



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PURIFICACION Y ANALISIS DEL XANTATO AMILICO DE POTASIO POR CROMATOGRAFIA

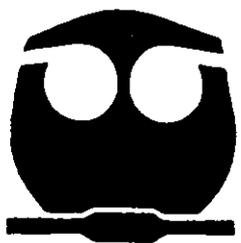
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO DE ALIMENTOS

P R E S E N T A :

JOSE ANTONIO PAVON MEDERO



297680



MEXICO, D.F.

FACULTAD DE QUIMICA

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.	JAVIER PADILLA OLIVARES
Vocal	Profa.	MARGARITA GUTIÉRREZ RUIZ
Secretario	Prof.	JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ
1 ^{er} Suplente	Profa.	ROSA ELVA RIVERA SANTILLAN
2 ^o Suplente	Prof.	LUIS GERARDO MARTÍNEZ JARDINES

Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA)

Instituto de Geografía, UNAM.

Asesor: Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz.



Supervisor Téc: German Enrique Anaya



Alumno: José Antonio Pavón Medero



El presente trabajo de investigación se realizó en el laboratorio de análisis físicos y químicos del ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía de la UNAM.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la UNAM y a la facultad de Química por albergarme y proporcionarme los medios necesarios para realizar mis estudios.

Al Instituto de Geografía, por proveer un espacio donde se puedan realizar trabajos de investigación como el presente.

A la organización Alemana GTZ- México, a través de su representante el Dr. Bertram Nagel por el apoyo económico brindado durante la realización del presente trabajo.

A CONACYT y al Consorcio minero Benito Juárez–Peña colorada por el patrocinio otorgado a este proyecto de investigación.

A los profesores de la facultad de Química por compartir conmigo sus conocimientos y experiencias. En especial a mi asesora, la maestra en ciencias Margarita E. Gutiérrez Ruiz por su dedicación, entrega y sus atinadas recomendaciones durante la redacción de este trabajo.

Agradezco a mi asesor técnico, German E. Anaya por aportar sus conocimientos y experiencias en el desarrollo experimental de este proyecto.

A los profesores Dr. José Luz González Y M. en C. L. Gerardo Martínez por sus valiosos consejos y apoyo incondicional

A los miembros del Jurado de esta tesis, muy en especial al Dr. Javier Padilla por sus acertadas y plausibles recomendaciones para la escritura de este trabajo.

A los miembros de LAFQA y CIMA: Silke, Irene, Coro, Claudia, Pilar, Estela, Hilda, Carolina, Olivia, Ivonne, Elena, Gilda, Esmeralda, Sara, Martha, Joachim, Juan Manuel, José Luis, Ruthilio, Jaime, José, Francisco, Heriberto, Jesús, Edgar, Ramón; por su colaboración y amistad.

A mis amigos: Adriana, Alfonso, Annel, Carmen, Elba, Leticia, María, Sonia, por su valiosa amistad.

A la M. en C. Lucia Cornejo por sus consejos y palabras de aliento.

A Dios por dame la fuerza necesaria para lograr cumplir mis metas.

A mis padres por darme la vida y ser siempre un ejemplo de perseverancia superación y fortaleza.

A Sonia y Toñito por estar a mi lado y creer en mi.

A mis hermanos por su apoyo incondicional.

Al resto de mi familia por confiar en mi.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	I
1. ANTECEDENTES.....	1
1.1. Química de los xantatos.....	1
1.1.1. Generalidades.....	1
1.1.2. Propiedades.....	5
1.1.3. Reactividad.....	7
1.1.4. Uso de los xantatos.....	19
1.1.5. Toxicidad.....	21
1.1.6. Medidas de seguridad para el manejo de los xantatos.....	25
1.2. Técnicas y métodos de análisis.....	28
1.2.1. Purificación de compuestos.....	28
1.2.2. Cromatografía.....	28
1.2.3. Cromatografía en capa fina.....	30
1.2.4. Cromatografía de gases.....	32
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	38
2.1. Purificación.....	38
2.1.1. Determinación de la pureza por titulación.....	40
2.1.2. Análisis espectrofotométrico del XAP.....	41
2.2. Desarrollo del método analítico.....	41

2.3.	Cuantificación del XAP.....	43
2.3.1.	Preparación de soluciones y curvas "patrón".....	43
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	47
3.1.	Resultados de la purificación.....	47
3.2.	Resultados del análisis espectroscópico.....	49
3.3.	Resultados del desarrollo analítico.....	53
3.3.1.	Oxidación del xantato amílico de potasio.....	53
3.3.2.	Hidrólisis básica del xantato amílico de potasio.....	55
3.3.3.	Hidrólisis ácida del xantato amílico de potasio.....	57
3.4.	Resultados del análisis por cromatografía de gases.....	59
4.	CONCLUSIONES	67
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	69

INTRODUCCIÓN

En 1822, W.C. Zeise sintetizó por primera vez el xantato etílico a partir de disulfuro de carbono y alcohol etílico en una solución alcalina. Las propiedades químicas de los xantatos, sintetizados a partir de diferentes alcoholes, resultaron muy interesantes, pero durante largo tiempo permanecieron como una curiosidad de laboratorio ya que no se les había encontrado ningún uso práctico. En los últimos años del siglo XIX y los primeros del siglo XX se descubrieron varias aplicaciones para los xantatos, ya sea como fármaco; para producir viscosa intermediario del rayón y celofán; como acelerador en los procesos de curado y vulcanización, y como fungicidas en la agricultura. En 1923, Cornelius H. Keller descubrió que los xantatos son sustancias hidrofóbicas que actúan como agentes muy eficientes para la flotación de minerales que contienen sulfuros de metales de transición y a partir de 1925, se empezaron a usar en forma generalizada en la minería. Actualmente, este sector industrial es el mayor consumidor de xantatos derivados de alcoholes de bajo peso molecular.

