1473 |
| Mínima D.O. | 31,0573 | 31,0573 | 31,0573 | 31,0573 | 1,8057 | 1,7736 | 1,78965 | 1,78965 |
| | B | | | | K | | | |
| Máximo | 39,12 | 40,08 | 39,6 | 39,6 | 59,7673 | 59,7053 | 59,7363 | 59,7363 |
| Mínimo | 19,16 | 18,92 | 19,04 | 19,04 | 49,5489 | 49,1021 | 49,3255 | 49,3255 |
| Máxima D.O. | 24,5166 | 24,7442 | 24,6304 | 24,6304 | 7,9357 | 7,9187 | 7,9272 | 7,9272 |
| Mínima D.O. | 18,8037 | 18,5599 | 18,6818 | 18,6818 | 5,5691 | 5,4835 | 5,5263 | 5,5263 |

Planta de SX N°7, dilución 4 a la muestra, reactivo de aldoxima.

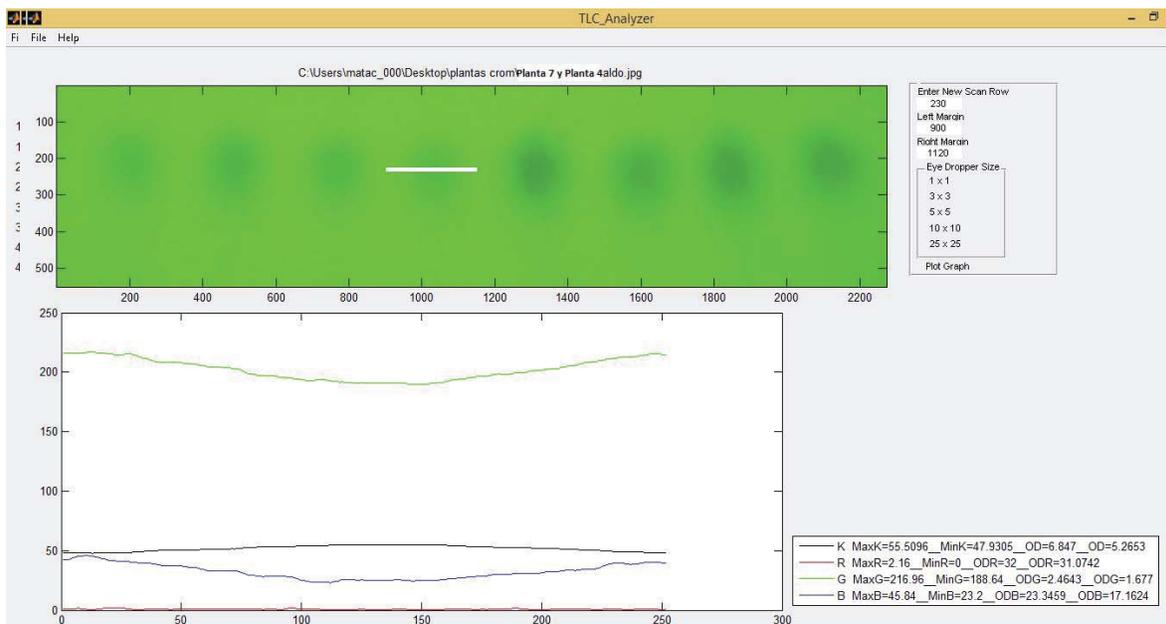


Figura C31: Análisis por TLC analyser al espectro 4 de Fase orgánica degradada de Aldoxima; dilución 4 Planta SX n°7.

Tabla C33: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima de dilución 4 Planta n°7.

| Planta n°7 Aldehído | R | | | | | G | | | | |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|-------------|---------|---------|---------|-----------------|
| | Máximo | 2,64 | 3 | 2,72 | 2,16 | 2,63 | 216,84 | 216,96 | 217,8 | 216,96 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 178,48 | 188,64 | 184,72 | 188,64 | 185,12 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2,8292 | 2,4643 | 2,5991 | 2,4643 | 2,589225 |
| Mínima D.O. | 30,8722 | 30,7215 | 30,8386 | 31,0742 | 30,876625 | 1,6797 | 1,6777 | 1,658 | 1,6777 | 1,673275 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 47,2 | 46,28 | 46,44 | 45,84 | 46,44 | 57,7137 | 55,5096 | 56,3497 | 55,5096 | 56,27065 |
| Mínimo | 20,44 | 23,2 | 22,2 | 23,2 | 22,26 | 47,8327 | 47,8045 | 47,7213 | 47,9305 | 47,82225 |
| Máxima D.O. | 24,2383 | 23,3459 | 23,6654 | 23,3459 | 23,648875 | 7,3906 | 6,847 | 7,0493 | 6,847 | 7,033475 |
| Mínima D.O. | 16,8481 | 17,06 | 17,023 | 17,1624 | 17,023375 | 5,2475 | 5,2424 | 5,2273 | 5,2653 | 5,245625 |

Planta de SX N°6, dilución 1 y 2 a la muestra, reactivo mezcla de aldoxima y cetoxima.

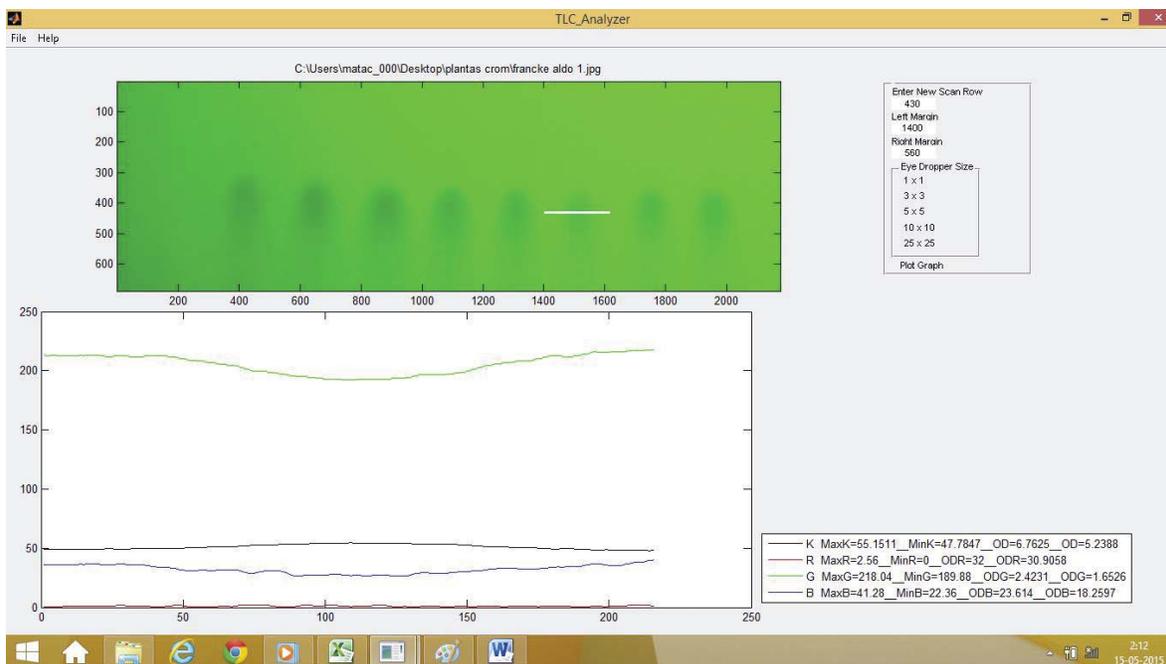


Figura C32: Análisis por TLC analyser al espectro 6 de Fase orgánica degradada de Aldoxima; dilución 1 Planta SX n°6.

