

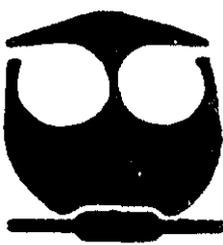


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION ELECTROQUIMICA DE XANTATOS

T E S I S
 QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
 Q U I M I C A
 P R E S E N T A :
 OLIVIA ZAMORA MARTINEZ



MEXICO, D. F.



COLEGIO PROFESIONAL DE QUIMICA

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

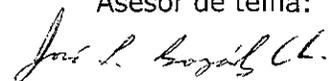
Jurado asignado:

Presidente: Prof. Yolanda Frías Ruiz
Vocal: Prof. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz
Secretario: Prof. José Luz González Chávez
1er Suplente: Prof. José Federico del Río Portilla
2º Suplente: Prof. Rosa Elva Rivera Santillán

Sitio donde se desarrolló el tema:

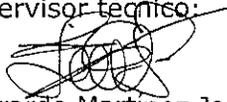
Instituto de Geografía (Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos de Ambiente),
Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor de tema:



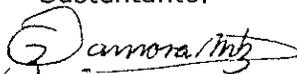
Dr. José Luz González Chávez

Supervisor técnico:



M. en C. Gerardo Martínez Jardines

Sustentante:



Olivia Zamora Martínez

Agradecimientos

Al Consorcio Minero Benito Juárez Peña Colorada

Al CONACyT proyecto J27848T.

A DGAPA (UNAM) proyecto IN206399.

A la Fundación TELMEX.

Al Dr. José Luz González Chávez, por su tiempo, observaciones y todo el apoyo para el desarrollo de esta tesis.

Al M. en C. Gerardo Martínez Jardines, por su asesoría durante la parte experimental, la redacción del presente trabajo y de manera muy especial por todo el tiempo y experiencias compartidas.

A todos los miembros del jurado evaluador por su tiempo y sugerencias.

Al M. en C. Germán Anaya, muchas gracias por todos los consejos y por el apoyo en la realización de esta tesis.

A todos los miembros del LAFQA.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Dedicatoria

Con mucho cariño para toda mi familia.

A Margarita Ramírez por ser mi mejor amiga desde hace muchos años.

Al Dr. José Luz González.

Al Dr. Gustavo Ávila Zárraga.

A todos mis amigos de la Facultad de Química

ÍNDICE

<i>Resumen</i>	1
<i>Introducción</i>	2
<i>Generalidades</i>	3
1. Xantatos	3
1.1 Propiedades	3
1.2 Preparación y purificación	4
1.3 Usos	5
1.4 Técnicas de análisis	5
1.4.1 Titulación	6
1.4.2 Cromatografía en capa fina	7
1.4.3 Espectroscopía UV	7
1.4.4 Cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC)	7
1.4.5 Electroquímica	8
1.4.6 Espectrometría de masas	9
1.4.7 Electroforesis capilar	9
1.5 Toxicidad	10
2. Voltamperometría	11
2.1 Principios de voltamperometría	12
2.1.1 Electroodos	13
2.1.2 Tipos de corriente en polarografía	13
2.1.3 Tipos de transporte del soluto	13
2.1.4 Máximos polarográficos de corriente	14
2.1.5 Electrolito soporte	15
2.1.6 Interferencias	15
2.2 Polarografía clásica	15
2.3 Polarografía diferencial de pulsos	16
2.4 Voltamperometría de redisolución catódica (DP)	16
<i>Parte experimental</i>	18
1. Purificación del amilxantato de potasio industrial	18

1.1 Reactivos	18
1.2 Equipo	18
1.3 Procedimiento experimental	18
2. Polarografía clásica	19
2.1 Reactivos	19
2.2 Equipo	19
2.3 Procedimiento experimental	19
3. Polarografía diferencial de pulsos	20
3.1 Reactivos	20
3.2 Equipo	20
3.3 Procedimiento experimental	20
4. Polarografía de redisolución catódica	21
4.1 Reactivos	21
4.2 Equipo	21
4.3 Procedimiento experimental	21
<i>Resultados y discusión</i>	23
1. Purificación del xantato amílico de potasio industrial	23
1.1 Espectroscopía de ultravioleta	23
1.2 Espectroscopía de infrarrojo	24
2. Polarografía clásica	26
3. Polarografía diferencial de pulsos	27
3.1 Efecto de la concentración. Curva de calibración	27
3.2 Efecto de la concentración de xantato sobre el valor de potencial de pico (E_p)	29
3.3 Influencia de la amplitud del pulso	31
3.4 Selección de las condiciones para la determinación de xantatos	33
4. Polarografía de redisolución catódica	37
4.1 Selección del electrolito soporte	37
4.2 Influencia del tiempo de depósito en el análisis de amilxantato de potasio	39
4.1.1 Tiempo de depósito 15 s	41
4.1.2 Tiempo de depósito 50 s	44

4.1.3	Tiempo de depósito 90 s	45
4.1.4	Tiempo de depósito 150 s	47
4.1.5	Tiempo de depósito 350 s	49
	<i>Conclusiones</i>	53
	<i>Bibliografía</i>	54

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrollaron las metodologías por polarografía diferencial de pulsos y redisolución catódica para el análisis de disoluciones acuosas de amilxantato de potasio. Por medio de polarografía clásica se encontró que en un potencial de media onda de -590 mV el xantato presenta una señal de oxidación.

En polarografía diferencial de pulsos se estudió la influencia de la amplitud de pulso sobre la sensibilidad en el análisis del xantato amílico de potasio, se encontró que al aumentar la amplitud del pulso se incrementa la intensidad de corriente para una disolución de la misma concentración. La concentración mínima determinada de xantato se tiene con una amplitud de pulso de -100 mV y ésta es de 213 ppb.

En el análisis por voltamperometría de redisolución catódica se muestra la influencia del electrolito sobre el valor de desviación estándar relativa de las intensidades de corriente medidas. Por otro lado, se muestra el efecto del tiempo de depósito sobre la sensibilidad para cuantificar xantato amílico de potasio. La mejor respuesta para determinar este analito se tiene cuando se trabaja con NaOH 0.05 M como electrolito soporte y con un tiempo de depósito de 350 s, la concentración mínima determinada con este método es de 4.79 ppb.

INTRODUCCIÓN

El consorcio minero de estudio, concentra mineral de hierro (magnetita) mediante un proceso magnético. Algunas zonas del depósito contienen mineral con altos contenidos de sulfuros, los cuales no pueden separarse durante la concentración, por lo que al entrar en el horno de cocción, se producen importantes emisiones de dióxido de azufre (SO_2) a la atmósfera. Para separar los sulfuros, se planea instrumentar un proceso de flotación utilizando como agente colector xantato amílico de potasio.

La unión entre la pirita (principal mineral sulfurado en el consorcio) y el xantato no es completamente eficiente. Cuando se mezcla el xantato con la pulpa de flotación una parte adsorbida por el mineral de pirita pasa a formar parte de la fase sólida; mientras que la otra sección queda en solución.

Los xantatos son las sales metálicas de los ácidos ditiocarbónicos. Su principal uso es como agentes colectores en los procesos de flotación.

Diversos estudios reportan toxicidad de estos compuestos hacia los peces y otros tipos de vida acuática, también se reportan investigaciones acerca de la toxicidad de los productos de descomposición de los xantatos, por lo que es necesario contar con métodos analíticos para poder determinarlos de manera cualitativa y cuantitativa. En la actualidad se encuentran reportados diversos métodos para analizar xantatos en el orden de ppm.

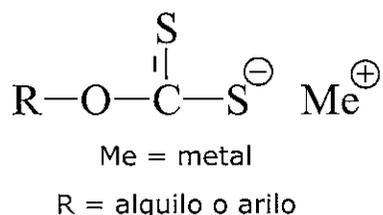
El objetivo de este trabajo es desarrollar las metodologías electroquímicas para cuantificar xantato amílico de potasio en disoluciones acuosas, con el propósito de poder determinar concentraciones del orden de ppb.

GENERALIDADES

1. Xantatos

1.1 Propiedades

Los xantatos son las sales metálicas de los ácidos ditiocarbónicos, su estructura general es la siguiente:



En forma estricta el término xantato se refiere a la parte aniónica de la sal, la cual está formada por el grupo funcional unido a una cadena alifática o aromática. La adición del prefijo correspondiente (e.g. Pentilxantato de potasio) distingue los diversos compuestos homólogos.

Los xantatos son sustancias cristalinas de olor característico. Cuando los xantatos se calientan se descomponen en: disulfuro de carbono, mercaptanos, sulfuros y disulfuros orgánicos. Según su estructura, presentan una parte hidrofóbica y una hidrofílica, por lo que son solubles en agua, acetona, alcoholes, cetonas de bajo peso molecular y acetonitrilo; e insolubles en hidrocarburos, éter y otros disolventes no polares. Si se compara la estabilidad de xantatos con diferente tamaño del sustituyente R, se encuentra que conforme éste aumenta, el xantato tiende a descomponerse más fácilmente (Dundlenhov, 1980).

Cuando los xantatos se encuentran en un ambiente oxidante, en presencia de iones metálicos como Fe III o Cu II u oxígeno, pierden electrones y pasan a dixantogenato (Weiss, 1985).

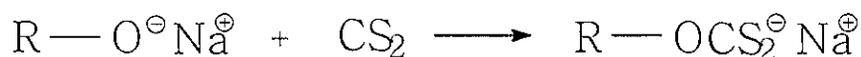
Si los xantatos se encuentran en medios ácidos producen disulfuro de carbono y el alcohol correspondiente; es decir, si el etilxantato de potasio se somete a un tratamiento en medio ácido, los productos de descomposición serán el CS₂ y alcohol etílico (Donato et al, 1989).

Existen diversas presentaciones comerciales de los xantatos, se pueden adquirir como polvo o pellet. La pureza del producto sólido varía del 60 al 90 %, los residuos contaminantes proceden de las sustancias que no reaccionaron durante la preparación del xantato, de su oxidación por el aire o dióxido de carbono y de su hidrólisis con la humedad del ambiente. Cuando se almacenan durante periodos prolongados, los xantatos se oxidan y producen alguno o varios de los siguientes compuestos: sulfuros, sulfitos, sulfatos y dixantogenatos (Harris, 1997).

1.2 Preparación y purificación

El método general de síntesis de xantatos consiste de dos pasos. En el primero se produce el alcoholato a partir del alcohol en presencia de sosa, potasa, o sodio metálico. En el segundo, la adición de disulfuro de carbono al alcoholato previamente sintetizado, provoca la formación del xantato (Gutz e Hidalgo, 1998).

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



El método de purificación consiste en una doble recristalización por par de disolventes, utilizando acetona y éter isopropílico (Sun y Holzmann, 1957).

1.3 Usos

Alrededor de 1900 se utilizaban con fines médicos y en el proceso de vulcanización del caucho. Además, se comenzaron a emplear en la agricultura, debido a una propiedad fungicida e insecticida muy eficiente (Davis et al, 1976).

En 1925 Keller descubrió que los xantatos tienen propiedades de agentes colectores en los procesos de flotación (Keller, 1925). Desde entonces, ésta ha sido la principal aplicación a escala industrial.

En décadas pasadas se descubrió que los xantatos también son útiles para otras aplicaciones completamente distintas, una de ellas es en forma de xantato de celulosa, que es un intermediario en el proceso de fabricación del rayón (Jasim y Tjalve, 1986).

En 1984 se encontró que el compuesto triciclododecan-9-il-xantogenato (D609) presenta propiedades anticancerígenas y antivirales (Sauer et al, 1984; Amtmann et al, 1985).

Recientemente se publicó que las sales de potasio de diversos xantatos tienen la capacidad de inhibir las actividades enzimáticas de los citocromos P-450 (Yanev et al, 1999).

Una nueva aplicación de los xantatos en la agricultura fue desarrollada cuando en 1971, se descubrió que el disulfuro de carbono es un inhibidor potente de la nitrificación (Powlson y Jenkinson, 1971; Ashworth et al, 1977). De esta manera, es posible reducir la contaminación por nitrato en las aguas de salida como consecuencia de la nitrificación autotrófica en regiones de agricultura intensa.

1.4 Técnicas de análisis

Se encuentran reportadas las siguientes técnicas para determinar xantatos:

- Titulación
- Cromatografía en capa fina
- Espectroscopía UV

- 📁 Cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC)
- 📁 Electroquímica
- 📁 Espectrometría de masas
- 📁 Electroforesis capilar

1.4.1 Titulación

Uno de los primeros métodos analíticos para la cuantificación de xantatos se basa en la titulación con ácido, que causa la descomposición del xantato. El exceso del ácido es titulado con una base de concentración conocida y la cantidad de xantato se calcula por diferencia (Berger, 1952).

Se encuentra reportado un método de titulación fotométrica para diversos xantatos, en éste se utiliza cloranil para formar complejos de transferencia de carga, que pueden ser cuantificados en una longitud de onda de 415 nm (Verma et al, 1999).

También se encuentra reportado un método de titulación con detección potenciométrica del punto final (Maurice, 1956), en el cual el xantato etílico de potasio se hace reaccionar con acetato de cobre, para formar un precipitado insoluble de xantato de cobre.

Además, se han aprovechado las propiedades óxido-reductoras del xantato para realizar titulaciones redox, como por ejemplo utilizando yodo para producir el dixantógeno correspondiente (Krishnan y Ramachandran, 1970).

Estos métodos pueden ser útiles para la determinación de altas concentraciones de xantatos en medios bien definidos. En el rango de sub-ppm en medios complejos la utilidad de los métodos de titulación está muy restringida, debido a la carencia de especificidad.

1.4.2 Cromatografía en capa fina

Se encuentra reportado un método de cromatografía en capa fina con celulosa, se utiliza una técnica videodensitométrica con un límite de detección de 1.38 ppm para xantato etílico de potasio (Huynh y Leipzig-Pagani, 1996).

1.4.3 Espectroscopía UV

Es un método muy simple y sensible para cuantificar xantatos, el límite de detección es de 0.16 ppm (Gutz e Hidalgo, 1998). Los máximos de absorción del ion xantato se encuentran en 226 nm y 300 nm. La desventaja de este método, es que no se puede aplicar a matrices complejas, debido a las múltiples interferencias presentes que ocasionan el traslape de señales.

1.4.4 Cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC)

Hasty (1976, 1977) desarrolló los primeros métodos para el análisis de xantatos con un sistema de HPLC utilizando como detector un espectrómetro de UV. Los xantatos eran analizados indirectamente por medio de la oxidación a dixantógeno con yodo. El límite de detección señalado para el etildixantógeno es de 0.32 ppm.