Por su gran importancia para la industria se han realizado múltiples investigaciones sobre las propiedades de los xantatos. La mayor parte de los estudios se han llevado a cabo en aquellos países en los cuales la industria minera o el desarrollo de tecnología de este sector juegan un papel importante en la economía; y que, además, cuentan con la infraestructura necesaria para realizar este tipo de investigación, como son Australia, Canadá, Francia y Rusia.

Hasta ahora, la mayor parte de las investigaciones se han enfocado a estudiar el comportamiento de los xantatos en el proceso de flotación, bajo condiciones variables de pH y pE; o se relacionan con el desarrollo de métodos de análisis de los xantatos aplicables a las condiciones de laboratorio o de la industria. La investigación relacionada con el comportamiento de los xantatos en el medio natural es muy limitada, posiblemente porque los xantatos se descomponen rápidamente en agua destilada y por lo tanto no se ha considerado que su uso pueda causar daños a la biota.

Sin embargo, las cinética de las reacciones cambia drásticamente en medios naturales que contienen una gran cantidad de componentes solubles, adsorbidos y precipitados, como son los cuerpos de agua, sedimentos o suelo, por lo que para evaluar el peligro que representa su dispersión en el ambiente es necesario aumentar el acervo de conocimiento sobre su comportamiento en medios heterogéneos.

Diversos autores (Beeson D. R.; Block M. 1991; Block M., Pärt P. 1986; Boening D. W.; Lay J. P. Korte F.; Xu Y.,) han demostrado su toxicidad para peces y organismos acuáticos en condiciones de contaminación extremas, poco aplicables a casos prácticos. Para los mamíferos su toxicidad se asocia a los productos de la descomposición de los xantatos en el medio ácido que prevalece en los estómagos de esta especie, como es el disulfuro de carbono (Block M., Pärt P.). También se ha reportado que cuando el xantato forma compuestos de

coordinación metálicos es más fácil que se introduzca y reaccione en los organismos vivos (Block M., Pärt P.). Estos resultados aportan evidencias de que el xantato influye en la calidad del ambiente, lo cual hace necesario evaluar el nivel real de riesgo (toxicidad y/o bioacumulación) asociado al uso masivo de estas sustancias.

Durante el manejo de grandes volúmenes de xantatos, especialmente el transporte terrestre y marítimo, pueden ocurrir accidentes que dispersen esta sustancias en el entorno y, que en caso extremo pueden producir la contaminación de alimentos, agua o suelos.

En estas situaciones y, en cualquier caso en que los xantatos se dispersen en el entorno, resulta esencial realizar rápidamente análisis de xantatos para cuantificar la magnitud de la contaminación, por lo cual es necesario contar con métodos analíticos confiables capaces de medir huellas de estas sustancias en matrices ambientales.

La información disponible sobre comportamiento de xantatos en el ambiente es muy restringida y, a nivel nacional, ningún laboratorio comercial o de investigación realiza en forma rutinaria este tipo de análisis. Esta tesis tiene como objetivo el desarrollar un método de purificación del xantatos amílico de potasio y un método cuantitativo para medir bajas concentraciones del alcohol formado por la descomposición ácida del xantato amílico, en matrices ambientales que no

contengan alcoholes. Las metas específicas de la tesis son:

a) Realizar una revisión documental sobre las técnicas y métodos de análisis de xantatos

b) Establecer un método de purificación del xantato amilico de potasio con la suficiente pureza y confiabilidad para que sirva como estándar de referencia, ya que no está disponible en el mercado

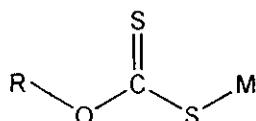
c) Desarrollar un método indirecto de cuantificación, mediante la hidrólisis ácida de los xantatos y la detección de los productos de descomposición por Cromatografía de Gases.

1. ANTECEDENTES

1.1. Química de los xantatos

1.1.1. Generalidades

Los xantatos son sales de los monoalquil ésteres del ácido ditiocarbónico y su fórmula general es:



En donde R es un grupo alquilo y M el metal.

El término xantato proviene de la palabra griega "xanthos" que significa amarillo, ya que la mayoría de los compuestos de esta familia presentan diferentes tonalidades de este color (Harris G. H. 1987, Kirk Othmer. 1984).

Como se comentó en la introducción, en 1822 W.C. Zeise sintetizó por primera vez el etil xantato de potasio a partir de disulfuro de carbono, y etanol en una solución alcalina de hidróxido de potasio (Kirk Othmer. 1984). La mayoría de los alcoholes, incluida la celulosa, reaccionan bajo estas condiciones para formar los correspondientes xantatos, con la excepción de los fenoles. Sin embargo, en 1960 se encontró un método para obtener xantatos a partir de fenóxido de potasio, haciéndolo reaccionar con disulfuro de carbono en dimetil formamida (Harris G. H. 1987).