Tabla C34: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima de dilución 1 Planta n°6.

| Planta n°6 | R | | | | | G | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Aldehído | | | | | | | | | | |
| Máximo | 2,56 | 2,56 | 2,72 | 2,32 | 2,54 | 218,04 | 218,08 | 219,56 | 219,88 | 218,89 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 189,88 | 189,84 | 186,52 | 184,4 | 187,66 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2,4231 | 2,4244 | 2,5363 | 2,6105 | 2,498575 |
| Mínima D.O. | 30,9058 | 30,9058 | 30,8386 | 31,0067 | 30,914225 | 1,6526 | 1,6517 | 1,6188 | 1,6117 | 1,6337 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 41,28 | 41,28 | 41,88 | 42,24 | 41,67 | 55,1511 | 55,2061 | 55,9326 | 55,4418 | 55,4329 |
| Mínimo | 22,36 | 22,36 | 23,12 | 23 | 22,71 | 47,7847 | 47,838 | 47,5073 | 47,3689 | 47,624725 |
| Máxima D.O. | 23,614 | 23,614 | 23,3713 | 23,4095 | 23,5022 | 6,7625 | 6,7754 | 6,9482 | 7,0719 | 6,8895 |
| Mínima D.O. | 18,2597 | 18,2597 | 18,1114 | 18,023 | 18,16345 | 5,2388 | 5,2485 | 5,1887 | 5,1638 | 5,20995 |

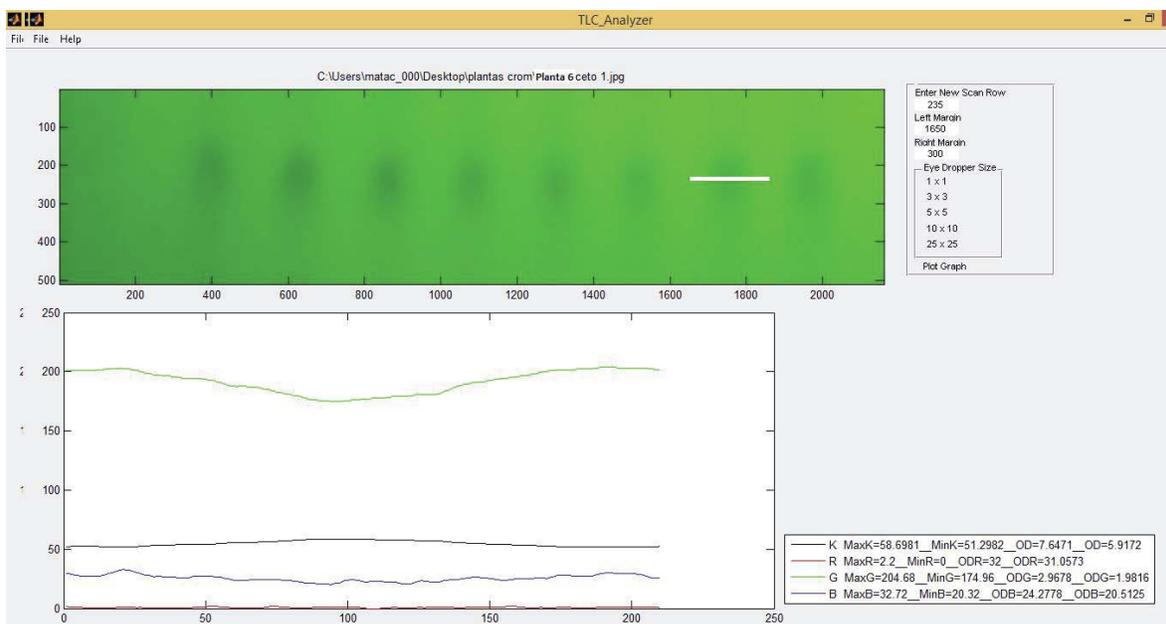


Figura C33: Análisis por TLC analyser al espectro 7 de Fase orgánica degradada de Cetoxima; dilución 1 Planta SX n°6.

Tabla C35: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Cetoxima de dilución 1 Planta n°6.

| Planta n°3 Cetona | R | | | | | G | | | | |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Máximo | 2,24 | 2,68 | 2,6 | 2,2 | 2,43 | 194,4 | 199,04 | 206,52 | 204,68 | 201,16 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 163,76 | 169,2 | 175,64 | 174,96 | 170,89 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 3,4558 | 3,2095 | 2,2905 | 2,9678 | 2,9809 |
| Mínima D.O. | 31,0405 | 30,8554 | 30,889 | 31,0573 | 30,96055 | 2,2787 | 2,1395 | 1,9327 | 1,9816 | 2,083125 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 28,88 | 28,44 | 33,2 | 32,72 | 30,81 | 61,323 | 60,0629 | 58,5873 | 58,6981 | 59,667825 |
| Mínimo | 19,2 | 19,48 | 20,04 | 20,32 | 19,76 | 54,0369 | 52,8934 | 50,7473 | 51,2982 | 52,24395 |
| Máxima D.O. | 24,6502 | 24,5566 | 24,3704 | 24,2778 | 24,46375 | 8,3753 | 8,0175 | 7,6178 | 7,6471 | 7,914425 |
| Mínima D.O. | 21,6115 | 21,7411 | 20,3791 | 20,5125 | 21,06105 | 6,5063 | 6,2535 | 5,8053 | 5,9172 | 6,120575 |