Posteriormente, la cromatografía de fase reversa utilizando metanol-agua como fase móvil fue reportada. El límite de detección es de 3.75 ppm para complejos metálicos de xantatos (Zhou, 1989; Zhou et al, 1989).

Para la separación y la determinación de xantatos en mezclas de licores de flotación, el mismo grupo desarrolló un método basado en HPLC de fase normal (Zhou, 1989; Zhou et al, 1990). También en este método el xantato es determinado de manera indirecta con la formación del dixantógeno por la oxidación con yodo y de una subsiguiente extracción con hexano. El límite de detección reportado para el octilxantato de potasio es de 9.76 ppm.

1.4.5 Electroquímica

Dentro de los métodos electroquímicos de análisis de xantatos, se encuentra reportado el de polarografía diferencial de pulsos de barrido rápido. En éste se determina xantato propílico de potasio y se utiliza Et_4NClO_4 0.1 M en acetona como electrolito soporte, el intervalo de concentraciones en donde se verifica una respuesta lineal de la intensidad de corriente en función de la concentración es 0.10-1740 ppm (Bond y Sztajer, 1976).

También se encuentra reportada la técnica de polarografía diferencial de pulsos, con la cual se realizaron determinaciones de xantato etílico de potasio en disolución acuosa en un intervalo de concentraciones de 1.60 a 320 ppm (Leppinen y Vahtila, 1986).

Por otro lado, se desarrolló la metodología para hacer un electrodo de ion selectivo para xantatos, constituido de una membrana de PVC, el cual exhibe una respuesta nernstiana en un intervalo de concentraciones de 11.36 a 8000 ppm. Este electrodo muestra un límite de detección de 11.36 ppm para el etilxantato de potasio y de 3.45 ppm para el heptilxantato del potasio. Se encontró que los iones inorgánicos comunes como el acetato y el cloruro interfieren ligeramente en la determinación. Aunque la selectividad de este método potenciométrico parece ser muy alta, el límite de detección no alcanza los niveles necesarios para análisis ambiental (Chan et al, 1988).

Por medio de voltamperometría de redisolución catódica, utilizando la técnica diferencial de pulsos se determinó xantato etílico de potasio, con un límite de detección de 1.60 ppm (Ivaska y Leppinen, 1986).

Además, se encuentran reportados estudios de polarografía clásica en disoluciones de etil e isoamilxantato, utilizando como electrolito soporte NaOH/KCl en presencia de eosina, en un intervalo de concentraciones de 8 a 400 ppm para el etilxantato de potasio y de 10.1 a 505 ppm para el isopropilxantato de potasio (Sun y Holzmann, 1957).

Otro método desarrollado es el de análisis de inyección de flujo utilizando un detector amperométrico. La sustancia analizada es xantato etílico de potasio en disolución acuosa y en efluentes de flotación. El intervalo de concentraciones estudiado es de 0.10-10 ppm y tiene un límite de detección de 0.04 ppm. Las interferencias provocadas por complejos metálicos en el análisis de los licores de la flotación se pueden eliminar con éxito por la adición de EDTA (Kopanica et al, 1990).

1.4.6 Espectrometría de masas

La elucidación de algunos xantatos se puede lograr mediante la ionización por bombardeo atómico rápido con iones negativos (Fourie y Kruger, 1993).

En el análisis de los ésteres de xantato en fase gaseosa se espera alcanzar límites de detección del orden de subfemtomol (Shi et al, 1998).

Desafortunadamente todavía no existen datos sobre el análisis de xantatos en matrices complejas, además de que son técnicas costosas y sofisticadas, lo que dificulta su aplicación.

1.4.7 Electroforesis capilar

La electroforesis capilar ha sido utilizada en el análisis de xantatos en muestras acuosas de una mina de estaño (Hissner et al, 1999). Utilizando una técnica especial de inyección con detección UV, se puede alcanzar un límite de detección de 20.8 ppb para etilxantato de potasio y de 9.28 ppb para isopropilxantato de potasio. Esta técnica presenta una buena precisión, con un porcentaje de desviación estándar relativa (rsd) de 1.1 a 5.3, además de que no se requiere de una preparación especial de la muestra.

1.5 Toxicidad

En general los xantatos son tóxicos para los peces y otros tipos de vida acuática, debido a que pueden formar complejos con metales pesados como cadmio, plomo y cromo. Estos complejos penetran a través de las branquias de los peces y facilitan el movimiento de metales a través de membranas biológicas, aumentando su biodisponibilidad (Boening, 1998).

Los xantatos también afectan a las plantas acuáticas disminuyendo la cantidad de hojas y la longitud de la raíz. Además, causan una considerable reducción en el contenido de clorofila de las algas del plancton, por lo que se ve alterado el proceso de fotosíntesis, disminuyendo la concentración de oxígeno en el agua y las poblaciones de fitoplancton (Xu, 1991).

Los efectos que provocan los xantatos de potasio por intoxicación crónica en peces son alteraciones en hígado, riñón, estómago y sistema nervioso central, debido a que ocurren reacciones de óxido-reducción (Domínguez, 1997).

Los datos de toxicidad del xantato amílico de potasio son los siguientes:

- LC_{50} en trucha arco iris (*Oncorhynchus mykiss*) 18000 $\mu\text{g/L}$ 96 horas (mortalidad)
- EC_{50} en pulga acuática (*Daphia magna*) 3000 $\mu\text{g/L}$ 24 horas (inmovilización)
- LD_{50} intravenosa en ratón 99 mg/Kg

Por otro lado, debemos considerar la toxicidad de los productos de descomposición de los xantatos.

En la atmósfera el disulfuro de carbono reacciona fotoquímicamente con el oxígeno atómico o molecular, produciendo radicales hidroxilo que tienen un tiempo de vida media de entre 6 y 8 días, este tipo de radicales desencadenan una serie de reacciones que dan por resultado contaminantes ambientales.

Además, dependiendo del xantato utilizado se regenerará el alcohol correspondiente, provocando diferentes efectos en los seres vivos.

2. Voltamperometría

La voltamperometría se refiere a un conjunto de técnicas electroanalíticas en las cuales la información analítica se obtiene de medidas de la intensidad de corriente en función de un potencial aplicado al electrodo de trabajo. Las distintas técnicas voltamperométricas que se utilizan se caracterizan por la forma de aplicar el potencial al electrodo de trabajo, por el momento de la medida y por el material usado en su construcción.

Dependiendo del material tenemos dos técnicas:

- ▣ Polarografía: siempre que el electrodo de trabajo sea de mercurio y, además, se trabaje en condiciones dinámicas (DME, SMDE), es decir, se genera constantemente la gota de mercurio.
- ▣ Voltamperometría: cuando el electrodo de trabajo es sólido o si es de Hg, la superficie de trabajo permanece constante a lo largo de todo el proceso redox (HMDE).

Según la aplicación del potencial y el momento de la medida tenemos las siguientes técnicas:

- Corriente directa
- Normal de pulsos
- Corriente alterna
- Cíclica
- Corriente directa (TAST)
- Diferencial de pulsos
- Diferencial normal de pulsos

Históricamente la voltamperometría se desarrolló a partir de la polarografía, esta última fue inventada por Jeroslov Heyrovsky en 1922 y le mereció el premio nobel en 1959.

2.1 Principios de voltamperometría

Algunos autores utilizan como sinónimos las palabras voltamperometría y polarografía, lo que provoca que en esta parte se utilicen estos dos términos de manera indistinta.

Una gráfica de la intensidad de corriente en función del potencial se denomina polarograma. Los parámetros característicos son:

- a) Corriente de difusión, i_d .
- b) Potencial de semionda $E_{1/2}$, que es el potencial correspondiente a la mitad de la corriente de difusión.

La corriente de difusión es proporcional a la concentración de la sustancia electroactiva (ec. de Ilkovic):

$$i_d = (7.08 \times 10^4) n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

i_d = corriente de difusión al límite superior de las oscilaciones (μA)

n = número de electrones por molécula implicados en la oxidación o reducción de la especie electroactiva

C = concentración de la especie electroactiva (mmol/L)

D = coeficiente de difusión de la especie electroactiva (m^2/s)

m = gasto de mercurio (mg/s)

t = intervalo de goteo (s)

En una disolución en reposo, el régimen de reducción u oxidación es controlado por la difusión del analito al electrodo. En este caso la corriente límite se llama corriente de difusión. La disolución debe estar perfectamente quieta para alcanzar el límite de difusión en polarografía.

La proporción directa que existe entre la corriente de difusión y la concentración del soluto en el seno de la disolución es la base del empleo de la polarografía como método de cuantificación en química analítica.

2.1.1 Electroodos

En una determinación voltamperométrica necesitamos tres electrodos: el de trabajo o indicador, el de referencia y el auxiliar o contraelectrodo.

El voltaje aplicado en el electrodo de trabajo, es medido con respecto al potencial del electrodo de referencia.

El electrodo de referencia tiene un potencial constante, independiente de la composición de la disolución analizada y es no polarizable, es decir, su valor de potencial no cambia cuando circula una corriente pequeña.

El electrodo auxiliar es el que cierra el circuito, está constituido de un material conductor y debe ser química y electroquímicamente inerte.

2.1.2 Tipos de corriente en polarografía

La corriente total medida está compuesta por: a) la corriente capacitiva o residual que obedece al fenómeno eléctrico de la formación de la doble capa eléctrica, esta corriente no puede eliminarse pero se ve disminuida si el área electroactiva del electrodo es pequeña, como es el caso de la gota de mercurio y b) la corriente faradaica que está relacionada con la especie a analizar. Esta corriente faradaica se debe a la oxidación o reducción de la especie electroactiva en la interfase del electrodo de trabajo.

2.1.3 Tipos de transporte del soluto

El transporte del soluto hacia el electrodo depende de tres factores: la difusión, el transporte mecánico (agitación y convección) y la migración por atracción electrostática.

En polarografía se trata de minimizar los últimos factores. En el caso del transporte mecánico el régimen convectivo se mantiene constante por el empleo del

electrodo goteante de mercurio, además, la disolución no se agita y se procura eliminar las vibraciones.

La migración por atracción electrostática de los iones del analito se minimiza con el empleo del electrolito soporte.

De esta manera sólo la corriente de difusión (i_d) es la que se registra como variable dependiente del potencial aplicado.

Muchas especies electroactivas presentan polarogramas donde la corriente rebasa el valor de i_d y luego vuelve a estabilizarse. Estos excedentes de corriente son llamados máximos polarográficos de corriente.

2.1.4 Máximos polarográficos de corriente

Se han reconocido tres clases de máximos de corrientes llamados máximos de primera, de segunda y de tercera clase. La clasificación de los máximos polarográficos se basa en la identificación de las fuerzas que inician y mantienen el flujo de corriente.

Los máximos de primera clase son comunes y se atribuyen a corrientes de convección cerca de la superficie del electrodo. La adición de trazas de ciertos agentes tensoactivos como la gelatina, tritón X-100 o rojo de metilo suele eliminar estas anomalías. Estos agentes se denominan supresores de máximos, e influyen en el comportamiento convectivo de la disolución.

Los máximos de segunda clase resultan del movimiento de la interfase mercurio-disolución, lo cual es causado por el flujo del mercurio dentro de la gota producida.

Los máximos de tercera clase pueden provenir de un proceso de adsorción no uniforme, que produce diferencias de tensión superficial a lo largo de la superficie del electrodo.

2.1.5 Electrolito soporte

La composición y la concentración del electrolito soporte son extremadamente importantes e influyen directamente sobre el potencial de media onda, la doble capa eléctrica, el coeficiente de difusión y el dominio de electroactividad que puede utilizarse en el análisis.

El electrolito soporte elimina la corriente de migración. En el caso de reacciones que dependen del pH, sirve como disolución buffer. Además, puede mejorar la resolución o enmascarar especies que interfieren en el análisis. Si se aumenta la concentración del electrolito soporte se pueden suprimir máximos de primera clase.

2.1.6 Interferencias

El oxígeno produce dos ondas polarográficas intensas, la primera onda se debe a la reducción del oxígeno hasta peróxido de hidrógeno, y la segunda corresponde a la reducción hasta agua.

Puesto que en toda disolución expuesta al aire se disuelve oxígeno, estas ondas se superpondrían al polarograma del analito si el oxígeno no se eliminara. El burbujeo de nitrógeno gaseoso en la disolución elimina suficiente oxígeno para que desaparezcan estas ondas en el trabajo polarográfico ordinario (Prado, 1999).

2.2 Polarografía clásica

En esta técnica se aplica un incremento o decremento continuo de voltaje de corriente directa al electrodo de trabajo o indicador. La intensidad de corriente es medida durante todo el tiempo de vida de la gota.

En la gráfica obtenida (polarograma) se representa la intensidad de corriente en función del potencial aplicado.

En polarografía clásica, las intensidades de corriente positivas corresponden a reacciones de oxidación, mientras que las intensidades de corriente negativas corresponden a reacciones de reducción.

2.3 Polarografía diferencial de pulsos

En esta técnica, un pulso de onda cuadrada de amplitud pequeña y constante ($\Delta u = 5-100\text{mv}$), es impuesto sobre el continuo incremento del voltaje de corriente directa por alrededor de 40 a 60 ms, terminando cuando la gota de mercurio cae. La corriente es medida en dos instantes, la primera determinación se realiza justo antes de aplicar el pulso de onda cuadrada y la segunda justo antes de terminar el pulso, ambas mediciones se realizan con la misma gota de mercurio.

La diferencia que existe entre estas dos medidas es graficada contra la componente de corriente directa de la rampa de voltaje, proporcionando una curva de diferencia de intensidad de corriente/voltaje, que tiene máximos de intensidad (caracterizados por un E_p , potencial de pico) en valores de potencial prácticamente iguales a los valores de $E_{1/2}$ de los sistemas óxido-reductores presentes. Para reacciones reversibles e irreversibles, el máximo de corriente es directamente proporcional a la concentración del analito. La resolución se puede incrementar con la adecuada selección de una amplitud de pulso pequeño, provocando una pérdida de sensibilidad. El límite de detección de esta técnica es 10^{-8} M y su resolución es de 30-50 mV (Rach y Seiler, 1987).

2.4 Voltamperometría de redisolución catódica (DP)

Las especies analizadas por esta técnica son principalmente aniones y complejos catiónicos

Como electrodos de trabajo se emplean, el electrodo de gota de mercurio suspendido (HMDE) y electrodos sólidos (RDE).