Los ésteres del ácido ditiocarbónico o ácido tionotiocarbónico se conocen con el nombre de ácidos xánticos o ácidos xantogénicos. Por lo que el término xantógeno es usado, ocasionalmente, para designar el radical HOCS_2^- y xantogénico se utiliza como sinónimo de xantato. Por ejemplo, en algunas fuentes bibliográficas se refieren al metil xantato de sodio como metil xantogenato de sodio, o al etil xantato de sodio como etil xantogenato de sodio. En la tabla 1 se muestran algunos ejemplos de los términos comunes utilizados para nombrar a los xantatos y la nomenclatura científica correspondiente (Harris G. H. 1987, Kirk Othmer. 1984).

Tabla 1. Nomenclatura de ácidos xánticos y compuestos relacionados

Fórmula	Número de cas.	Nomenclatura IUPAC y cas	Nombres comunes
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{OC}\text{SH} \end{array}$	[2042-42-5]	<p>Ácido O-metil</p> <p>Carbonoditióico</p>	Ácido metilxántico
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}\text{SNa} \end{array}$	[140-90-9]	<p>O-etil carbonoditióato</p> <p>de sodio</p> <p>O-etil ditiocarbonato</p> <p>de sodio</p>	Etil xantato de sodio

Fórmula	Numero de cas	Nomenclatura IUPAC y cas	Nombres comunes
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OC})_2\text{S} \end{array}$	[2905-52-4]	Dietil tiodicarbonato	Dietil monosulfuro xantógeno
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCSCOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	[3278-35-1]	Dietil tiodicarbonato	Dietil formato xantógeno
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OCNHCH}_3 \end{array}$	[817-73-2]	O-etil metilcarbanotioato O-etil metiltiocarbamato	Etil metitionocarbamato
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{OCCl} \end{array}$	[2812-72-8]	O-metil carbonocloridotioato	Metil clorotioformato
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{OCNHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	[13509-41-6]	O-metil fenilcarbanotioato O-metil feniltiocarbamato	Metil feniltionocarbamilato

IUPAC = International Union of Pure and Application Chemistry.

CAS= Chemical Abstracts System.

A manera de ejemplo en la Tabla 2 se muestran los términos utilizados para nombrar al xantato amílico de potasio y su clave de identificación propuesta por el Chemical Abstracts.

Tabla 2. Nomenclatura del xantato amílico de potasio y número de identificación

Número de CAS	Nomenclatura
2720-73-2	<p>ácido carbonoditióico</p> <p>sal potásica del éster orto-pentílico</p> <p>xantato amílico potásico</p> <p>sal potásica del éster del ácido orto-pentilditiocarbónico</p> <p>orto-pentil éster del ácido ditiocarbónico</p> <p>amilxantato potásico</p> <p>amilxantogenato de potasio</p> <p>n-amilxantogenato de potasio</p> <p>pentilxantato de potasio</p> <p>pentilxantogenato de potasio</p> <p>sal potásica del ácido pentilxántico</p>

1.1.2. *Propiedades*

Los ácidos xánticos libres son aceites incoloros o amarillos inestables que pueden descomponerse con explosión. Son solubles en disolventes orgánicos no polares y ligeramente en agua. Sus sales son relativamente más estables en solución acuosa y presentan un olor característico que se debe a la presencia de huellas de mercaptanos (Kirk thmer 1984, Linch A. L. 1951).

Los valores reportados de pKa para el ácido etil xántico varían entre 1.6 a 1.7 (Cooke & Iwasaki, 1958; Millican and Sauers 1979). Determinaciones potenciométricas realizadas en ácidos con cadenas de C₁ a C₈, demuestran que con el incremento del peso molecular disminuye la acidez (Harris G. H. 1987, Pomianowski A. & Leja J. 1963). Los ácidos xánticos libres se descomponen rápidamente en disolventes polares, la velocidad de descomposición es 10⁶ veces mayor en metanol que en hexano. Los ácidos se descomponen a temperatura ambiente, produciendo disulfuro de carbono y el correspondiente alcohol; éste último funciona como catalizador y acelera la descomposición.

Los xantatos de metales alcalinos son solubles en agua, etanol, cetonas menores, piridina y acetonitrilo. La solubilidad del etil xantato de sodio en agua es de 8 moles/L (Fuerstenau et al. 1990). Las sales adsorben humedad formando dihidratos. También son solubles en disolventes no polares, como el éter (Kirk Othmer; 1984, McKay A. F. et al 1960, Pomianowski A. & Leja J., 1963), ya que los xantatos están

formados por una porción hidrófoba y otra terminal de carácter iónico. En la Tabla 3, se describen las propiedades generales del xantato amílico de potasio.

Las sales de los metales de transición presentan un menor carácter iónico, por lo que sus puntos de fusión son menores a las sales de metales alcalinos y son más solubles en disolventes orgánicos, como por ejemplo en CH_2Cl_2 , CHCl_3 , tetrahidrofurano (THF) y benceno, y menos solubles en agua, alcohol, hidrocarburos alifáticos y éter etílico (Harris G. 1987). La solubilidad decrece cuando incrementa la longitud de la cadena del sustituyente orgánico. De acuerdo a Fuerstenau et al, 1985, el producto de solubilidad del xantato etílico de zinc es de 4.9×10^{-9} , el xantato amílico de zinc es de 1.6×10^{-12} y el xantato octílico de zinc de 1.5×10^{-16} .