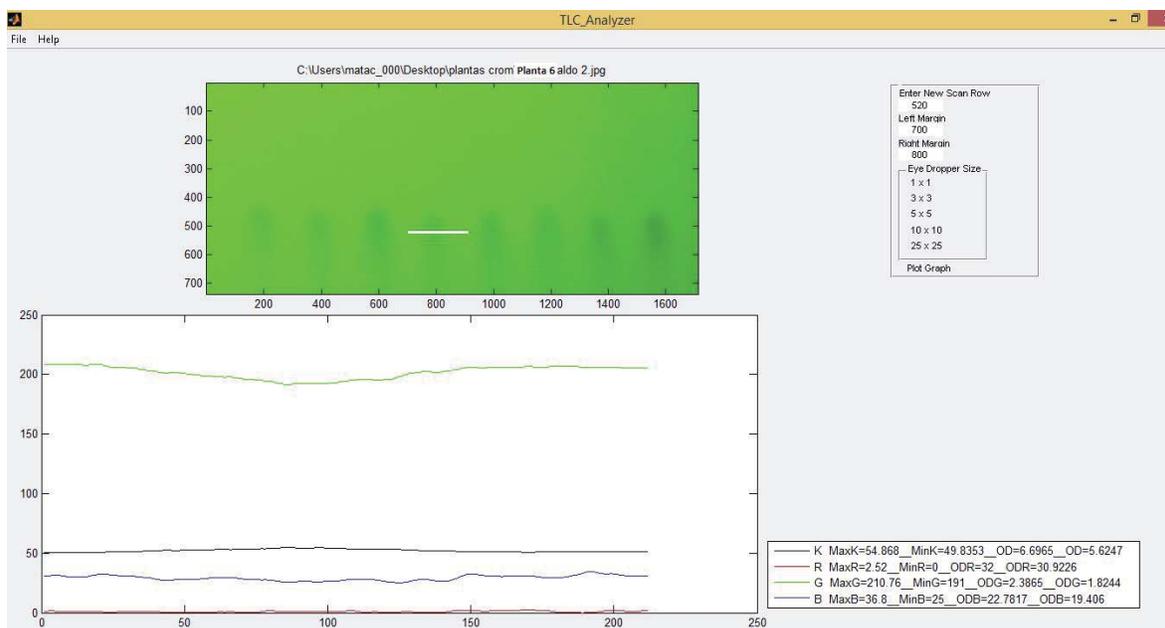


Figura C34: Análisis por TLC analyser al espectro 4 de Fase orgánica degradada de Aldoxima; dilución 2 Planta SX n°6.

Tabla C36: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Aldoxima de dilución 2 Planta n°6.

| Planta n°6 Aldehído | R | | | | | G | | | | |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|-------------|---------|---------|---------|-----------------|
| | Máximo | 2,52 | 2,84 | 2,52 | 2,96 | 2,71 | 211,88 | 211,88 | 210,76 | 206,96 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 191 | 191,44 | 191 | 186,16 | 189,9 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2,3865 | 2,3723 | 2,3865 | 2,5488 | 2,423525 |
| Mínima D.O. | 30,9226 | 30,7884 | 30,9226 | 30,7382 | 30,84295 | 1,7969 | 1,7969 | 1,8244 | 1,9211 | 1,834825 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 36,8 | 37,12 | 36,8 | 33,12 | 35,96 | 54,868 | 54,7173 | 54,868 | 55,9705 | 55,10595 |
| Mínimo | 25 | 24,4 | 25 | 23 | 24,35 | 49,6277 | 49,6129 | 49,8353 | 50,6401 | 49,929 |
| Máxima D.O. | 22,7817 | 22,9682 | 22,7817 | 23,4095 | 22,985275 | 6,6965 | 6,6616 | 6,6965 | 6,9573 | 6,752975 |
| Mínima D.O. | 19,406 | 19,3218 | 19,406 | 20,4013 | 19,633775 | 5,5843 | 5,5815 | 5,6247 | 5,7837 | 5,64355 |

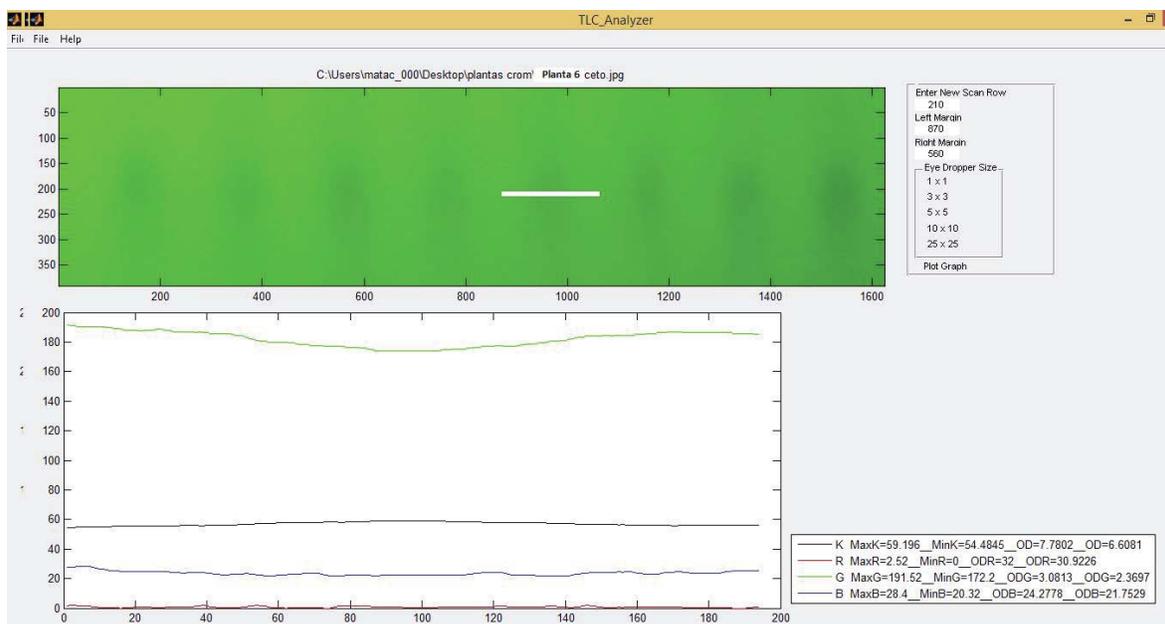


Figura C35: Análisis por TLC analyser al espectro 5 de Fase orgánica degradada de Cetoxima; dilución 2 Planta SX n°6.