El proceso consta de tres etapas:

- I. Electrólisis o depósito
- II. Reposo
- III. Redisolución

Las etapas 1 y 3 son opuestas, es decir, en el proceso de electrólisis oxidamos y en el de redisolución reducimos.

Con la técnica de redisolución se pueden alcanzar sensibilidades de 10^{-13} M. Si se desea disminuir el límite de detección de un analito, se puede variar el tamaño del electrodo de trabajo, el tamaño del pulso y el tiempo de electrólisis.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Purificación del amilxantato de potasio industrial

1.1 Reactivos

- Acetona, reactivo A.C.S. 99.6 % de Mallinckrodt
- Éter isopropílico, reactivo A.C.S. 99.6 % de Mallinckrodt
- Xantato amílico de potasio, reactivo industrial de Alkemin

1.2 Equipo

- Espectrofotómetro UV-Visible modelo CARY E3 de Varian
- Espectrofotómetro FTIR modelo 1605 de Perkin Elmer

1.3 Procedimiento experimental

Éste consistió en una doble recristalización por par de disolventes utilizando acetona y éter isopropílico.

La técnica aplicada fue la siguiente:

De 12 a 20 g del xantato industrial se disolvieron en un volumen de 40 a 50 mL de acetona caliente, continuando con un paso de filtración rápida. Posteriormente, al filtrado obtenido se le adicionaron de 40 a 60 mL de éter isopropílico, con la finalidad de precipitar al xantato. Éste fue sometido a otro proceso de recristalización por par de disolventes, sustituyendo la acetona por alcohol amílico, siguiendo la misma técnica.

El producto obtenido (sólido cristalino) fue caracterizado por espectroscopías de UV e IR.

2. Polarografía clásica

2.1 Reactivos

- KNO_3 , reactivo A.C.S. 99.6 % de Fisher Scientific
- Agua desionizada con una resistencia de $18.3 \times 10^{-6} \Omega$
- Xantato amílico de potasio obtenido de la purificación

2.2 Equipo

Las determinaciones fueron realizadas en un equipo Stand VA 694 con procesador de datos VA 693 de Metrohm.

2.3 Procedimiento experimental

El análisis se realizó a una disolución acuosa de 24.67 ppm de xantato amílico de potasio. Se utilizó KNO_3 0.1 M como electrolito soporte.

Las condiciones de trabajo para trazar el polarograma fueron las siguientes:

- DME (Electrodo goteante de mercurio) como electrodo de trabajo
- Ag/AgCl como electrodo de referencia
- Platino como electrodo auxiliar
- Potencial inicial -50 mV
- Potencial final -1150 mV
- Tamaño de gota "3"
- Velocidad de barrido 20 mV/s

3. Polarografía diferencial de pulsos

3.1 Reactivos

- KNO_3 , reactivo A.C.S. 99.6 % de Fisher Scientific
- Agua desionizada con una resistencia de $18.3 \times 10^{-6} \Omega$
- Xantato amílico de potasio obtenido de la purificación

3.2 Equipo

Las determinaciones fueron realizadas en un equipo Stand VA 694 con procesador de datos VA 693 de Metrohm.

3.3 Procedimiento experimental

El análisis se realizó a disoluciones acuosas de xantato amílico de potasio, en un intervalo de concentraciones de 0.2 a 16 ppm. Se utilizó KNO_3 0.1 M como electrolito soporte.

Se preparó una disolución stock de amilxantato de potasio por simple pesada y aforo. En una celda electroquímica se colocaron 10 mL del electrolito soporte y se fueron adicionando volúmenes conocidos de la disolución stock de xantato amílico de potasio.

Las condiciones de trabajo para trazar todos los polarogramas fueron las siguientes:

- DME (Electrodo goteante de mercurio) como electrodo de trabajo
- Ag/AgCl como electrodo de referencia
- Platino como electrodo auxiliar
- Potencial inicial -50 mV
- Potencial final -1150 mV
- Tamaño de gota "3"
- Velocidad de barrido 20 mV/s

Además, se experimentó con 2 tamaños de amplitud de pulso:

- ☐ -50 mV
- ☐ -100mV

Para cada disolución se realizaron tres determinaciones.

4. Polarografía de redisolución catódica

4.1 Reactivos

- ☐ KNO_3 , reactivo A.C.S. 99.6 % de Fisher Scientific
- ☐ NaOH, reactivo A.C.S. 98.8 % de J.T. Baker
- ☐ Agua desionizada con una resistencia de $18.3 \times 10^{-6} \Omega$
- ☐ Xantato amílico de potasio obtenido de la purificación

4.2 Equipo

Las determinaciones fueron realizadas en un equipo Stand VA 694 con procesador de datos VA 693 de Metrohm.

4.3 Procedimiento experimental

Se analizaron disoluciones acuosas de xantato amílico de potasio, en un intervalo de concentraciones de 4.7 ppb a 7 ppm.

Se preparó una disolución stock de amilxantato de potasio por simple pesada y aforo. En una celda electroquímica se colocaron 10 mL del electrolito soporte y se fueron adicionando volúmenes conocidos de la disolución stock de xantato amílico de potasio.

Las condiciones de trabajo para trazar los voltamperogramas fueron las siguientes:

Además, se experimentó con 2 tamaños de amplitud de pulso:

☐ -50 mV

☐ -100mV

Para cada disolución se realizaron tres determinaciones.

4. Polarografía de redisolución catódica

4.1 Reactivos

- ☐ KNO_3 , reactivo A.C.S. 99.6 % de Fisher Scientific
- ☐ NaOH, reactivo A.C.S. 98.8 % de J.T. Baker
- ☐ Agua desionizada con una resistencia de $18.3 \times 10^{-6} \Omega$
- ☐ Xantato amílico de potasio obtenido de la purificación

4.2 Equipo

Las determinaciones fueron realizadas en un equipo Stand VA 694 con procesador de datos VA 693 de Metrohm.

4.3 Procedimiento experimental

Se analizaron disoluciones acuosas de xantato amílico de potasio, en un intervalo de concentraciones de 4.7 ppb a 7 ppm.

Se preparó una disolución stock de amilxantato de potasio por simple pesada y aforo. En una celda electroquímica se colocaron 10 mL del electrolito soporte y se fueron adicionando volúmenes conocidos de la disolución stock de xantato amílico de potasio.

Las condiciones de trabajo para trazar los voltamperogramas fueron las siguientes:

- ☞ HMDE (Electrodo de gota de mercurio suspendida) como electrodo de trabajo
- ☞ Ag/AgCl como electrodo de referencia
- ☞ Platino como electrodo auxiliar
- ☞ Potencial de depósito -150 mV
- ☞ Potencial inicial -150 mV
- ☞ Potencial final -1150 mV
- ☞ Velocidad de barrido 20 mV/s

y se variaron:

- ☞ Electrolito soporte, NaOH 0.05 M y KNO₃ 0.1 M
- ☞ Tiempo de depósito, 15s, 50s, 90s, 150s y 350s

Para cada disolución se realizaron cinco determinaciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Purificación del xantato amílico industrial

El xantato amílico de potasio purificado presenta forma cristalina de color amarillo y olor característico.

1.1 Espectroscopía de ultravioleta

El análisis por espectroscopía de ultravioleta muestra dos picos de absorción, el primero en 226 y el segundo en 300 nm, los cuales corresponden a los reportados en la literatura (Figura 1).

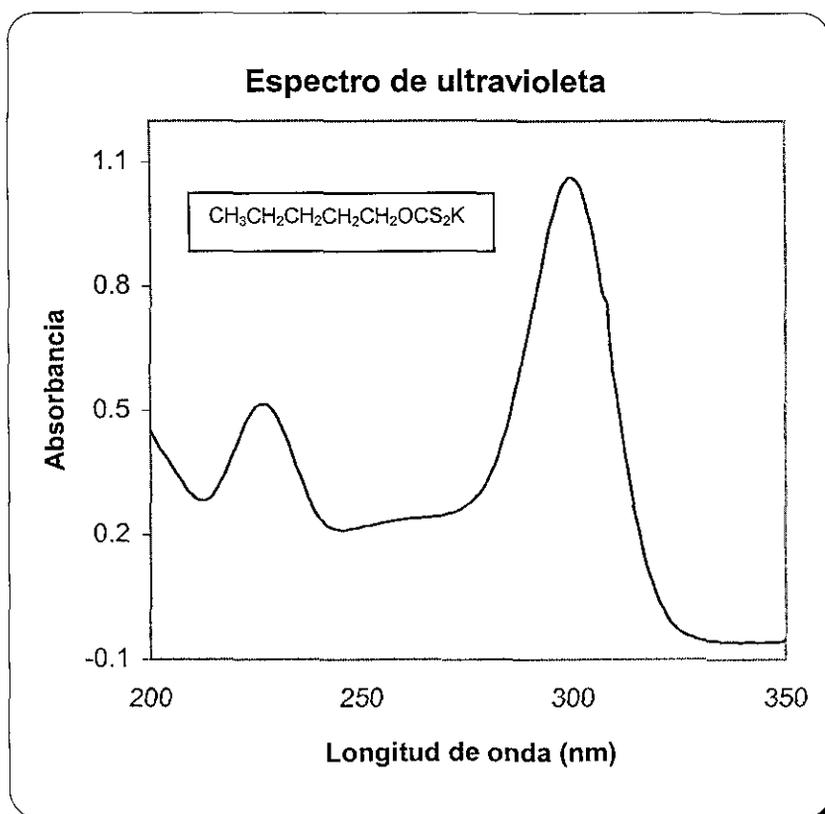


Figura 1. Espectro de una disolución acuosa de xantato amílico de potasio purificado 6.13 E-5 M.

1.2 Espectroscopía de infrarrojo

En la figura 2 se muestra el espectro de IR del amilxantato de potasio purificado.

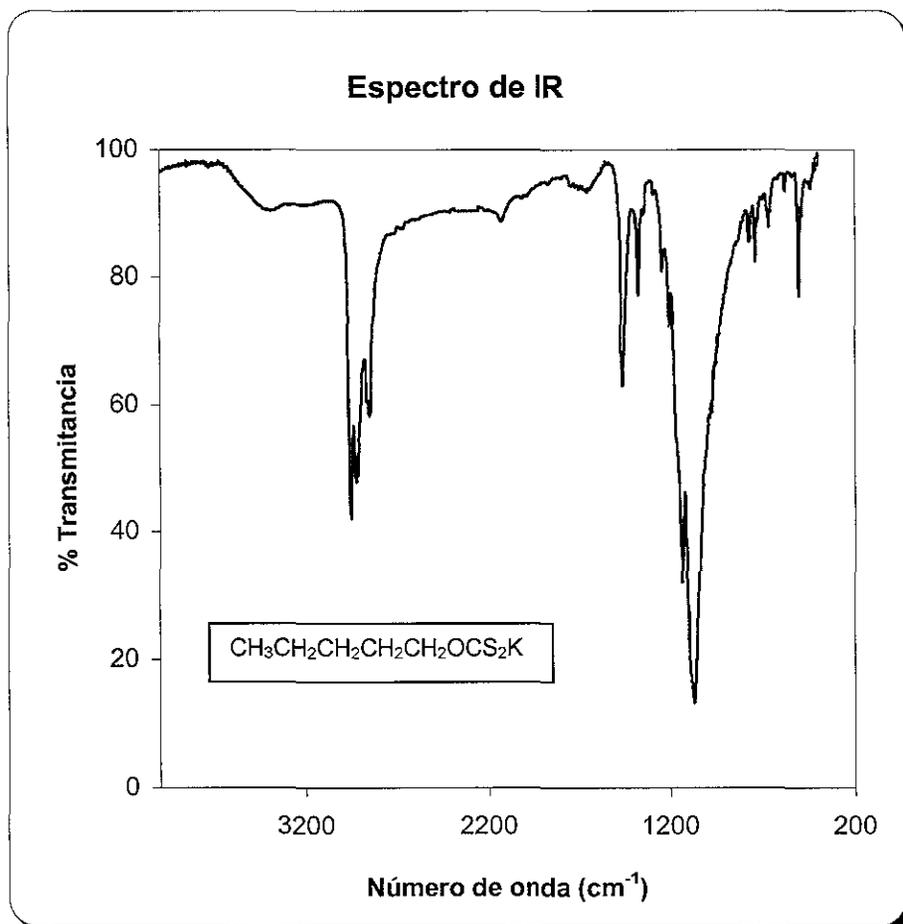


Figura 2. Espectro de infrarrojo en pastilla con KBr, para el xantato amílico de potasio purificado.

Las bandas características del producto obtenido se muestran en la tabla 1.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibración
2957	Estiramiento CH_3
1461	Deformación asimétrica CH_3
1379	Deformación simétrica CH_3
1136	Vibración C-O-C
1073	Estiramiento C=S

Tabla 1. Vibraciones características del amilxantato de potasio.

Considerando la cantidad de partida y la cantidad obtenida después de la recristalización, el rendimiento de la purificación del xantato fue del 19.7 %.

2. Polarografía clásica

La polarografía clásica del amilxantato de potasio purificado presenta una señal de oxidación (intensidad de corriente positiva) con un potencial de media onda de -590 mV/Ag/AgCl (Figura 3).

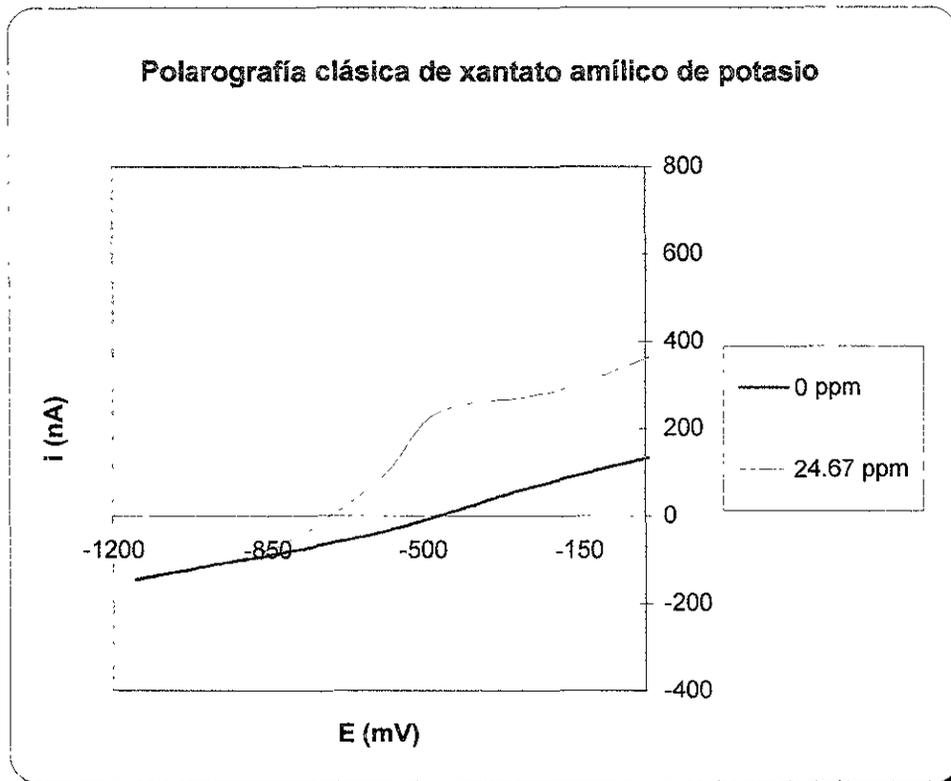


Figura 3 Polarografía clásica de xantato amílico de potasio, potencial inicial: -50 mV/Ag/AgCl , potencial final: -1150 mV/Ag/AgCl .