Cuando los xantatos se descomponen mediante pirolisis (altas temperatura en atmósferas pobres en oxígeno), se forma: disulfuro de carbono, sulfuro de carbonilo, tioles, alcoholes, sulfatos, bisulfitos y algunos aldehídos. Estos compuestos fueron determinados mediante cromatografía de gases (Iwasaki I. 1957, Cooke S. 1957; Linch A. 1951; Pomianowski A. & Leja J. 1963).

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del xantato amílico de potasio

Estado físico	Color	Presentación	Olor
Sólido	Amarillo verdoso	Polvo	Desagradable
Peso molecular	Fórmula molecular	pH	Soluble en:
202.38	$C_5H_{11}OCS_2K$	No aplica	Alcoholes

1.1.3. Reactividad

Reacciones de síntesis

Los xantatos de metales alcalinos se pueden preparar a partir de un alcohol y disulfuro de carbono en medio alcalino, ya que la mayoría de estos compuestos forman con hidróxidos de metales alcalinos los respectivos alcóxidos, con la excepción de alcoholes terciarios y algunos otros, con los cuales es necesario usar reactivos más drásticos como el hidruro de sodio, la amida de sodio, o directamente el metal.

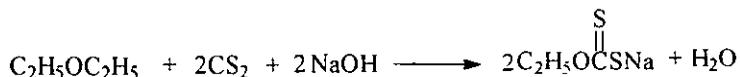
El sodio o potasio metálico al reaccionar con el alcohol forma un alcóxido y libera hidrógeno. El alcóxido reacciona con el disulfuro de carbono para formar el xantato:



Este tipo de reacción es la que actualmente se utiliza para sintetizar xantatos, se lleva a cabo en un medio anhidro, en el cual el rendimiento y la pureza del xantato se incrementan.

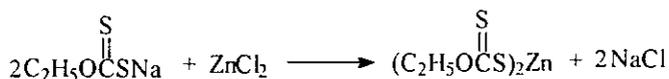
Otra reacción que produce xantatos de metales alcalinos es la del etanol con el tritocarbonato de sodio para producir lentamente etil xantato de sodio (McKay A. F. et al 1960; Ingram G. & Toms B. 1957; De Witt C. C. et al 1935).

También los éteres en medio alcalino con disulfuro de carbono producen xantatos (Kirk Othmer 1984).



En un estudio para medir la influencia de la temperatura, en el intervalo de 30 a 45 °C, en la preparación de xantato de isopropilo, se determinó que a mayor temperatura el rendimiento disminuye (Kirk Othmer 1984).

La mayor parte de los xantatos de metales de transición se preparan a partir de soluciones acuosas de xantatos de metales alcalinos y una sal soluble del metal transición, por ejemplo cloruros. A continuación se presenta la reacción de obtención del etil xantato de zinc:



Reacciones ácido-base

Los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, azufre, oxígeno, azufre o fósforo pueden actuar como bases de Lewis (donador de un par de electrones) o bases de Brønsted (aceptor de protones), pues estos elementos tienen un par de electrones libres. Generalmente, los pares de electrones libres del nitrógeno, del oxígeno y del azufre son protonados más fácilmente que los electrones de los enlaces π .

Los xantatos presentan pares de electrones tanto en el átomo de oxígeno como en los átomos de azufre y ambos pueden aceptar protones, pero la mayor afinidad la presenta el oxígeno por ser más electronegativo que el azufre. El hecho de que el azufre no se protone tan fácilmente como el oxígeno (base más débil,) le confiere mayor estabilidad y un estado de menor energía (Seyhan E. 1997).

Hidrólisis

Los ácidos se descomponen en solución a temperatura ambiente, produciendo disulfuro de carbono y el correspondiente alcohol; el cual funciona como catalizador de la descomposición:



Los ácidos xánticos libres se descomponen más rápidamente en disolventes polares, donde hay protones disponibles, que en los no polares. Por ejemplo, la velocidad de descomposición en metanol es 10^6 veces mayor que en hexano.

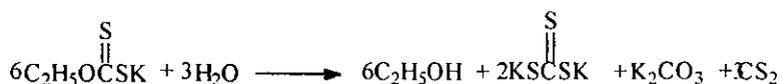
La hidrólisis de las sales (xantatos) se lleva a cabo de manera similar al ácido, pues el xantato reacciona con el agua formando el respectivo ácido (protonación) y posteriormente éste se descompone. La reacción general es:



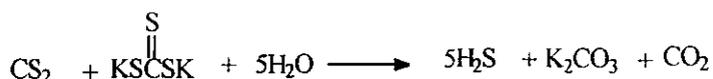
Donde EX^- es el anión xantato y HEX el ácido correspondiente.

En el caso del xantato etílico de sodio el pK de hidrólisis para la sal sódica es de 12.5. El ácido es la especie predominante a pH debajo de 1.5 y arriba de ese valor es el anión (Fuerstenau, et al 1990).

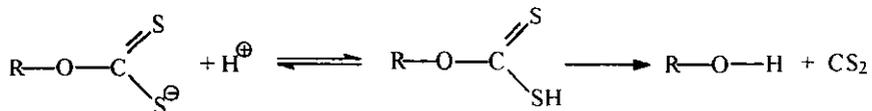
La hidrólisis en solución acuosa a temperatura ambiente produce disulfuro de carbono, alcohol, tritricarbonato y carbonato del metal.



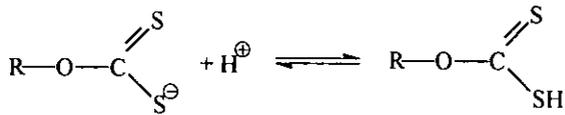
Bajo condiciones más drásticas, el sulfuro de carbono y el tritricarbonato producen ácido sulfhídrico (Harris G. H. 1987, Kirk Othmer 1984, Linch A. L. 1951, Pomianowski A. & Leja J. 1963).