Tabla C37: Tabla de datos de TLC analyser de 4 espectros de fase orgánica del tipo Cetoxima de dilución 2 Planta n°6.

| Planta n°6 Cetona | R | | | | | G | | | | |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| Máximo | 2,32 | 2,52 | 2,08 | 2,52 | 2,36 | 199,32 | 191,52 | 194,44 | 194,36 | 194,91 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 181,48 | 172,2 | 178,32 | 178,32 | 177,58 |
| Máxima D.O. | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 2,7162 | 3,0813 | 2,8354 | 3,0813 | 2,92855 |
| Mínima D.O. | 31,0067 | 30,9226 | 31,108 | 30,9226 | 30,989975 | 2,1313 | 2,3697 | 2,2775 | 2,2775 | 2,264 |
| | B | | | | | K | | | | |
| Máximo | 30,84 | 28,4 | 29,32 | 28,24 | 29,2 | 57,0652 | 59,196 | 57,8926 | 59,196 | 58,33745 |
| Mínimo | 21,32 | 20,32 | 20,88 | 20,32 | 20,71 | 52,7421 | 54,4845 | 53,8487 | 54,5566 | 53,907975 |
| Máxima D.O. | 23,9501 | 24,2778 | 24,0938 | 24,2778 | 24,149875 | 7,2263 | 7,7802 | 7,4365 | 7,7802 | 7,5558 |
| Mínima D.O. | 21,0434 | 21,7529 | 21,4826 | 21,8003 | 21,5198 | 6,2208 | 6,6081 | 6,464 | 6,6246 | 6,479375 |

ANEXOS D: Acondicionamiento Experiencia

Polaridad de la fase móvil

La Polaridad de la fase móvil es muy importante para poder determinar el recorrido del espectro de degradación. Esta polaridad de la mezcla se midió con los solventes más recurrentes para la cromatografía, n-hexano y tolueno. El objetivo de este estudio es establecer la razón en volumen de cada reactivo que afectará la polaridad de la mezcla y por lo tanto el recorrido de la especie de interés.

La Polaridad de una mezcla se puede determinar con la ecuación 6.4 del capítulo 6 y se describe como:

$$P = x \cdot P_1 + y \cdot P_2$$

Siendo P: Polaridad mezcla; x: fracción volumétrica del compuesto 1; P₁: Polaridad compuesto 1; y: fracción volumétrica del compuesto 2; P₂: Polaridad compuesto 2.

Tabla D1: Resultados de estudio de polaridad de la fase móvil, Reactivos n-Hexano y Tolueno.

| Razón Solventes | ml n-hexano | ml tolueno | Polaridad mezcla | tiempo [s] | Rf* |
|-----------------|-------------|------------|------------------|------------|--------|
| '1/5 | 10 | 50 | 2,02 | 1147 | 0,7813 |
| '1/3 | 10 | 30 | 1,83 | 1036 | 0,725 |
| '1/2 | 15 | 30 | 1,63 | 1031 | 0,6875 |
| '1/1 | 15 | 15 | 1,25 | 1160 | 0,625 |
| '2/1 | 20 | 10 | 0,87 | 880 | 0,375 |
| '5/1 | 25 | 5 | 0,48 | 904 | 0,25 |

*Rf: Factor de retención o Recorrido muestra, Razón entre distancia del espectro de interés y el recorrido total de la muestra. Polaridad Tolueno= 2,4. Polaridad n-hexano= 0,1.

Las fotografías de las Placas de Cromatografía por capa fina en Anexos B, corresponden a las figuras B17 y B18.

De acuerdo a la tabla D1 de polaridad, se determinó que la polaridad de la mezcla óptima es de 1,25, con un Rf de 0,625. Como muestra en Anexos B, la placa n°4 fue la

elegida, ya que el espectro de interés muestra gran claridad y un recorrido de tal manera que los compuestos de cromatografía se pueden identificar.

Comparación de Cámaras Fotográficas/TLC analyser

En un comienzo del estudio de cuantificación se utilizaba una cámara digital compacta, entregando resultados que sirvieron para identificar comportamientos de las alturas de las curvas de los gráficos de RGB y K, notando una disminución de las alturas de las curvas con una menor concentración de especie degradada.

Se formuló la hipótesis de la calidad de la cámara fotográfica con la desviación estándar de datos de una misma muestra, es decir, las fotografías de una muestra de fase orgánica degradada con cámara digital compacta entregarán valores mayores de desviación estándar que con una cámara fotográfica semi-profesional y al calcular la desviación estándar de los datos, para cámara digital compacta la desviación estándar de datos con respecto al promedio fue mayor que con cámara semi-profesional, como lo muestra la tabla D2.

Tabla D2: Desviaciones estándar de datos de RGB y K de Planta n°4 obtenidos con software “TLC analyser”, Cámara Digital Compacto.

| Cámara Digital Compacto | Desviaciones Estándar de datos de Planta n°4 | | | | | | | |
|----------------------------|--|--------|--------|--------------|--------|--------|--------|--------------|
| | R | | | | G | | | |
| Máximo | 37,28 | 33,24 | 24,96 | 6,280 | 2,52 | 2,5 | 2,4676 | 0,026 |
| Mínimo | 0,04 | 0,16 | 0,08 | 0,061 | 181,72 | 194,12 | 183,36 | 6,736 |
| Máx. D.O. | 31,98 | 31,93 | 31,97 | 0,026 | 2,71 | 2,29 | 2,65 | 0,227 |
| Mín. D.O. | 19,28 | 20,37 | 22,79 | 1,797 | 1,041 | 1,067 | 1,1185 | 0,039 |
| | B | | | | K | | | |
| Máximo | 146,84 | 144,44 | 133,68 | 7,009 | 55,53 | 52,27 | 55,05 | 1,760 |
| Mínimo | 55,92 | 63,48 | 57,44 | 3,999 | 31,47 | 32,31 | 34,17 | 1,382 |
| Máx. D.O. | 14,97 | 13,5 | 14,66 | 0,775 | 6,85 | 6,12 | 6,74 | 0,394 |
| Mín. D.O. | 4,35 | 4,49 | 4,86 | 0,264 | 2,9759 | 3,0532 | 3,2683 | 0,152 |

Tabla D3: Desviaciones estándar de datos de RGB y K de Planta n°4 obtenidos con software “TLC analyser”, Cámara Semi-Profesional.

| Cámara Semi-Profesional | Desviaciones Estándar de datos de Planta n°4 | | | | | | | |
|-------------------------|--|-------|-------|--------------|--------|--------|--------|--------------|
| | R | | | | G | | | |
| Máximo | 2,08 | 2,2 | 2,14 | 0,060 | 212,76 | 212,8 | 212,84 | 0,040 |
| Mínimo | 0 | 0 | 0 | 0,000 | 160,36 | 165,54 | 170,72 | 5,180 |
| Máx. D.O. | 32 | 32 | 32 | 0,000 | 3,619 | 3,38 | 3,144 | 0,238 |
| Mín. D.O. | 31,11 | 31,06 | 31,08 | 0,025 | 1,77 | 1,77 | 1,774 | 0,002 |
| | B | | | | K | | | |
| Máximo | 39,96 | 40,08 | 40,02 | 0,060 | 62,17 | 59,71 | 60,94 | 1,230 |
| Mínimo | 16,76 | 18,92 | 17,84 | 1,080 | 49,13 | 49,1 | 49,11 | 0,015 |
| Máx. D.O. | 25,48 | 24,74 | 25,13 | 0,370 | 8,62 | 7,92 | 8,27 | 0,350 |
| Mín. D.O. | 18,59 | 18,56 | 18,58 | 0,015 | 5,49 | 5,49 | 5,48 | 0,006 |

En las tablas anteriores D3 y D4 muestran un gran desvío por parte de la cámara digital compacto, obteniendo desviaciones estándar altas de hasta 7. Los datos de la Cámara fotográfica Semi-Profesional demostraron la hipótesis planteada, las desviaciones estándar con respecto al promedio son muy inferiores en una cámara semi-profesional, lo cual permite obtener datos representativos a través de software de aplicación de cada muestra.