La forma del polarograma de la disolución de 24.67 ppm (pendiente pequeña), nos indica que el sistema de xantato es irreversible, por lo tanto de cinética lenta, es decir el potencial de oxidación del xantato no es igual al valor de potencial de reducción.

3. Polarografía diferencial de pulsos

3.1. Efecto de la concentración. Curva de calibración

Se trazaron los polarogramas para el amilxantato de potasio a diferentes concentraciones, con la finalidad de conocer su forma y el o los valores de potencial de pico (E_p), en los que se tengan una dependencia lineal de la intensidad de corriente en función de la concentración de xantato.

La figura 4 muestra los polarogramas del amilxantato de potasio para concentraciones desde 0 hasta 16.25 ppm.

El polarograma presenta tres máximos de intensidad de corriente, en valores de potencial de pico de alrededor de -190 , -300 y -750 mV/Ag/AgCl, de los cuales el más apreciable se observa en un E_p de -750 mV/Ag/AgCl.

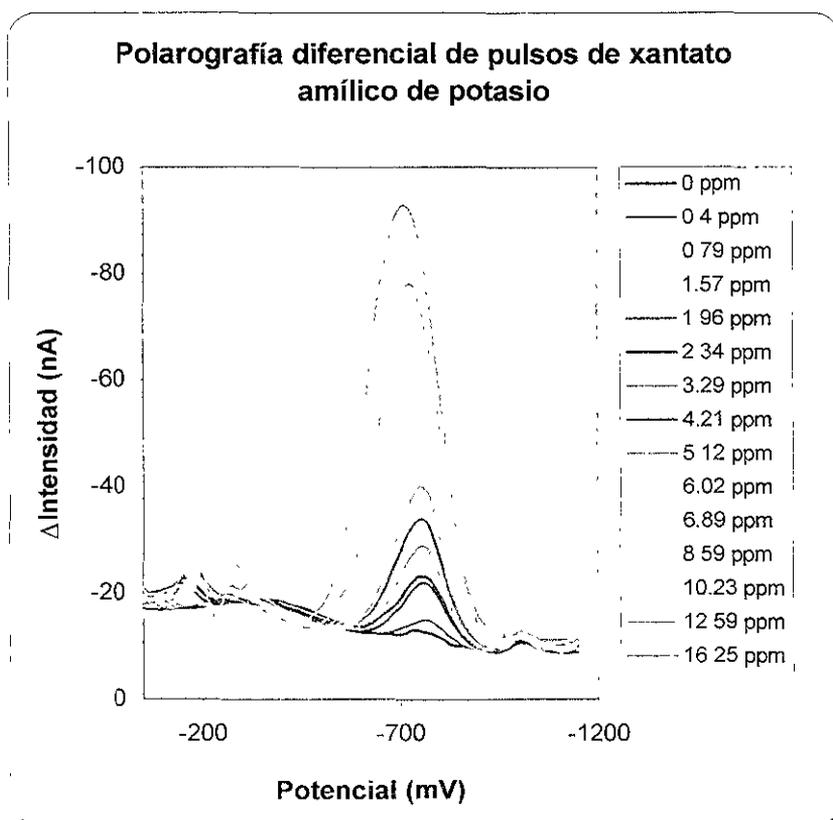


Figura 4. PDP de amilxantato de potasio a diferentes concentraciones.

Se observa una respuesta lineal de la intensidad de corriente en función de la concentración de xantato en el potencial de pico de -750 mv/Ag/AgCl (Tabla 2 y figura 5). El ajuste por mínimos cuadrados nos da un coeficiente de correlación de 0.9974.

Concentración (ppm)	Δ Intensidad (nA)
0	0
0.4	-1.363
0.79	-3.850
1.57	-8.398
1.96	-10.13
2.34	-11.67
3.29	-17.03
4.21	-21.56
5.12	-27.35
6.02	-31.88
6.89	-35.51
8.59	-44.15
10.23	-52.39
12.59	-63.46
16.25	-77.76

Tabla 2. Valores de intensidad de corriente para diferentes concentraciones de xantato en el intervalo de 0 a 16.25 ppm.

El valor de intensidad de corriente indicado para cada concentración, corresponde al promedio de tres determinaciones realizadas para la misma disolución.

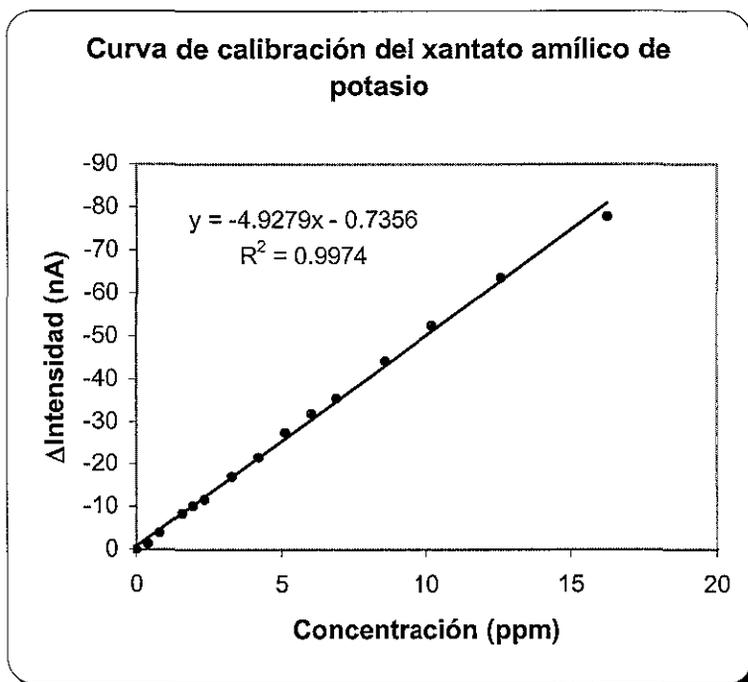


Figura 5. Curva de calibración para xantato amílico de potasio en el intervalo de 0 a 16.25 ppm.

3.2. Efecto de la concentración de xantato sobre el valor de potencial de pico (E_p)

En los polarogramas de la figura 4, se observa que el valor de potencial de pico (E_p) se desplaza hacia potenciales más oxidantes conforme aumenta la concentración de xantato (Tabla 3 y figura 6).

Concentración (ppm)	Ep (mV)
0.4	-760
0.79	-768
1.57	-768
1.96	-763
2.34	-763
3.29	-759
4.21	-759
5.12	-756
6.02	-753
6.89	-755
8.59	-746
10.23	-740
12.59	-730
16.25	-709

Tabla 3. Valores de Ep para diferentes concentraciones de xantato en el intervalo de 0.4 a 16.25 ppm.

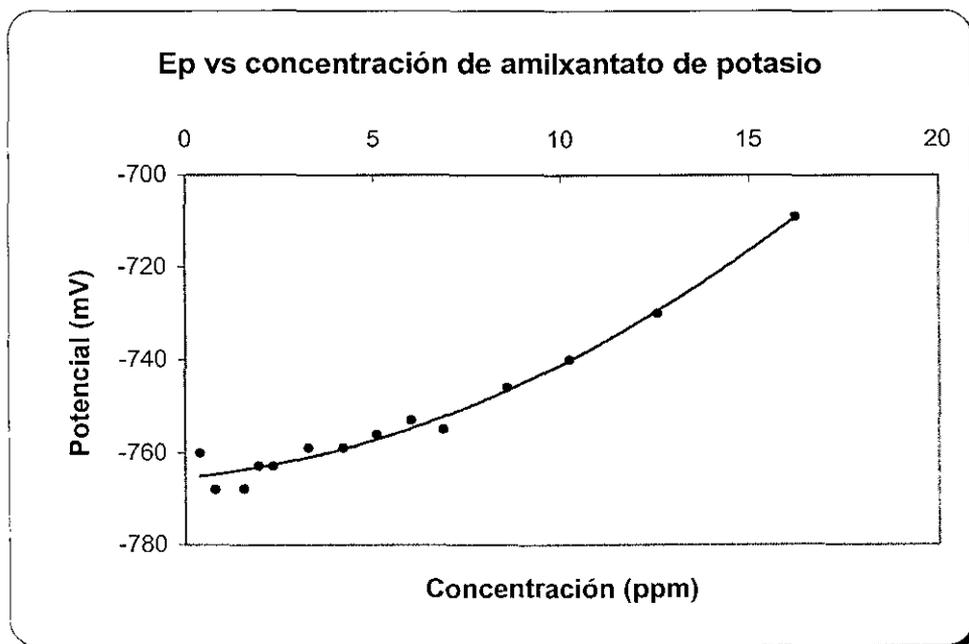


Figura 6. Comportamiento del Ep en función de la concentración de xantato.

Se muestra una tendencia logarítmica del E_p en función de la concentración de xantato, lo que nos indica que si se deseara realizar un estudio amperométrico en un valor de potencial constante, no obtendríamos una respuesta lineal de la intensidad de la corriente en función de la concentración de xantato, debido a que el máximo de intensidad de corriente aparece en valores de potencial ligeramente diferentes, los cuales dependen de la concentración del analito. Además, esto nos indica que el sistema del xantato es irreversible.

3.3 Influencia de la amplitud del pulso

Con el objeto de poder determinar concentraciones más pequeñas, se trazaron los polarogramas de una disolución de amilxantato de potasio de 11.53 ppm a cuatro valores diferentes de amplitud de pulso. La intensidad de la señal aumenta con el tamaño de la amplitud del pulso (Figura 7). Si bien, al aumentar el pulso se gana en sensibilidad, se pierde en selectividad. Sin embargo, debido a que el pico polarográfico principal que presenta el xantato, se encuentra muy separado de los demás picos, en este caso no hay inconveniente.

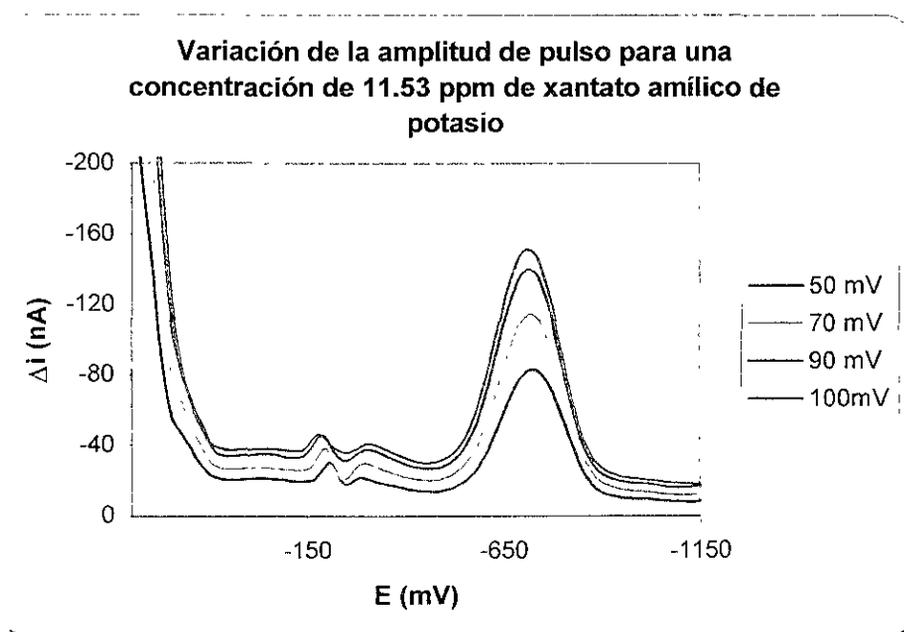


Figura 7. Efecto del tamaño de pulso aplicado sobre la intensidad de corriente.

Se observa un comportamiento no lineal del incremento de la intensidad de corriente en función del tamaño de pulso (Tabla 4 y figura 8).

Amplitud de pulso (mV)	Δ Intensidad (nA)
-50	-70.35
-70	-95.18
-90	-115.1
-100	-124.6

Tabla 4. Efecto de la amplitud del pulso sobre la intensidad de corriente.

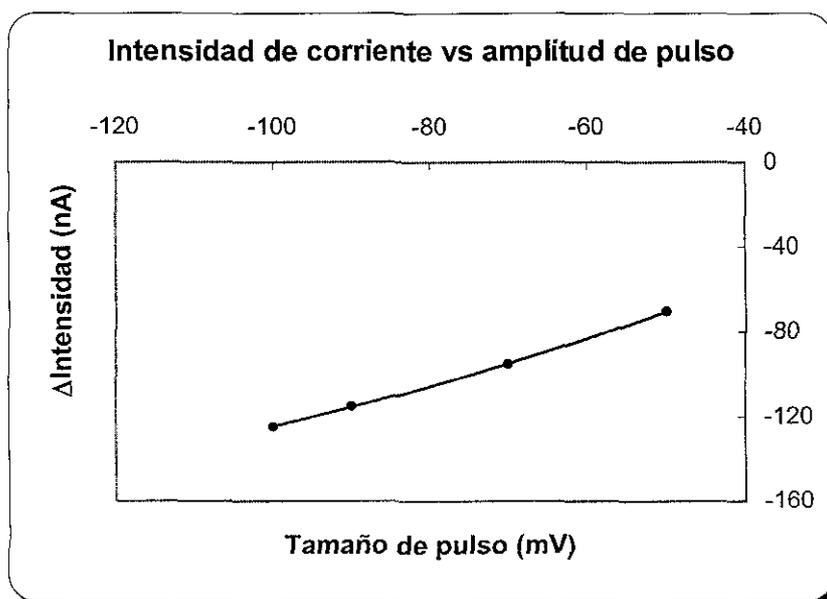


Figura 8. Incremento de intensidad de corriente en función del tamaño del pulso.