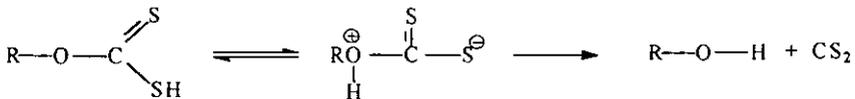
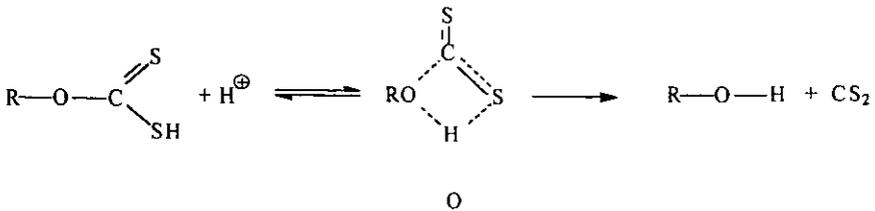
En un medio ácido la hidrólisis es más rápida pues se favorece la protonación del oxígeno de los xantatos que constituye la primera etapa y quizá la más importante de este tipo de reacción que produce alcohol y disulfuro de carbono (Millican R. J. et al 1983, Millican R. J. & Sauers C. K. 1979).



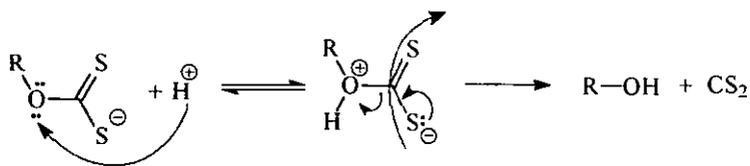
El xantato y el ácido xántico formado están en equilibrio :



Los estudios cinéticos muestran que la hidrólisis ácida es de primer orden y la constante es proporcional a la concentración del ácido xántico formado (Iwasaki I. & Cooke S. R. B. 1957). La especie reactiva propuesta es un par iónico entre el protón y el ion xantato pero resulta poco probable como intermediario, por lo que se ha propuesto un mecanismo unimolecular alternativo (Rutherford K. Et al 1976):

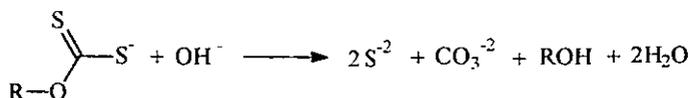


A continuación se presenta la reacción de hidrólisis del xantato amílico potásico en medio ácido. El xantato un ion oxonio que se protona y se estabiliza formando una molécula de disulfuro de carbono y el alcohol amílico, en una reacción típica de eliminación AE1 (De Donato. P. et al 1989, Iwasaki I. & Cooke S. 1957, Millican R. J. Et al 1983).



Una reacción similar de eliminación unimolecular espontánea ha sido observada en la reacción de descarboxilación e hidrólisis de algunos ésteres monoaniónicos fosfatados. Sin embargo, no se excluye la posibilidad de que ocurra la reacción de hidrólisis mediante un mecanismo del tipo AE2 (Bunton C. et al. 1973).

Las soluciones de xantatos en medio básico son las más estables ya que la velocidad de descomposición es mucho menor. Mientras que a un pH de 6.5 el 75% de los xantatos se descomponen, a un pH de 10.8 el porcentaje se reduce a solamente el 25% (De Donato. P. et al. 1989). En este tipo de soluciones alcalinas fuertes, sucede la siguiente reacción de descomposición.

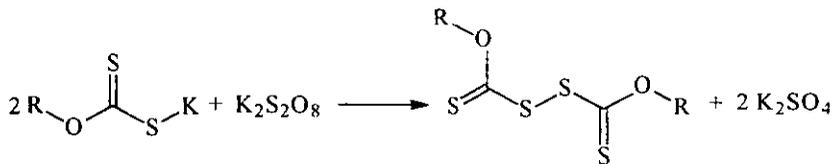


Tanto sulfuros como carbonatos han sido identificados como productos de la reacción de descomposición. El incremento de la concentración del ión hidroxilo facilita en gran medida la neutralización del bisulfuro de carbono y, por lo tanto, no se encuentra libre en el medio. Esta última reacción también puede ser descrita en dos pasos (Dominguez T. P. 1997).

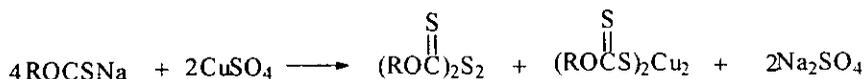


Oxidación

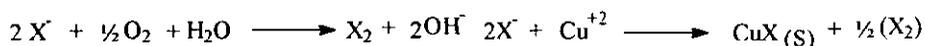
Muchos oxidantes convierten a los xantatos alcalinos en dixantato también denominado dixantógeno o dixantogenato:



Por ejemplo, las sales de iones metálicos como Fe^{3+} o Cu^{2+} oxidan a los xantatos, formando dixantógeno (Harris G. H., 1987) como se muestra en la siguiente reacción:



El dixantógeno resultante se separa en forma de sólido o líquido oleoso. En general, cuando los xantatos solubles se encuentran en un ambiente rico en especies oxidantes, ya sea iones metálicos u oxígeno, el xantato pierde electrones y pasa a dixantato por su relativamente bajo potencial de oxidación (E_o xantato/ dixantato = 0.13V).