ANEXOS E: OBTENCIÓN DE PATRÓN DE COMPORTAMIENTO DE FASES ORGÁNICAS DEGRADADAS

Identificación de Productos degradados a través de la técnica Cromatografía por Capa Fina y software “TLC analyser”.

El capítulo 4 habla de la degradación y los productos derivados de degradación. La degradación hidrolítica pierde el grupo oximino quedando la estructura de aldehído, esto se debe a una menor cantidad de producto activo presente.

La degradación de reactivos comerciales del tipo hidroxioxima fue cuantificada por cromatografía por capa fina, técnica que separa y cuantifica el espectro derivado de la reacción hidrolítica de degradación. La técnica de Cromatografía por capa fina de reactivos del tipo hidroxioxima detecta solo los compuestos del tipo aldehído (producto derivado de aldoxima) y cetona (producto derivado de cetoxima)⁵.

Para la identificación de los espectros de degradación de reactivos del tipo hidroxioxima bajo luz ultravioleta es necesario hacer cromatografía a la fase orgánica de Plantas de Extracción por Solventes.

La siguiente imagen corresponde a la figura E1, fase orgánica de una planta de SX con oxima del tipo aldoxima.

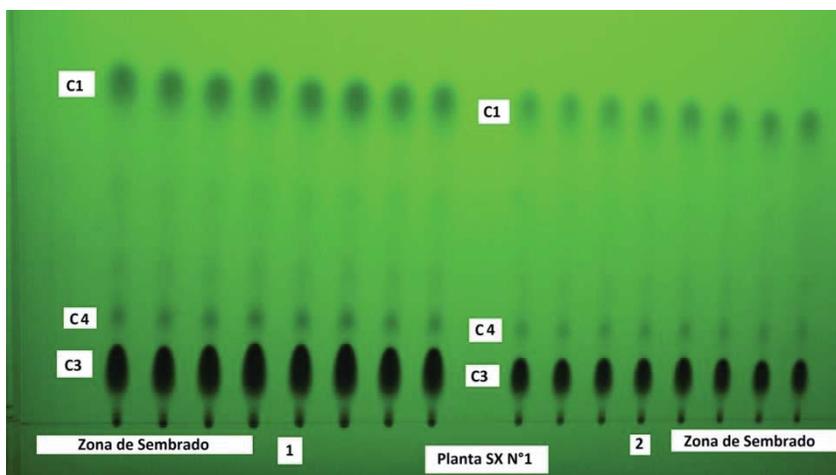


Figura E1: Fotografía de Placa de TLC de fase orgánica de Planta de SX N°1 con zonas importantes marcadas.

En la imagen de la figura D1 se puede identificar diversas zonas como: C1: Compuesto 1, nonil salicilaldehído; C3 y C4: Compuesto 3 y Compuesto 4, espectro presente en todo reactivo de extractante, no identificado; Zona de Sembrado: Zona de sembrado de la muestra; Zona 1: fase orgánica de Planta SX N°1 sin dilución; Zona 2: fase orgánica de Planta SX N°1 con dilución 2.

Se determinó que la zona del espectro de degradación es C1, esto se comprobó en la siguiente imagen, donde se realizó una cromatografía por capa fina del compuesto nonilsalicilaldehído versus una Planta de Extracción por Solventes con extractante mezcla de aldoxima y cetoxima.

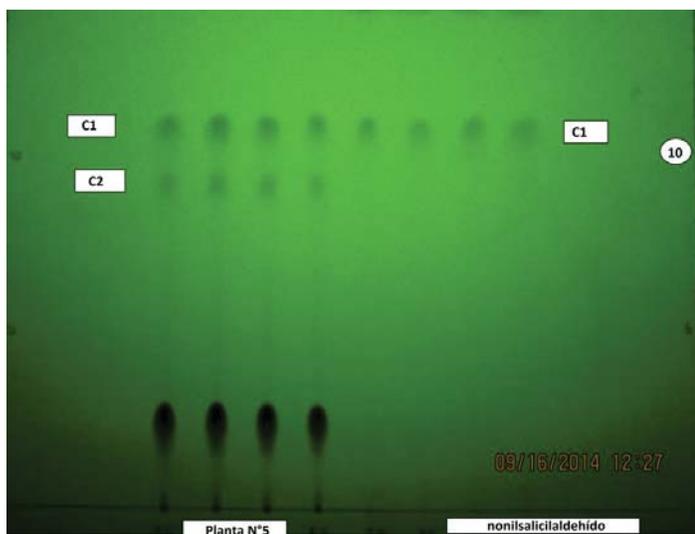


Figura E2: Fotografía de Placa de TLC de fase orgánica de Planta de SX N°5 y Reactivo nonilsalicilaldehído.

La Placa está graduada en centímetros en extremo derecho e izquierdo (figura E2) para obtener recorrido de los compuestos degradados. La comparación del compuesto nonilsalicilaldehído es de suma importancia para determinar el analito derivado de la reacción hidrolítica de degradación. Sabiendo que la técnica de cromatografía solo detecta los compuesto de aldehído y cetona de las fases orgánicas en Extracción por Solventes.

La Planta N°5 contiene dos zonas importantes, C1 y C2, C1 se identificó como un compuesto del tipo aldehído, la zona C2 se identificó como producto del tipo cetona, esto ya que la Planta n°5 contiene extractante mezcla de aldoxima y cetoxima en la fase orgánica, además se puede observar que los espectros presentan poca nitidez, por lo que se concluye la baja concentración del producto degradado.

Las siguientes placas de la figura E3 corresponden a dos plantas de SX de cobre. El historial de la Planta N°3 describe a la fase orgánica con reactivo con mezcla de aldoxima y cetoxima, y la Planta N°1 la fase orgánica pertenece a reactivos del tipo aldoxima.