Al incrementar el tamaño de pulso de -50 a -100 mV, casi se logra duplicar la intensidad de corriente para una concentración de 11.53 ppm. Por lo tanto, al aumentar el tamaño del pulso aplicado se podrán determinar concentraciones más bajas de xantato amílico de potasio.

La mejor respuesta para el análisis de xantatos se tiene con una amplitud de pulso de -100 mV.

3.4 Selección de las condiciones para la determinación de xantatos

Los polarogramas de diferentes concentraciones de analito se muestran en la figura 9, como podemos observar presentan un máximo de intensidad de corriente en un valor de potencial alrededor de -750 mV, el cual depende de la concentración de xantato presente.

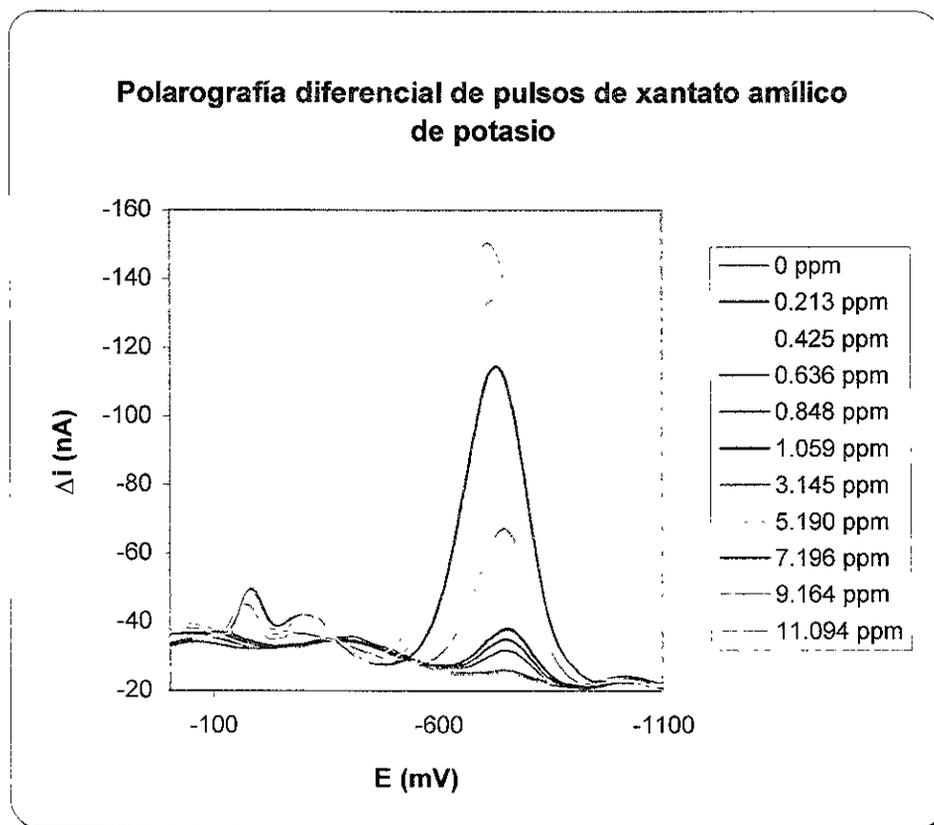


Figura 9. Polarografía diferencial de pulsos de xantato amílico de potasio. Amplitud de pulso -100 mV.

Al trazar la curva de calibración para concentraciones de 0 a 11.094 ppm, se observa que aunque se tiene un coeficiente de correlación obtenido por el método de mínimos cuadrados de 0.993, se presenta una ligera desviación de la linealidad, para las concentraciones de 9.164 y 11.094 ppm (Tabla 5 y figura 10).

Concentración (ppm)	Δ Intensidad (nA)
0	0
0.213	-2.072
1.059	-13.37
3.145	-41.45
5.190	-65.71
7.196	-87.67
9.164	-105.1
11.094	-120.9

Tabla 5. Valores de intensidad de corriente para diferentes concentraciones de xantato en el intervalo de 0 a 11.094 ppm.

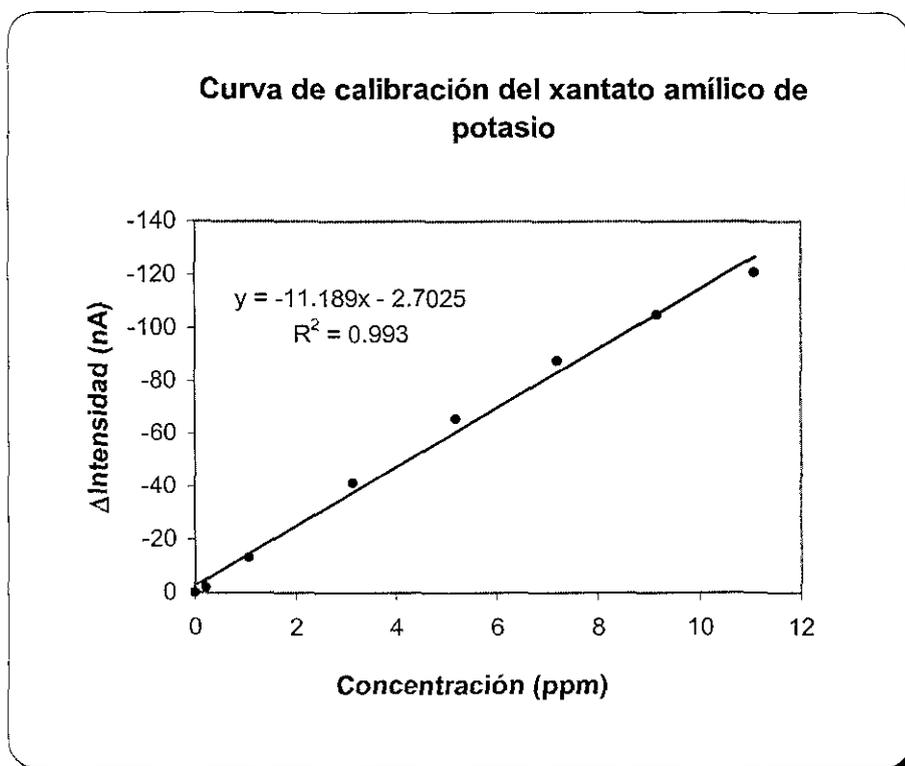


Figura 10. Curva de calibración de xantato amílico de potasio para el intervalo de 0 a 11.094 ppm, con una amplitud de pulso de -100 mV.

Esto nos lleva a trabajar con intervalos dinámicos de concentración menores a los alcanzados para una amplitud de pulso de -50 mV.

Tomando los valores de intensidad de corriente para el intervalo de concentraciones de 0 a 7.196 ppm, se obtuvo un coeficiente de correlación por medio del método de mínimos cuadrados de 0.9985 (Tabla 6 y figura 11).

Concentración (ppm)	Δ Intensidad (nA)
0	0
0.213	-2.072
1.059	-13.37
3.145	-41.45
5.190	-65.71
7.196	-87.67

Tabla 6. Valores de intensidad de corriente para diferentes concentraciones de xantato en el intervalo de 0 a 7.196 ppm, con una amplitud de pulso de -100 mV.

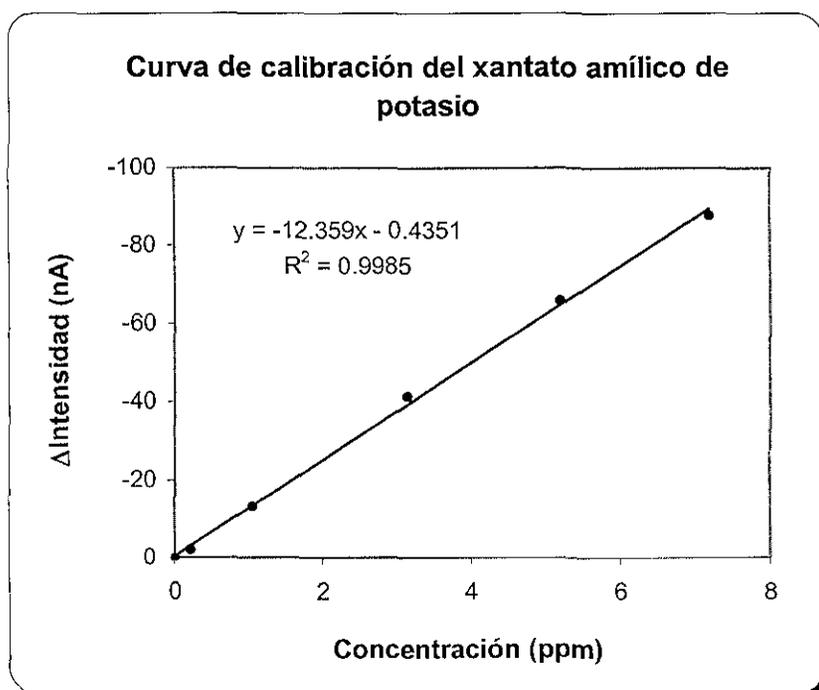


Figura 11. Curva de calibración de xantato amílico de potasio en el intervalo de 0 a 7.196 ppm, con una amplitud de pulso de -100 mV.

Si comparamos los valores de las pendientes de las curvas de calibración del xantato amílico de potasio de 4.928 y 12.359 nA/ppm para las amplitudes de pulso de -50 mV y -100 mV respectivamente, se observa que la sensibilidad aumenta en un factor de 2.5 veces, lo que favorece que se puedan determinar concentraciones de xantato más bajas.

4. Polarografía de redisolución catódica

4.1 Selección del electrolito soporte

Se analizó el comportamiento del xantato amílico de potasio en presencia de dos electrolitos soportes, NaOH 0.05 M y KNO₃ 0.1 M (Figuras 12 y 13).

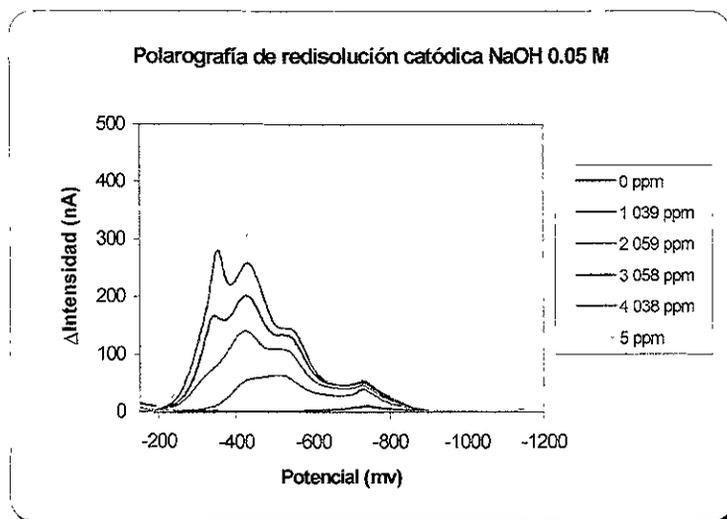


Figura 12. Polarografía de redisolución catódica de amilxantato de potasio utilizando como electrolito soporte NaOH 0.05 M. Tiempo de depósito 15 s.

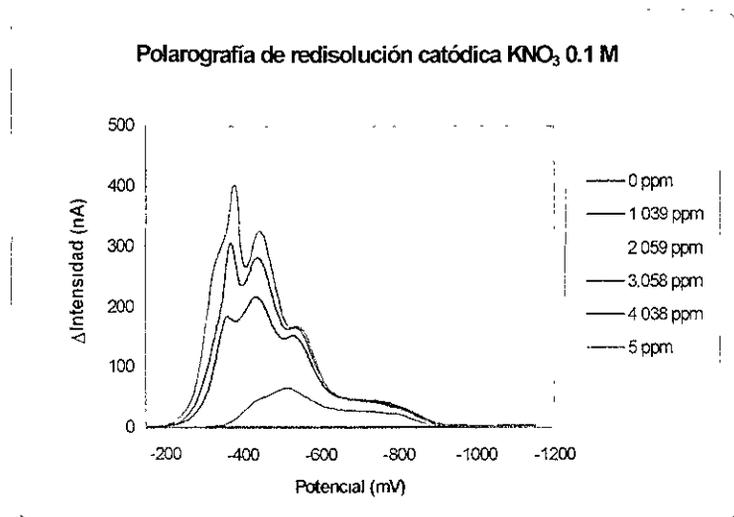


Figura 13. Polarografía de redisolución catódica de amilxantato de potasio utilizando como electrolito soporte KNO₃ 0.1 M. Tiempo de depósito 15 s.

Se encontró un comportamiento semejante en la forma de los voltamperogramas cuando se trabaja con NaOH y KNO₃. Se presentan de dos a tres picos de intensidad de corriente, dependiendo de la concentración del analito. Los valores de potencial, se encuentran alrededor de -360, -450 y -550 mV/Ag/AgCl, y se observa que sus valores también dependen de la concentración del amilxantato de potasio, ya que al aumentar la concentración del analito, el potencial del pico se desplaza hacia potenciales más reductores.

Al realizar varias veces el experimento de redisolución catódica bajo las mismas condiciones de trabajo, se observa que se tiene una mayor repetibilidad de los valores de intensidad de corriente para una misma concentración de xantato cuando se utiliza hidróxido de sodio. Cabe mencionar que los xantato son compuestos estables en medios básicos en valores de pH menores o iguales a 13, por lo que al estar en contacto con el NaOH 0.05 su estabilidad es mayor a la presentada cuando se encuentra en KNO₃ 0.1 M, esto se ve reflejado en los valores de desviación estándar relativa (rsd) obtenidos para cada electrolito soporte (Tabla 7), por lo que el electrolito soporte elegido fue NaOH 0.05 M.

KNO ₃ 0.1 M				NaOH 0.05 M			
U(mV)	ΔI(nA)	Media	% rsd	U(mV)	ΔI(nA)	Media	% rsd
-369	125.3	122.7	4.00	-351	118.5	119.4	1.61
-368	123.2			-351	119		
-366	115.3			-352	120.1		
-367	119.8			-351	116.8		
-369	129.8			-352	122.6		

Tabla 7. Valores de intensidad de corriente para un mismo potencial, con una concentración de xantato amílico de potasio 4.04 ppm.