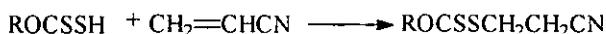


La formación de dixantato o dixantogenato se produce al menos por alguno de los siguientes mecanismos (Domínguez T. P. 1997):

- Oxidación electroquímica
- Oxidación química mediante agentes oxidantes metálicos, como los metales de transición que se reducen a estados de oxidación menores (Cu^{2+} , Fe^{3+}).
- Oxidación química mediante agentes oxidantes iónicos no metálicos.

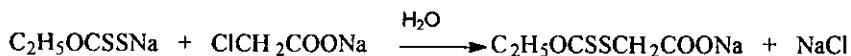
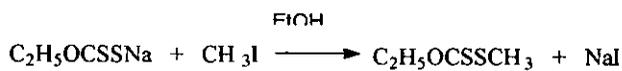
Reacciones de adición

Una reacción poco estudiada es la adición de xantatos a dobles enlaces (Kirk Othmer 1984). A continuación se presenta la reacción entre un xantato con un nitrilo de eteno, en que se abre la doble ligadura y se forma un solo compuesto:



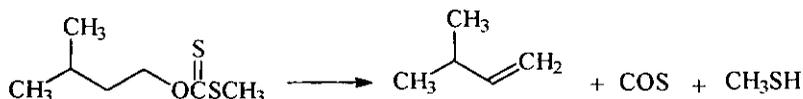
Reacciones de sustitución

Los xantatos alcalinos reaccionan fácilmente con reactivos de alquilación que sustituyen al radical orgánico del catión unido al azufre.



Otras reacciones

El éster metílico de los xantatos se descompone térmicamente produciendo olefinas que no se polimeriza. Esta reacción se conoce como "Reacción de Chugaev (O'Connor G. L. & Nace H. R. 1952).



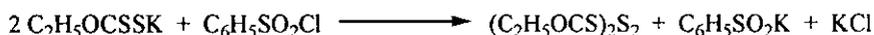
Los cloruros de acilo de los ácidos xánticos obtenidos a partir de xantatos, producen anhídridos mixtos de estabilidad variable, ya que reaccionan con los xantatos que quedan en suspensión (Barton D. et al. 1976):



Los cloruros de azufre al reaccionar con los xantatos generan sulfuros superiores. Por ejemplo, a temperatura ambiente el cloruro de azufre y una suspensión etérea de xantato producen un compuesto en el que el azufre se polimeriza, como se puede observar en la siguiente reacción:



Los xantatos al reaccionar con cloruro de sulfonilo, se convierten en dixantógenos, mientras que los cloruros de sulfonilo se reducen a ácidos sulfínicos y otros compuestos (Barton D. et al 1976):



En la figura 1 se presentan las reacciones más comunes de los xantatos en agua:

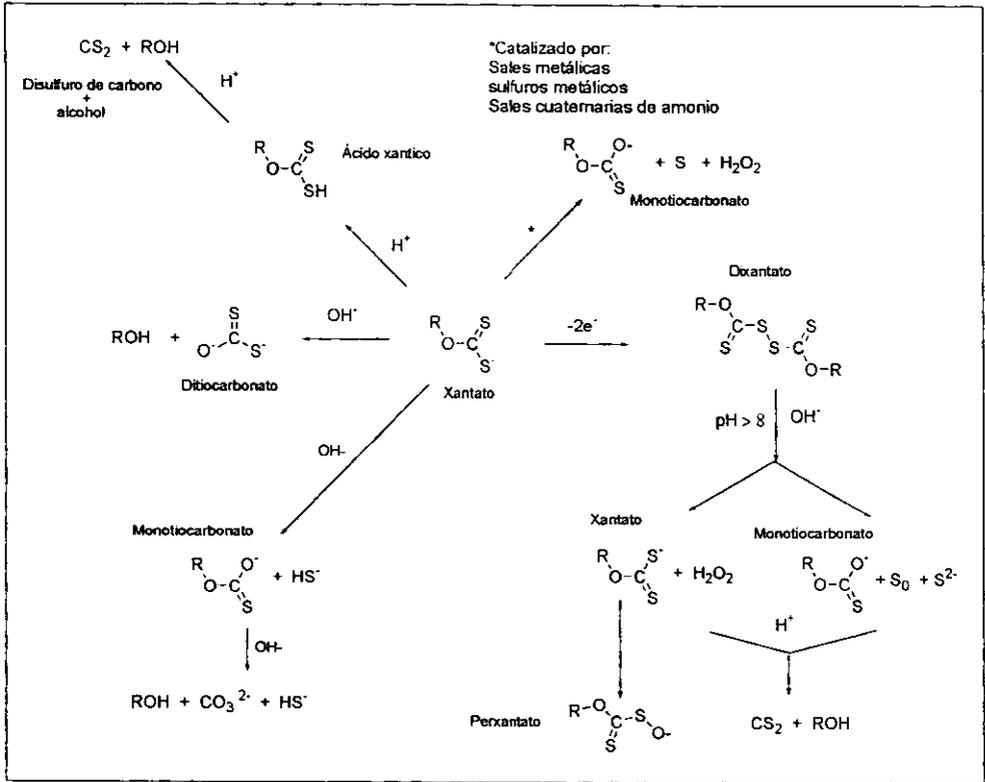


Figura 1. Reacciones comunes de los xantatos en solución acuosa.