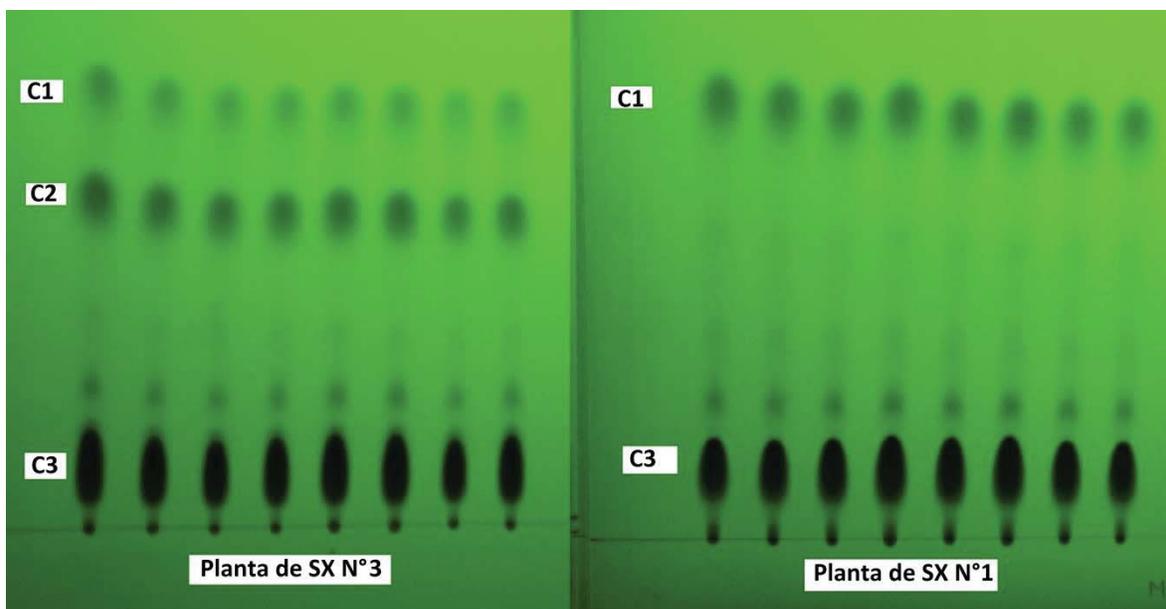


Figura E3: Fotografía de Placas de TLC sobrepuestas de fase orgánica de Planta de SX N°1 y N°2.

Las placas sobrepuestas permiten diferenciar los tipos de espectros de Plantas de extracción por solvente de cobre, una placa de TLC de fase orgánica con aldoxima y cetoxima en el reactivo y una placa de TLC de fase orgánica del tipo aldoxima.

A simple vista se puede notar que Planta de SX contiene una mayor cantidad de moles degradados en la fase orgánica, ahora bien, si analizamos estas fotografías en el programa de “TLC analyser”, los espectros de degradación serán representados por gráficos de RGB y K. Con estos datos es posible representar concentraciones conocidas de moles degradados de las fases orgánicas con números de RGB y K.

Relación de Altura de la curva versus concentración del spot.

Al realizar una cosecha en la placa de la misma muestra al menos 8 spots de la misma concentración, se presume que debería tener valores similares de RGB y K.

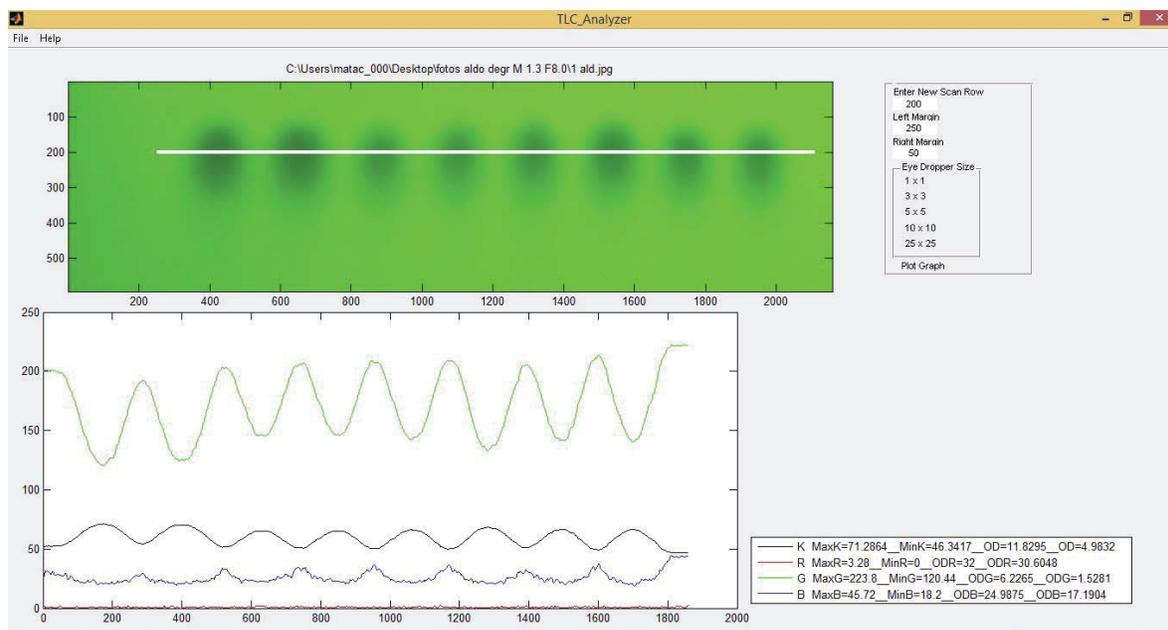


Figura E4: Análisis con el software TLC Analyser para una concentración de 0,07142 M, 8 spots.

De la figura E4: Para una concentración de 0,07142 M de una Planta de SX de cobre, se realizaron 8 spots donde muestra 8 manchas o espectros que representa cada spot, “Enter New Scan Row” de 200; “Left Margin” de 250; “Right Margin” de 50; “Eye Dropper Size” de 5x5.

Para la misma concentración se puede notar en el gráfico una similitud entre las curvas de cada spot, teniendo una clara tendencia especialmente con alturas de las curvas de G (curva verde) y de K (curva negra).

Los espectros en la imagen corresponden a un reactivo del tipo hidroxioxima 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima. La imagen muestra productos de degradación de la oxima,

pudiendo observarse bajo luz ultravioleta sólo productos del tipo aldehído para oximas del tipo aldoxima o cetona a partir de cetoximas.

En este estudio se comprobó que combinando la técnica de cromatografía por capa fina con la fotografía digital, es posible a través del software de aplicación identificar espectros de degradación del tipo aldehído y cetona bajo luz ultravioleta.

Patrón de Comportamiento

El Patrón de Comportamiento entrega datos de RGB y K de Placas de TLC (Cromatografía por Capa fina) de reactivos comerciales de hidroxioxima de tipo aldoxima degradada y de tipo de cetoxima degradada.