4.2 Influencia del tiempo de depósito en el análisis de amilxantato de potasio

Se trazaron los voltamperogramas de redisolución catódica con diferentes tiempos de depósito para una sola concentración de xantato amílico de potasio (Figura 14). Los tiempos de depósito trabajados fueron de 15, 50 y 90 segundos.

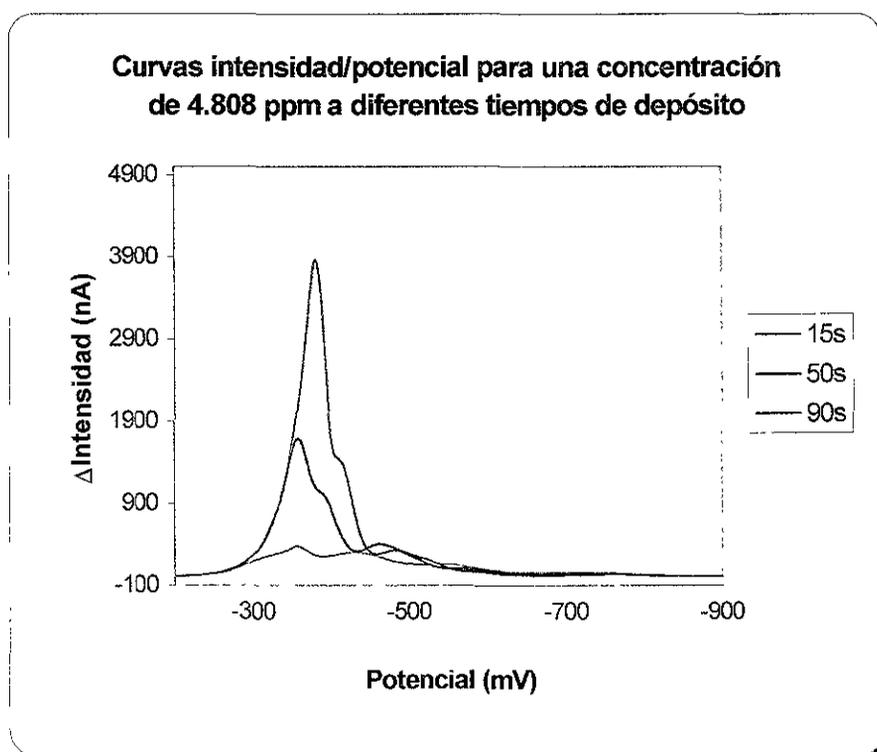


Figura 14. Voltamperogramas de redisolución catódica de amilxantato de potasio 4.808 ppm, a 15, 50 y 90 segundos de tiempo de depósito.

Se observa que la intensidad de corriente para una misma concentración de xantato se incrementa conforme el tiempo de depósito aumenta (Tabla 8 y figura 15).

En el depósito el ion amilxantato se oxida sobre la gota de mercurio. En particular para estos tres tiempos de electrólisis la cantidad de xantato depositado sobre el electrodo de trabajo es mayor para un tiempo de 90 segundos, provocando un incremento en la intensidad de corriente medida durante la etapa de redisolución.

Tiempo de depósito (s)	Δ Intensidad de pico (nA)
15	178.6
50	1482
90	3604

Tabla 8. Valores de intensidad de pico para diferentes tiempos de depósito.

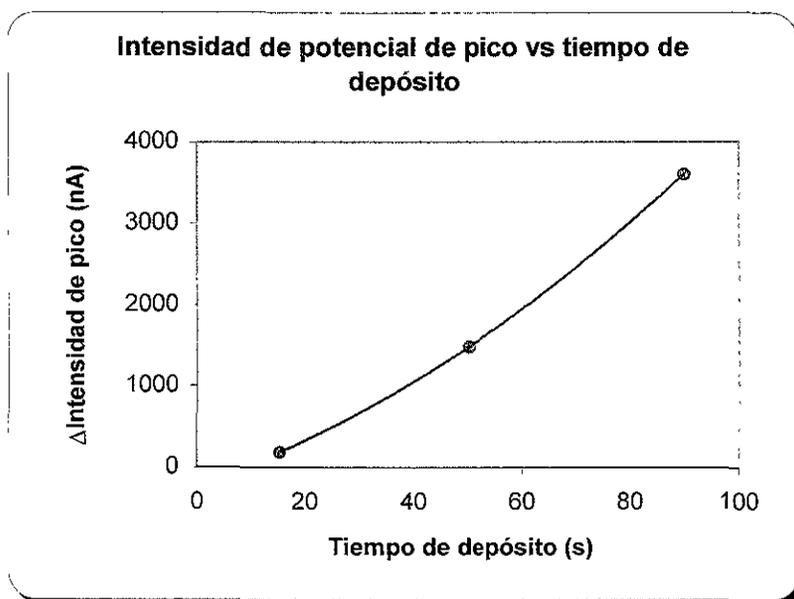


Figura 15. Efecto del tiempo de depósito sobre la intensidad de potencial de pico.

La forma de los voltamperogramas es diferente para cada tiempo de depósito aunque se esté utilizando la misma concentración del analito, es decir los picos de intensidad de corriente cambian de valor de potencial y conforme se incrementa el tiempo de depósito, el potencial de pico se desplaza hacia valores más reductores. Esto nos indica que el sistema del xantato es de cinética lenta (irreversible).

Para un tiempo de depósito de 15 segundos, se observan dos picos de intensidad de corriente en -355 y -440 mV/Ag/AgCl.

Para un tiempo de depósito de 50 segundos, se observan tres picos de intensidad de corriente en -368 , -397 y -470 mV/Ag/AgCl.

Para un tiempo de depósito de 90 segundos, se observan tres picos de intensidad de corriente en -380 , -415 y -500 mV/Ag/AgCl.

4.2.1 Tiempo de depósito 15 s

Con la finalidad de evaluar el comportamiento del xantato por voltamperometría de redisolución catódica se experimentó con tres tiempos de depósito, 15, 50 y 90 segundos utilizando las mismas concentraciones del orden de ppm.

En un tiempo de depósito de 15 segundos, la forma de los voltamperogramas depende de la concentración del analito y presentan máximos de intensidad de corriente diferentes. Los valores de potencial de pico se desplazan hacia potenciales más reductores conforme aumenta la concentración del analito (Figura 16).

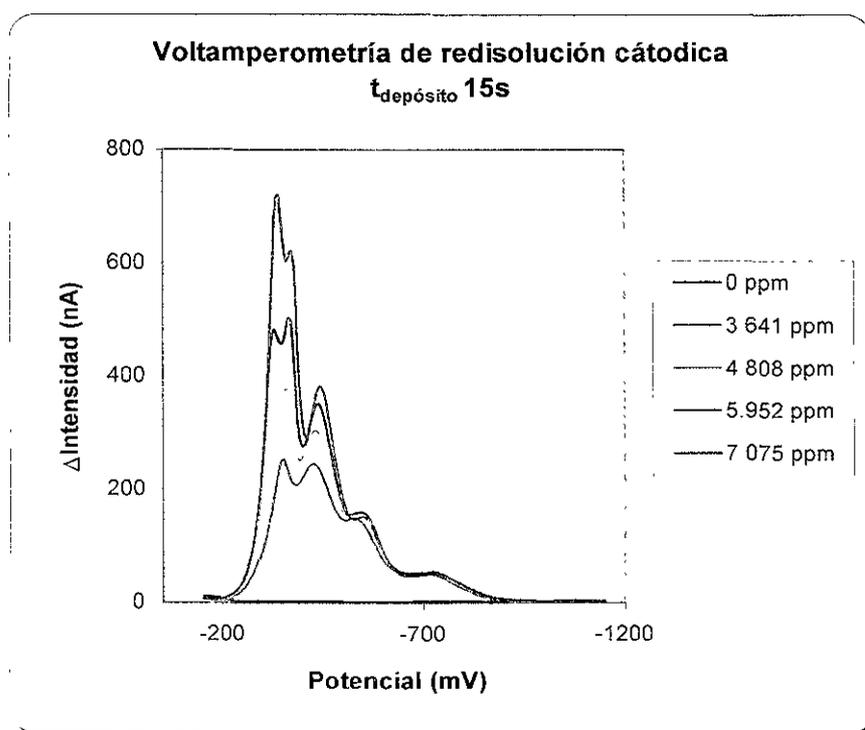


Figura 16. Voltamperometría de redisolución catódica. Tiempo de depósito 15s.

Los valores de potencial para los máximos de intensidad de corriente se encuentran muy cercanos, lo que provoca que cada potencial de pico tenga

contribuciones en su intensidad debidas a los picos adyacentes, por lo que las curvas de calibración no se pueden ajustar a cero.

Se observa una dependencia lineal de la intensidad de corriente en función de la concentración de xantato en dos valores de potencial, -370 y -430 mV/Ag/AgCl.

Para el potencial de -370 mV/Ag/AgCl, el valor del factor de correlación obtenido por el método de mínimos cuadrados es de 0.9997 (Tabla 9 y figura 17).

Concentración (ppm)	Δ Intensidad (nA)
3.641	85.62
4.808	178.6
5.952	277.8
7.075	367.6

Tabla 9. Valores de intensidad de corriente para diferentes concentraciones de xantato en el intervalo de 3.641 a 7.075 ppm. Tiempo de depósito 15 s. Potencial de pico -370 mV.

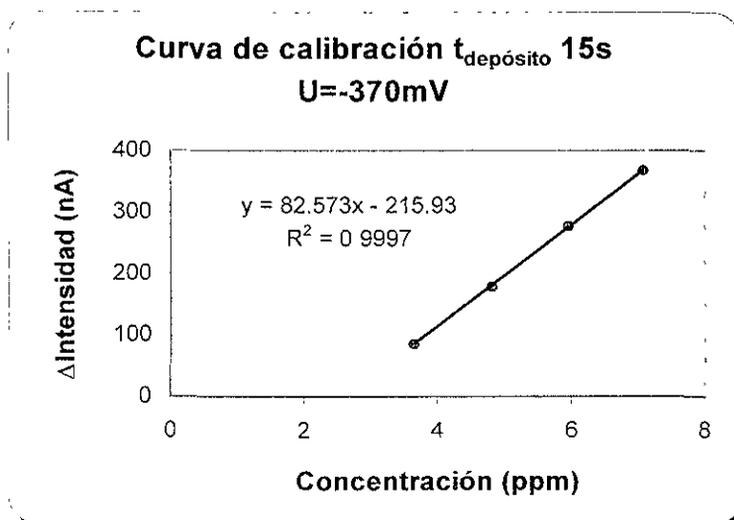


Figura 17. Curva de calibración de xantato amílico de potasio. Potencial de pico -370 mV. Tiempo de depósito 15 s.

Para el pico con E_p de -430 mV/Ag/AgCl, el valor del factor de correlación obtenido por el método de mínimos cuadrados es de 0.9965 (Tabla 10 y figura 18).

Concentración (ppm)	Δ Intensidad (nA)
3.641	62.37
4.808	87.7
5.952	117.5
7.075	138.5

Tabla 10. Valores de intensidad de corriente para diferentes concentraciones de xantato en el intervalo de 3.641 a 7.075 ppm. Tiempo de depósito 15 s. Potencial de pico -430 mV.

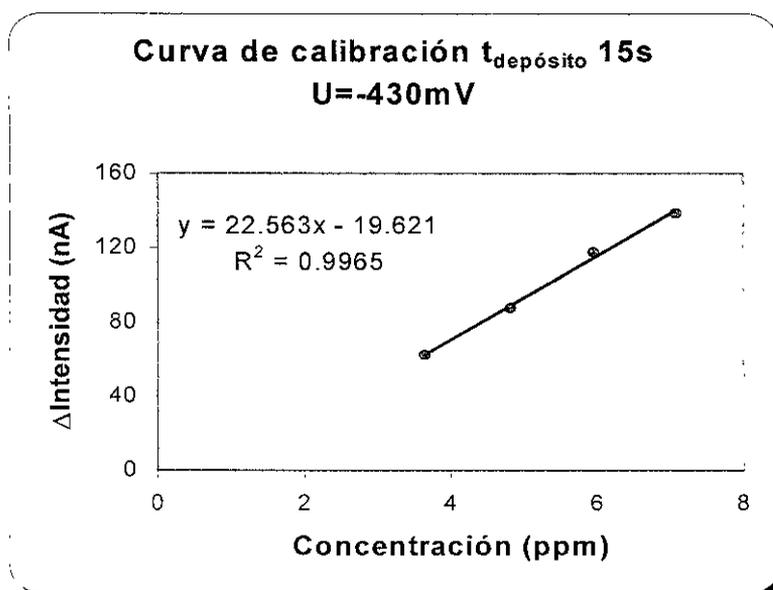


Figura 18. Curva de calibración de xantato amílico de potasio. Potencial de pico -430 mV. Tiempo de depósito 15 s.

El valor de la pendiente de las curvas de calibración nos indica la sensibilidad de la técnica, a mayor valor de pendiente se pueden diferenciar más fácilmente dos concentraciones muy parecidas.

El valor de la pendiente para un E_p de -370 mV es 82.573 nA/ppm, mientras que para un E_p de $-430mV$ es 22.563 nA/ppm, esto nos indica que el potencial de pico

de -370 mV es más sensible que el de -430 mV, por lo que al realizar un análisis cuantitativo de xantato amílico de potasio es más conveniente monitorear el E_p de -370 mV.

4.2.2 Tiempo de depósito 50 s

Para un tiempo de depósito de 50 segundos, se observan tres picos de intensidad de corriente en valores de potencial de alrededor de -360 , -400 y -470 mV/Ag/AgCl (Figura 19).