1.1.4. Uso de los xantatos

Como se comentó en la introducción, los xantatos se utilizan en la manufactura de películas de celulosa (Celofán) y Rayón. En 1891, tres químicos ingleses: Charles Cross, Edward Bevan y Clayton Beadle descubrieron la síntesis del xantato de celulosa, el cual es un intermediario para producir fibras sintéticas denominadas Rayón y Celofán. Este compuesto se obtiene al hacer que una solución de celulosa envejezca en un medio alcalino y reaccione con disulfuro de carbono. El líquido viscoso obtenido es coagulado en un baño ácido con sales para formar otra vez celulosa que dependiendo del tratamiento puede adquirir las características del Rayón o del Celofán (Hermans P. H. 1949, Jasim & Tjalve, 1986, Seymour R. & Carraher C. 1995).

Una firma inglesa productora de seda, fue la primera en sintetizar esta fibra que empezó a ser conocida como viscosa rayón, o simplemente viscosa. En 1911 la empresa American Viscose Corporation empezó a producir esta fibra en los Estados Unidos de América (Hermans P. H. 1949).

También se encontró que podía sustituir con ventajas a los aceleradores de la vulcanización de tipo inorgánico y que por su toxicidad funcionaba como fungicida. Pero sin lugar a duda, su mayor aplicación es como agente colector aniónico para la flotación de minerales sulfurados, que está relacionada a sus características hidrofóbicas y a la presencia de un enlace iónico en el azufre terminal.

La flotación es un método fisicoquímico ampliamente usado en la industria minera para el enriquecimiento de minerales. Por medio de reacciones en la superficie de la partícula mineral se pueden concentrar los minerales con valor comercial, inclusive en yacimientos de bajas concentraciones (menos del 1%). En este proceso industrial, el mineral se tritura hasta que las partículas alcanzan tamaños $\leq 150 \mu\text{m}$. Posteriormente se les agregan compuestos orgánicos llamados "colectores" bajo condiciones específicas de pH y aireación. Las partículas recubiertas por estas moléculas orgánicas hidrofóbicas, se adhieren a las burbujas de aire y suben a la superficie para ser recolectadas.

Los xantatos son ampliamente usados como colectores aniónicos en el proceso de flotación de los sulfuros metálicos. Los mecanismos por los cuales el colector es adsorbido está relacionado con fenómenos electroquímico en algunos materiales y en otros con fenómenos de adsorción química (Fuerstenau, et al. 1990).

En el proceso electroquímico, la oxidación anódica del colector está acoplada con la reducción catódica del oxígeno. La oxidación anódica del xantato puede dar como resultado: a) la adsorción química del radical xantato, b) formación de un compuesto del xantato con el metal, y/o c) la dimerización a dixantato (dixantogenato). Las especies formadas en cada caso particular dependen de la naturaleza de la superficie y del potencial a través de la interfase mineral-solución.

Cada una de estas especies puede jugar un papel importante en el proceso de flotación. La adsorción química es la reacción más importante de las tres posibles,

ya que inducen la flotabilidad de las partículas minerales. En un gran número de sistemas ya ha sido determinado el potencial en el cual el mineral comienza a flotar (Kirk Othmer, 1984; McKay, 1960) y los valores son semejantes al potencial al que ocurre la adsorción química en la superficie de los minerales.

1.1.5. Toxicidad

Las sales xánticas han demostrado su efectividad en los procesos de flotación, sin embargo, debido a sus potenciales iónicos fuertes son generalmente tóxicos a la vida acuática. Bajo condiciones medioambientales la vida media de los xantatos es aproximadamente de cuatro días (Boening 1998). Los xantatos en solución se unen a los iones metálicos transicionales presentes en el agua formando compuestos de carácter hidrófobo. Algunos investigadores sugieren que estos complejos pueden ser la causa de que se extienda la vida media de los xantatos, como también de que se facilite su introducción en los peces a través de las agallas (Beeson, et al 1999).

Los compuestos que forman los xantatos con muchos metales divalentes (Zn, Cd, Pb y Cu) presentan diferentes grados de toxicidad, dependiendo de la hidrofobicidad y biodisponibilidad (Boening, 1998).

Los xantatos son significativamente tóxicos para los peces y dañinos para algas e invertebrados. Sin embargo son menos tóxicos para los mamíferos ya que la acidez estomacal favorece su inmediata descomposición. La toxicidad de los xantatos se investigó usando la *Lemma minor* (Lenteja acuática) (Boening, 1998). El etilxantato de sodio, el isobutilxantato de sodio y el isopropilxantato de potasio afectan

significativamente la generación de nuevas hojas y raíces. En los estudios se encontró que el etilxantato de potasio es absorbido por las plantas acuáticas y que la cantidad absorbida depende de la longitud de la raíz; además se encontró etilxantato en los tejidos de las plantas, lo cual constituye una evidencia de que esta especie es la responsable de los daños observados. También el isopropilxantato de sodio resultó tóxico para la lenteja acuática ya que ocasiona su muerte a una exposición superior a los 5 mg/L después de tres días.

Cuando la lenteja acuática fue expuesta a una solución de 10 mg/L de xantato isopropílico de sodio por cuatro días, el desarrollo de las hojas se redujo entre un 31 y 39%, y cuando se aumentó la concentración a 20 mg/L la reducción varió entre el 76 y 79% (Beeson, et al 1999; Boening 1998, Xu Y. Et al 1988).