El Patrón de comportamiento se construyó basándose en una concentración inicial conocida de una solución degradada, las diluciones a la solución se realizaron para obtener un rango de datos de RGB y K para diversas concentraciones molares. El rango es escogido de acuerdo a las intensidades de los espectros para facilitar el uso de la cámara fotográfica digital. El rango para aldehídos es de [0,07142 M, 0,010213 M] y para cetonas [0,04974 M, 0,01104 M].

Los píxeles promedios obtenidos con el software “TLC analyser” de Máximos y Mínimos de R, G, B y K de concentraciones representativas del rango se detallan a continuación en la tabla 7.16. Vale decir, esta tabla corresponde a sólo una parte de los datos analizados, en Anexos C se detalla las fotos de las placas para cada concentración, ya sea de aldehído o de cetona, en la tabla C22 y C23 corresponde a un cuadro resumen del análisis por TLC analyser del rango de aldehído y cetona.

La tabla C22 y C23, en anexos C, corresponde al análisis de espectros del tipo aldehído con el software TLC analyser. Las concentraciones de aldehído más altas son espectros más oscuros, lo que significa un mayor máximo de k, las alturas son calculadas restando el mínimo al máximo para R, G, B y K, estos números disminuyen a medida que la concentración es menor, por lo menos para G y K.

La tendencia de alturas se demostró anteriormente (“Relación de altura de la curva versus concentración del spot”) al realizar un análisis con TLC analyser a los espectros de una misma muestra, es por esto que este estudio se basó en comparar las alturas de espectros de fases orgánicas de concentraciones desconocidas con el rango de comparación establecido.

Las alturas de las curvas de máximos y mínimos de R, G, B y K para las concentraciones de aldehído y cetona se describen como sigue en las tablas E5 y E6:

Tabla E1: Altura de píxeles promedios para concentraciones de Aldehído.

| Molaridad | R | G | B | K |
|-----------|--------|------------|---------|-----------|
| 0,0714 | 2,64 | 73,55 | 19,71 | 17,748225 |
| 0,0476 | 2,42 | 70,7266667 | 26,2627 | 17,42185 |
| 0,0357 | 2,52 | 53,66 | 17,76 | 13,05045 |
| 0,0286 | 2,45 | 48,67 | 20,72 | 12,0498 |
| 0,0238 | 2,35 | 42,52 | 17,14 | 10,568375 |
| 0,0204 | 2,44 | 41 | 15,59 | 10,13945 |
| 0,0179 | 2,46 | 37,23 | 13,94 | 9,108075 |
| 0,0159 | 2,568 | 34,632 | 20,432 | 8,83096 |
| 0,0143 | 2,52 | 32,2 | 17,56 | 8,1669 |
| 0,0130 | 2,5 | 30,89 | 24,5 | 8,13005 |
| 0,0119 | 2,57 | 29,04 | 20,92 | 7,628975 |
| 0,0110 | 2,6933 | 22,867 | 21,12 | 6,09487 |
| 0,0102 | 2,58 | 20,72 | 22,21 | 5,72215 |

Tabla E2: Altura de píxeles promedios para concentraciones de Cetona.

| Molaridad | R | G | B | K |
|-----------|------|-------|-------|------------|
| 0,049736 | 2,56 | 39,93 | 28,54 | 10,5311 |
| 0,033149 | 2,61 | 38,64 | 30,33 | 10,13615 |
| 0,02486 | 2,76 | 32,89 | 24,81 | 8,79725 |
| 0,0198944 | 2,92 | 27,94 | 26,93 | 7,743925 |
| 0,0165621 | 2,37 | 20,67 | 12,08 | 5,102625 |
| 0,0142245 | 3,44 | 18,84 | 12,76 | 4,922325 |
| 0,012434 | 2,55 | 18,69 | 16,42 | 4,82476667 |
| 0,011041 | 2,39 | 15,22 | 14,19 | 4,02815 |

Con los datos de las tablas de alturas se realizaron gráficos de R, G, B y K, donde se realizó una regresión polinómica con respectivo coeficiente de correlación, R^2 . Para el caso de la tabla E1 de aldehído, se tiene las siguientes figuras E5 y E6.

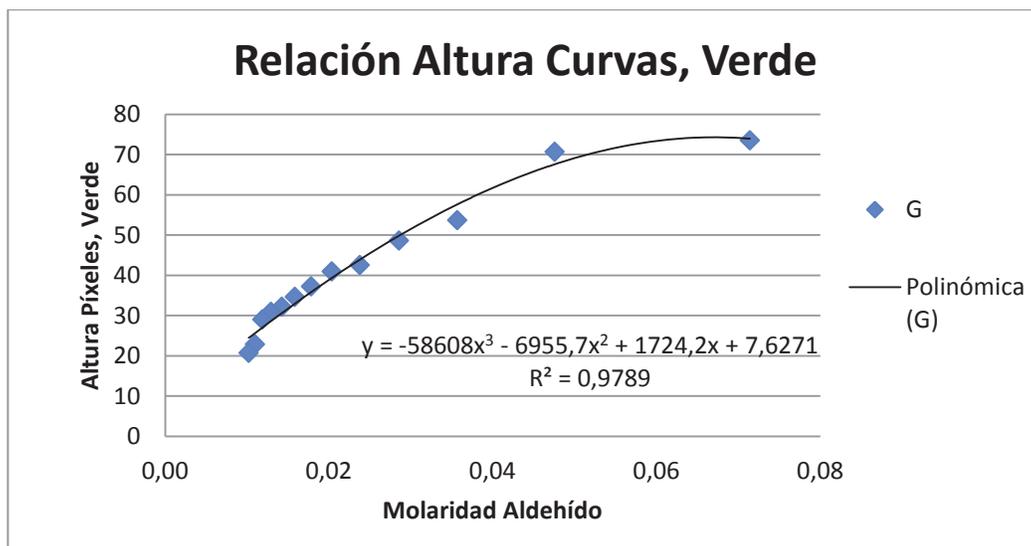


Figura E5: Relación altura de curvas para los máximos y mínimos de G, Verde.
Regresión Polinómica, $R^2= 0,9789$, Aldehído.