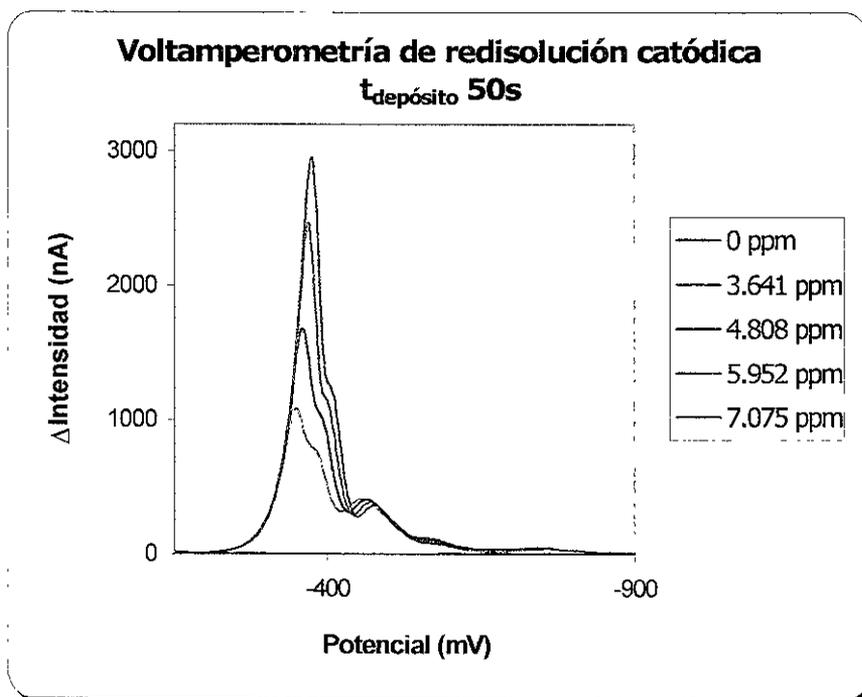


Figura 19. Voltamperometría de redisolución catódica. Tiempo de depósito 50 s.

Para un valor de potencial de alrededor de -360 mV/Ag/AgCl, se verifica una respuesta lineal de la intensidad de corriente en función de la concentración de xantato, con un valor de factor de correlación obtenido por el método de mínimos cuadrados de 0.9943 (Tabla 11 y figura 20). Nuevamente los valores del potencial de pico, se encuentran muy cercanos provocando un traslape de señales que impide que la curva de calibración se ajuste a cero.

Concentración (ppm)	Δ Intensidad (nA)
3.641	879.7
4.808	1482
5.952	2245
7.075	2735

Tabla 11. Valores de intensidad de corriente para diferentes concentraciones de xantato en el intervalo de 3.641 a 7.075 ppm. Tiempo de depósito 50 s.

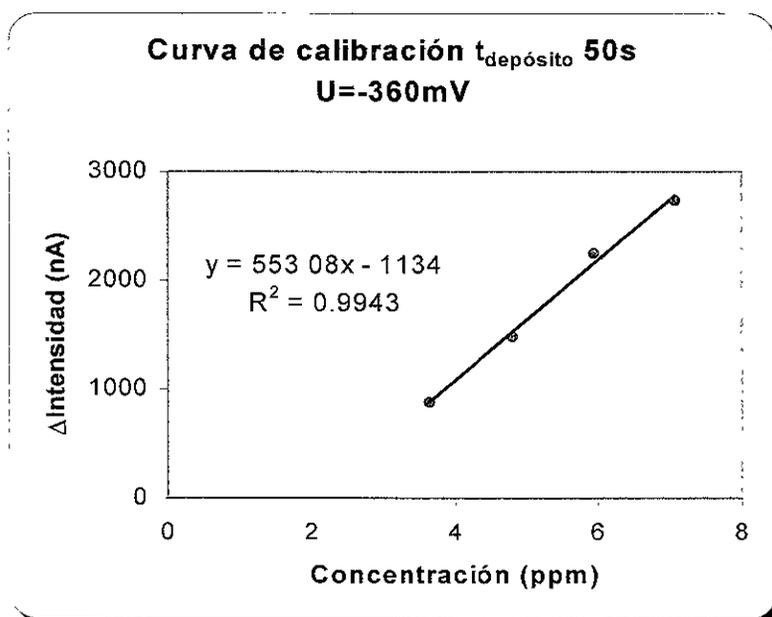


Figura 20. Curva de calibración de xantato amílico de potasio. Potencial de pico -360 mV . Tiempo de depósito 50 s.

4.2.3 Tiempo de depósito 90 s

Para un tiempo de depósito de 90 segundos, se observan tres picos de intensidad de corriente en valores de potencial de alrededor de -380 , -425 y -500 mV/Ag/AgCl (Figura 21).

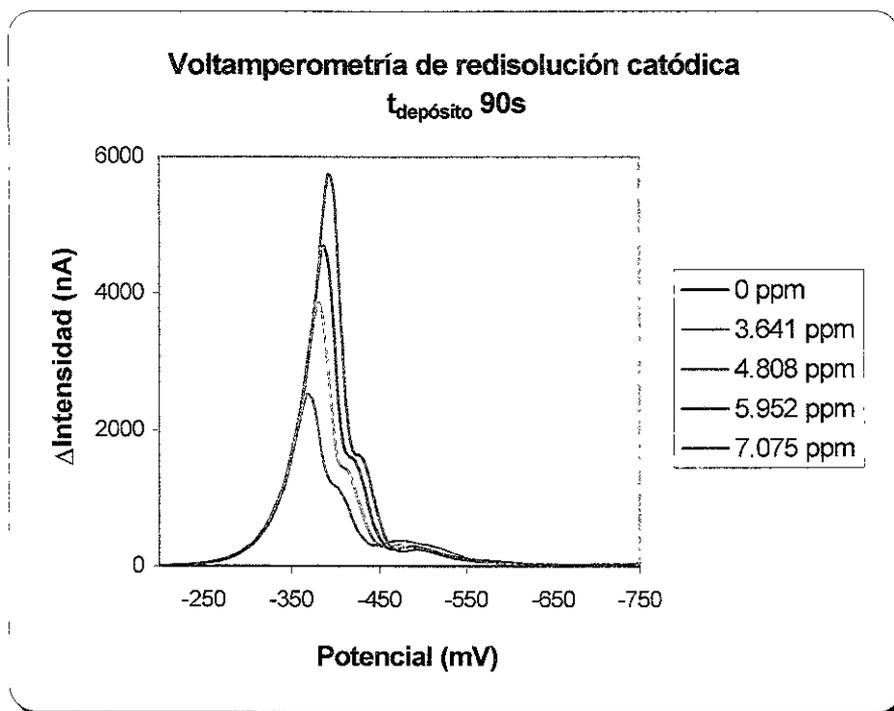


Figura 21. Voltamperometría de redisolución catódica. Tiempo de depósito 90 s.

Para un valor de potencial de alrededor de -380 mV/Ag/AgCl , se verifica una respuesta lineal de la intensidad de corriente en función de la concentración de xantato, con un valor de factor de correlación obtenido por el método de mínimos cuadrados de 0.9932 (Tabla 12 y figura 22).

Concentración (ppm)	$\Delta\text{Intensidad (nA)}$
0	0
3.641	2300
4.808	3604
5.952	4448
7.075	5446

Tabla 12. Valores de intensidad de corriente para diferentes concentraciones de xantato en el intervalo de 0 a 7.075 ppm. Tiempo de depósito 90 s.

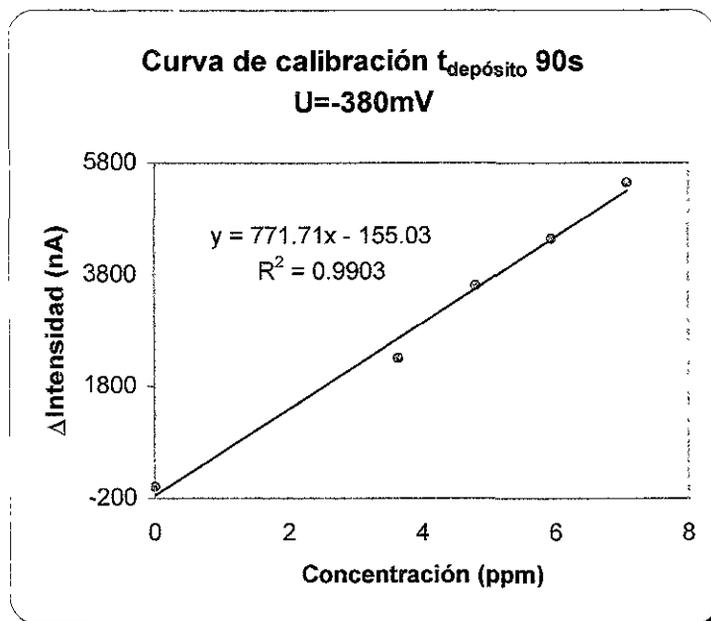


Figura 22. Curva de calibración de xantato amílico de potasio. Potencial de pico -380 mV . Tiempo de depósito 90 s .

Los valores de la pendiente de las curvas de calibración con un tiempo de depósito de 15 , 50 y 90 s en un E_p de alrededor de -370 mV son: 82.573 , 553.08 y 771.71 respectivamente, lo que nos indica que para el intervalo de 0 a 7.075 ppm el tiempo de depósito con el que tenemos una mejor sensibilidad es el de 90 segundos.

Posteriormente, se trazaron los voltamperogramas de redisolución catódica para concentraciones de xantato del orden de ppb , para esto fue necesario elevar los tiempos de depósito con la finalidad de compensar la disminución en los valores de concentración trabajados anteriormente.

Se decidió trabajar con intervalos de concentración del analito, debido a que la forma de los voltamperogramas depende de esta magnitud y del tiempo de depósito, lo que no permite monitorear un intervalo grande de concentraciones al mismo tiempo.

4.2.4 Tiempo de depósito 150 s

Para un tiempo de depósito de 150 s , se observan dos máximos de intensidad de corriente, el primero debido al xantato en un valor de potencial de -440

mV/Ag/AgCl y el segundo en un potencial de -750 mV/Ag/AgCl, debido al electrolito soporte (Figura 23).

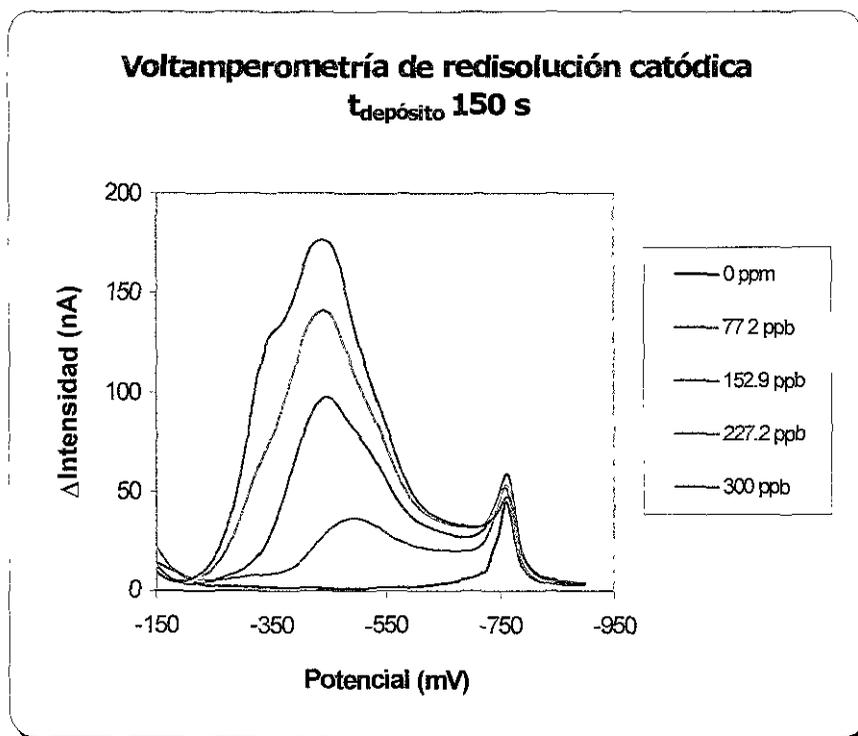


Figura 23. Voltamperometría de redisolución catódica. Tiempo de depósito 150 s.

En el valor de potencial de -440 mV/Ag/AgCl, se observa una dependencia lineal de la intensidad de corriente en función de la concentración de xantato, con un valor de factor de correlación obtenido por el método de mínimos cuadrados de 0.9865 (Tabla 13 y figura 24).

Concentración (ppb)	Δ Intensidad (nA)
0	0
77.2	22
152.9	74
227.2	120
300	154

Tabla 13. Valores de intensidad de corriente para diferentes concentraciones de xantato en el intervalo de 0 a 300 ppb. Tiempo de depósito 150 s.

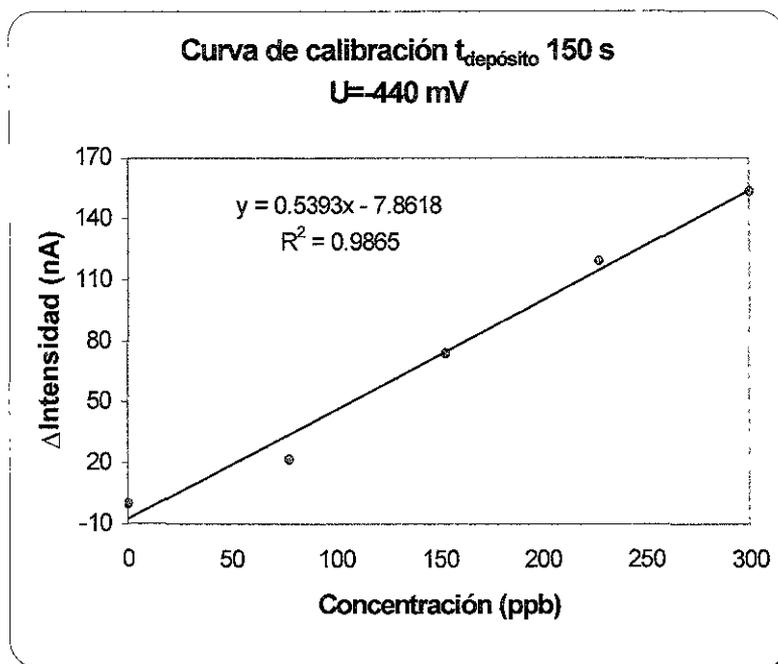


Figura 24. Curva de calibración de xantato amílico de potasio. Potencial de pico -440 mV . Tiempo de depósito 150 s .

Con la finalidad de poder determinar concentraciones aún más bajas, se trabajó con un tiempo de depósito mayor.

4.2.5 Tiempo de depósito 350 s

Finalmente, para un tiempo de depósito de 350 s , se observan dos máximos de intensidad de corriente, el primero debido al xantato en un valor de potencial de -500 mV/Ag/AgCl y el segundo en un potencial de -750 mV/Ag/AgCl , debido a una impureza del electrolito soporte (Figura 25).