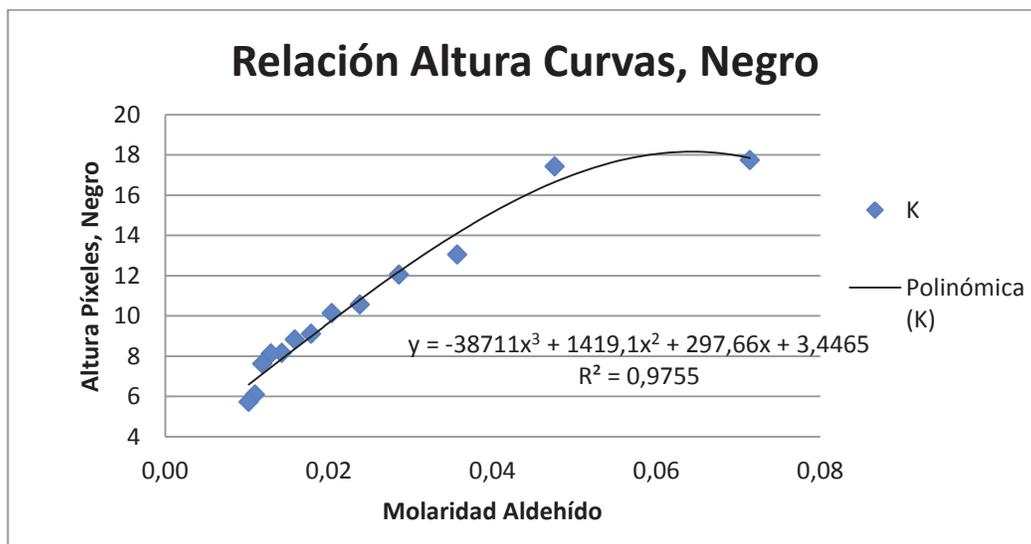


Figura E6: Relación altura de curvas para los máximos y mínimos de K, Negro.
Regresión Polinómica, $R^2= 0,9755$, Aldehído.

Las figuras anteriores, E5 y E6, son gráficos representativos del comportamiento de las alturas de las curvas de los promedios de los pixeles para determinadas concentraciones de reactivo degradado del tipo hidroxioxima aldehído.

Los coeficientes (R^2) de aldehído con mayor cercanía a 1, fueron los coeficientes de determinación de G y K, donde sus valores son aproximadamente 0,98. Esto determina la calidad del modelo, y con estos números la hipótesis se comprueba. En este estudio se comparará las alturas de curvas de G y K de muestras con concentraciones desconocidas de Plantas de SX con estos valores de Aldehído.

De la tabla E2 se construyeron gráficos para determinar los coeficientes de determinación que representan las alturas de curvas para el caso de fase orgánica degradada del tipo cetona.

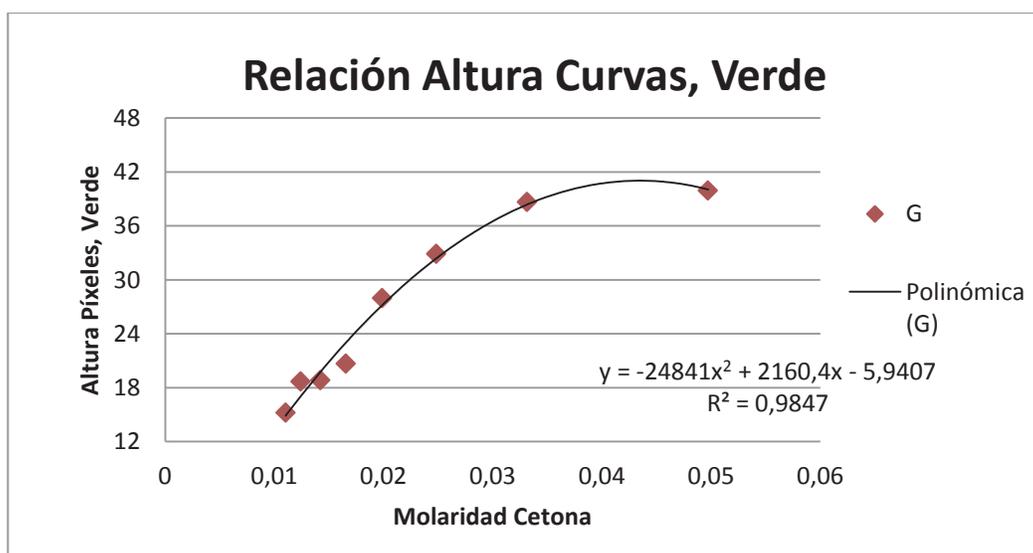


Figura E7: Relación altura de curvas para los máximos y mínimos de G, Verde. Regresión Polinómica, $R^2 = 0,9847$, Cetona.

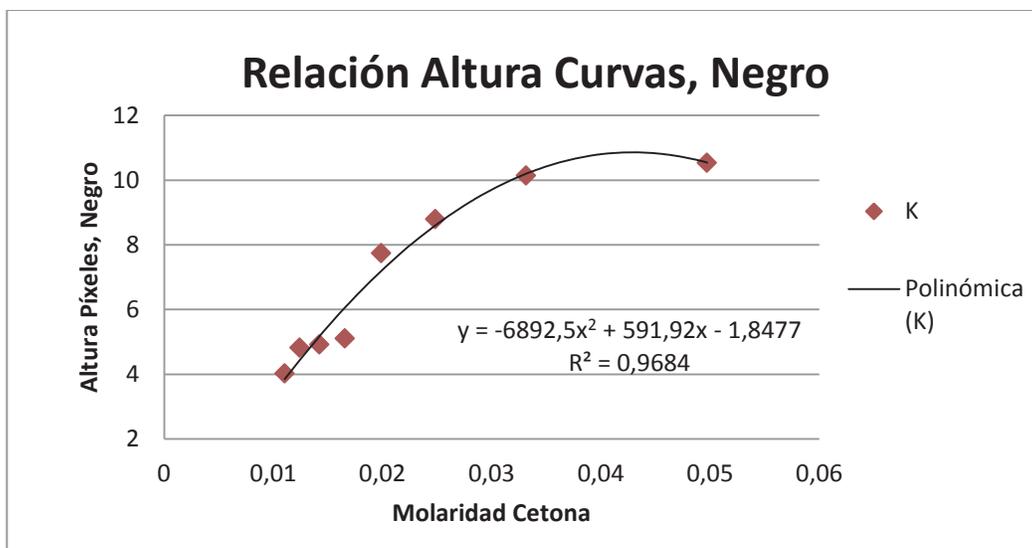


Figura E8: Relación altura de curvas para los máximos y mínimos de K, Negro. Regresión Polinómica, $R^2 = 0,9684$, Cetona.

De la figuras E7 y E8, los coeficientes (R^2) de cetona con mayor cercanía a 1, fueron los coeficientes de determinación de G y K, donde sus valores son de 0,98 y 0,97, respectivamente. Al igual que el caso del aldehído los mejores casos de regresiones polinómicas lo muestran G y K.

Al conocer la concentración de aldehído o cetona, según corresponda, de acuerdo a las alturas de G y K, se conocerá el % de Degradación presente en las plantas, teniendo en cuenta que se debe conocer los moles activos de la oxima realizando Carga Máxima.

Este estudio combina la cromatografía por capa fina y TLC analyser para cuantificar la degradación presente en la fase orgánica de reactivos de SX, acercando cada vez más la cromatografía por capa fina a ser un análisis cuantitativo de datos.