ESTA RESERVA NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

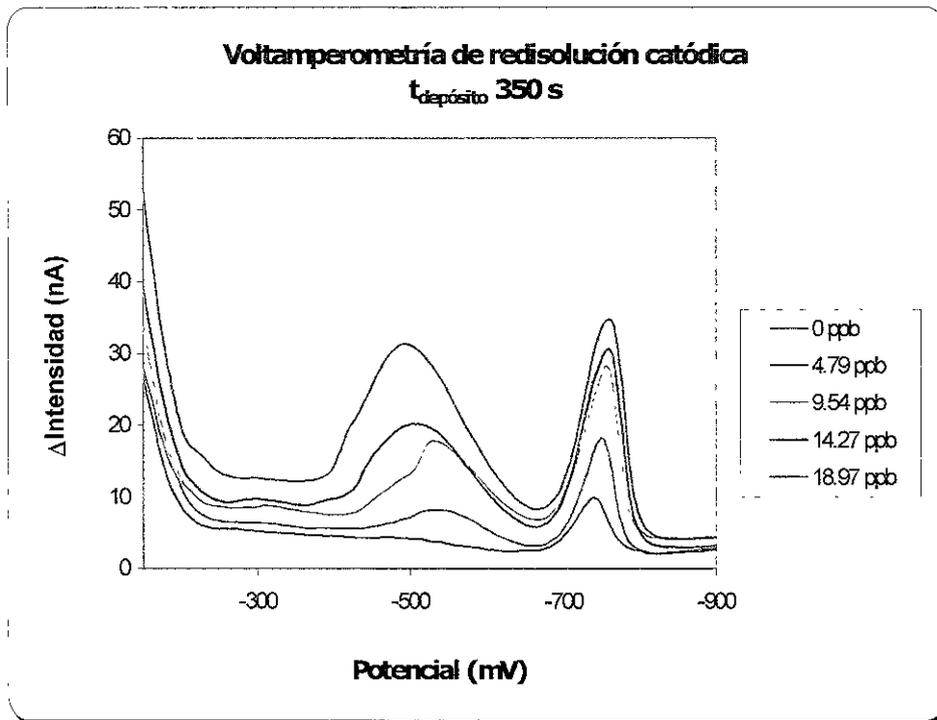


Figura 25. Voltamperometría de redisolución catódica. Tiempo de depósito 350 s.

Con este tiempo de depósito se encuentra la mejor respuesta de intensidad de corriente en función de la concentración del xantato amílico de potasio. Cabe mencionar que la intensidad del Ep de -750 mV/Ag/AgCl aparentemente se incrementa con la concentración de xantato, pero lo que sucede es que la línea base de todos los polarogramas se encuentra ligeramente desplazada.

Se tiene una dependencia lineal de la intensidad de corriente con la concentración de xantato, con un valor de factor de correlación obtenido por el método de mínimos cuadrados de 0.9813 (Tabla 14 y figura 26)

Concentración (ppb)	Δ Intensidad (nA)
0	0
4.79	3.32
9.54	6.27
14.27	11.15
18.97	16.65

Tabla 14. Valores de intensidad de corriente para diferentes concentraciones de xantato en el intervalo de 0 a 18.97 ppb. Tiempo de depósito 350 s.

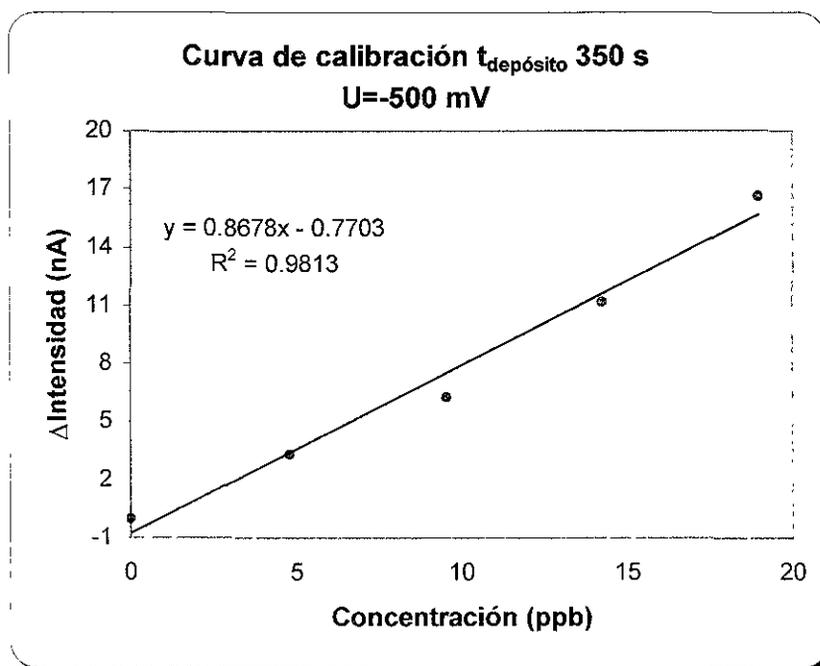


Figura 26. Curva de calibración de xantato amílico de potasio. Potencial de pico -500 mV . Tiempo de depósito 350 s.

Comparando los valores de las pendientes para los tiempos de depósito de 150 s y 350 s, se observa que al aumentar el tiempo de depósito aumenta la sensibilidad de 0.5383 a 0.8678.

Los valores de los factores de correlación obtenidos para concentraciones del orden de ppb son menores que los obtenidos para concentraciones del orden de ppm,

lo cual se puede atribuir a que la posibilidad de cometer errores se incrementa conforme se disminuyen los intervalos de concentración trabajados.

La cantidad mínima determinada por la técnica de redisolución catódica es de 4.79 ppb.

CONCLUSIONES

En polarografía diferencial de pulsos se observa que el potencial de pico depende de la concentración de xantato amílico de potasio, lo que nos indica que tenemos un sistema irreversible.

Al aumentar la amplitud del pulso aplicado se tiene un incremento en la sensibilidad aunque se pierde resolución, además, esto provoca que se trabaje con intervalos dinámicos de concentración más pequeños, ya que se presentan desviaciones en la linealidad de las curvas de calibración. La cantidad mínima determinada por este método es de 213 ppb.

En el análisis por voltamperometría de redisolución catódica de amilxantato de potasio, se observa un menor porcentaje de error relativo en los resultados obtenidos cuando se trabaja con NaOH 0.05 M como electrolito soporte, esto se puede atribuir a que los xantatos son más estables en medios básicos.

La forma y los valores de potencial de pico de los polarogramas, dependen de la concentración del analito (sistema irreversible), por lo que es conveniente trabajar con intervalos dinámicos de concentración pequeños con la finalidad de obtener buenos factores de correlación. Con un tiempo de depósito de 350 s la cantidad mínima determinada es de 4.79 ppb.

Finalmente, como el sistema del xantato es irreversible no se podrán realizar experimentos amperométricos, ya que no se obtendría una respuesta lineal de la intensidad de corriente en función de la concentración de xantato a un potencial determinado.

Para continuar con el trabajo de análisis de xantatos se recomienda la validación de los métodos de polarografía diferencial de pulsos y voltamperometría de redisolución catódica, con la finalidad de determinar los límites de detección y de cuantificación para cada uno de ellos.

Se recomienda también probar los dos métodos en matrices complejas (efluentes de procesos de flotación), pero en vez de utilizar curvas de calibración directas lo más conveniente sería trabajar con el método de adiciones de estándares de xantato con la finalidad de eliminar el efecto de matriz.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Amtmann, E., Müller, K., Knapp, A. y Sauer, G. 1985. *Reversion of Bovine Papillomavirus-induced transformation and immortalization by a xanthate compound*. Experimental Cell Research **161**: 541-550.
- 2) Ashworth, J., Briggs, G.G., Evans, A.A. y Matula, J. 1977. *Inhibition of nitrification by nitrapyrin, carbon disulphide and trithiocarbonate*. J. Sci. Food Agric. **28**: 673-683.
- 3) Berger, J. 1952. *Determination of xanthogenates by titration with perchloric acid*. J. Acta Chem. Scand. **4**: 1564-1567.
- 4) Boening, D.W. 1998. *Aquatic toxicity and environmental fate of xanthates*. Mining Engineering **50**: 65-70.
- 5) Bond, A.M., Sztajer, Z. y Winter, G. 1976. *Identification and determination of xanthate, dixanthogen and sulphur xanthate by fast-sweep differential pulse polarography, A.C. polarography and cyclic voltammetry*. Anal. Chim. Acta **84**: 37-46.
- 6) Chan, W.H., Lee, A.W.M. y Fung, K.T. 1988. *Ion-selective electrodes in organic analysis determination of xanthate*. Talanta **35**: 807-809.
- 7) Davis, F.T., Hyatt, D.E. y Cox, C.H. 1976. *Environmental problems of flotation reagents in mineral processing plant tailings waters*. In M.C. Fuerstenau (Editor), Flotation - A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol. 1, AIME. New York. pp. 1307-1340.
- 8) Domínguez-Taylor, P. 1997. *Estudio ambiental del xantato utilizado en un proceso de flotación*. Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.
- 9) Donato, P., Cases, J.M., Kongolo, A. y Rivail, J.L. 1989. *Stability of the amyloxanthate ion as a function of pH: modelling and comparison with the ethylxanthate ion*. Int. J. Miner. Process. **25**: 1-16.
- 10) Dundlenhov, S., Glasunov, L., y Shubor, L. 1980. *Fundamentos de la teoría y práctica por empleo de reactivos de flotación*. Ed. MIR.
- 11) Fourie, L. y Kruger, H.G. 1993. *Analysis of xanthates by negative-ion fast atom bombardment mass spectrometry*. Org. Mass Spectrom. **28**: 1323-1325.
- 12) Fu, P. H., Silvester, E. y Senior G. D. 2000. *Spectroscopic characterization of ethyl xanthate oxidation products and analysis by ion interaction chromatography*. Anal. Chem. **72**: 4836-4845.

- 13) Gutz, I. R. e Hidalgo, P. 1998. Metodologías analíticas e automatizadas para determinação de coletores de flotação "xantatos" e subproductos. *Rev. Peruana de Química e Ing. Química* **2**:1-15
- 14) Harris, G. 1987. *Surfactant science series*. Ed. Somasundaran P & Moudgil. Vol. **27**:371-383.
- 15) Hasty, R.A. 1976. *Determination of dixanthogen by high-performance liquid chromatography*. *Analyst* **101**: 828-829.
- 16) Hasty, R.A. 1977. *Identification and determination of alkyl xanthate mixtures*. *Analyst* **102**: 519-524.
- 17) Hissner, F., Daus, B., Mattusch, J. y Heinig, K. 1999. *Determination of flotation reagents used in tin-mining by capillary electrophoresis*. *J. Chromatogr. A* **853**: 497-502.
- 18) Huynh, T.K.X. y Leipzig-Pagani, E. 1996. *Quantitative thin layer chromatography on cellulose. II. Selected applications: lower alcohols, tryptophan enantiomers, gold and platinum*. *J. Chromatogr. A* **746**: 261-268.
- 19) Ivaska, A. y Leppinen, J. 1986. *Determination of trace amounts of the flotation collectors ethyl xanthate and diethyl dithiophosphate in aqueous solutions by cathodic stripping voltammetry*. *Talanta* **33**: 801-806.
- 20) Jasim, S. y Tjalve, H. 1986. *Mobilization of nickel by potassium ethyl xanthate in mice: comparison with sodium diethyldithiocarbamate and effect of intravenous versus oral administration*. *Toxicology Letters* **31**: 249-255.
- 21) Keller, C.H. 1925. U.S. Patent 1, 554, 216.
- 22) Kopanica, M., Stará, V. y Trojáněk, A. 1990. *Determination of the flotation collector ethyl xanthate by flow-injection analysis*. *Talanta* **37**: 1067-1070.
- 23) Krishnan Nambisan, P.N. y Ramachandran Nair, C.G. 1970. *Iodine monochloride as an oxidimetric reagent for the determination of some water-insoluble iodides, sulphides, xanthates and dithiocarbamates and some difficultly oxidizable reductants*. *Anal. Chim. Acta* **52**: 475-482.
- 24) Leppinen, J. y Vahtila, S. 1986. *Differential pulse polarographic determination of thiol flotation collectors and sulphide in waters*. *Talanta* **33**: 795-799.
- 25) Maurice, M.J. 1956. *A potentiometric determination of potassium ethyl xanthate*. *Anal. Chim. Acta* **14**: 583-586.
- 26) Powlson, D.S. y Jenkinson, D.S. 1971. *Inhibition of nitrification in soil by carbon disulphide from rubber bungs*. *Soil Biology and Biochemistry* **3**: 267-269.

- 27) Prado-García, H. 1999. *Determinación de los parámetros cinéticos de la glutatión reductasa por polarografía clásica*. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.
- 28) Rach, P. y Seiler, H. *Polarography and voltammetry in trace analysis*. Hüthig. Alemania. 1987. pp. 8-9, 14, 17-19, 28-30, 95, 102.
- 29) Sauer, G., Amtmann, E., Melber, K., Knapp, A., Müller, K., Hummel, K. y Scherm, A. 1984. *DNA and RNA virus species are inhibited by xanthates, a class of antiviral compounds with unique properties*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **81**: 3263-3267.
- 30) Shi, X.J., Hu, X.K., Mao, D.M., Dimov, S.S. y Lipson, R.H. 1998. *Analysis of xanthate derivatives by vacuum ultraviolet laser-time-of-flight mass spectrometry*. Anal. Chem. **70**: 4534-4539.
- 31) Sun, S y Holzmann, R. 1957. *Polarographic determination of xanthates in flotation liquors*. Anal. Chem. **29**: 1298-1300.
- 32) Verma, B.C., Atwal, B.S., Singh, J. y Sharma, D.K. 1999. *A photometric titration method for the determination of xanthate-based flotation agents*. Indian J. Chem. **38A**: 91-92.
- 33) Weiss, N. 1985. *Handbook of mineral processing*. AIMES.
- 34) Yanev, S., Kent, U.M., Pandova, B. y Hollenberg, P.F. 1999. *Selective mechanism-based inactivation of cytochromes P-450 2B1 and P-450 2B6 by a series of xanthates*. Drug Metab. Dispos. **27**: 600-604.
- 35) Zhou, C., Bahr, A. y Schwedt, G. 1989. *Studies on the HPLC determination of xanthates via copper(I) xanthates and dixanthogens*. Fresenius Z. Anal. Chem. **334**: 527-533.
- 36) Zhou, C., Bahr, A. y Schwedt, G. 1990. *Separation and determination of xanthates in mixtures as dixanthogens by normal-phase HPLC on a diol phase*. Fresenius J. Anal. Chem. **338**: 908-911.