Block M. et al. 1991, probaron la toxicidad de los xantatos a corto plazo (24 a 48 horas), en la trucha arcoiris (*Oncorhynchus mykiss*, antes salmón *gairdneri*), y encontraron que el etilxantato de sodio, de potasio y el acetilxantato de potasio son las formas más tóxicas para esta especie, mientras que el sec-butilxantato de sodio, el isopropilxantato de sodio y el isobutilxantato de sodio fueron los menos tóxicos. Sin embargo, en un estudio a un tiempo más largo (28 días de exposición), donde la concentración de xantatos fue menor (1 mg/L), únicamente el amilxantato de potasio causó la muerte de las truchas.

El etilxantato y el isopropilxantato, pueden formar con el Cd^{2+} , complejos no polares que pueden ser transportados a través de la mucosa de las agallas de las truchas en

mayor cantidad que el mismo ion Cd^{2+} . La retención de Cd^{2+} en las agallas de las truchas (después de 45 min.) con etil o isopropilxantato se incrementa cuando la concentración del xantato es de 16 g/L. Se observa un incremento de 10 veces en la retención de Cd^{2+} en las agallas con cada uno de estos xantatos (Block M., 1991; Block M., et al 1986)

La exposición de la trucha café en agua que contiene 0.1 g/L de mercurio (como Hg^{2+}), junto con isopropilxantato de sodio, induce al incremento de la concentración de Hg^{2+} de dos a tres veces en los tejidos de los peces, cuando se compara con los tejidos de los peces expuestos sólo a Hg^{2+} . El etilxantato de potasio aumenta ligeramente los niveles de Hg^{2+} en algunos tejidos. Esto es debido a que la hidrofobicidad del quelato $NaIXHg$ es mayor que la del quelato $KEXHg$ (Beeson D.R., et al 1999; Boening D. W., 1998).

La trucha café expuesta a una combinación de Cd^{2+} e isopropilxantato de potasio o Cd^{2+} y acetilxantato de potasio, muestra resultados similares en la distribución del metal cuando fue expuesta al ion de cadmio libre. El acetilxantato de potasio mostró un incremento en los niveles de cadmio de dos a ocho veces en algunos tejidos, pero más notablemente en el cerebro y en los músculos. El acetilxantato de potasio incrementa los niveles de cadmio en algunos tejidos, mientras que el isopropilxantato de potasio solamente produce un ligero incremento en los niveles de cadmio en el cerebro (Beeson D.R., et al 1999; Boening D. W., 1998).

Cuando el cadmio se coordina al xantato (anión) formando una especie hidrofóbica, cambia sus patrones de acumulación en los organismos respecto a las sales iónicas, ya que se acumula en el cerebro y el tejido adiposo en los fetos de los animales preñados. Esto puede deberse al incremento de la hidrofobicidad del compuesto que lo hace afín a materiales poco polares.

En 1991 se propuso que los xantatos (anión) y el catión metálico son transportados hasta la sangre de manera independiente por lo que la formación del complejo puede ocurrir en el sistema circulatorio (Block M., 1991).

El etilxantato de sodio es aproximadamente 10 veces más tóxico para la *Daphnia magna* (pulga de agua) que el isobutilxantato de sodio o isopropilxantato de potasio. También se observa una disminución significativa en la concentración de clorofila en el fitoplancton a una concentración de xantatos de 2 a 10 mg/L (como etil y butilxantatos). En otros estudios, se observó una potenciación de la toxicidad del cobre en presencia de etilxantato de potasio en anfípodos como la *Allorcheste compressa* (Block M., et al 1986, Xu Y., et al 1988).

Estos experimentos ponen en evidencia de que la toxicidad depende de la dosis, tipo de compuesto específico, duración de la exposición, etc. Y que por lo tanto mientras no se tenga más información básica sobre cada mecanismo involucrado no se pueden extrapolar los datos fácilmente.

1.1.6. Medidas de seguridad para el manejo de los xantatos

En general, los xantatos se tienen que manejar cuidadosamente y seguir procedimientos de seguridad (ver Tablas 4, 5 y 6).

Las reacciones de oxidación son exotérmicas, por lo que durante el proceso es necesario enfriar.

Cuando la piel entra en contacto con los xantatos, pueden producir dermatitis, aunque la susceptibilidad varía de persona a persona.

La inhalación de los xantatos, como polvo o en forma de vapores, produce efectos similares a los del sulfuro de carbono. La posible formación de disulfuro del carbono en la solución del xantato requiere de cuidados especiales y hay que manejar con precaución estas soluciones para evitar incendios y explosiones (Block M., et al 1986; Kirk Othmer, 1984).

Los xantatos envasados, deben almacenarse en lugares fríos y secos. La combinación de humedad y alta temperatura puede hacer que los xantatos se descompongan y se incendien espontáneamente.

Tabla 4. Datos relacionados con el manejo seguro de los xantatos

Reactividad	Medidas de seguridad	Incompatibilidad
<ul style="list-style-type: none"> Al contacto con el agua o aire húmedo puede formar gases o vapores inflamables o tóxicos 	<ul style="list-style-type: none"> Evitar el contacto con el aire Mantener el material seco y lejos de tomas de agua Usar guantes de hule, máscaras contra polvos y anteojos La ropa contaminada debe ser lavada antes de volverla a usar 	<ul style="list-style-type: none"> Materiales combustibles, materiales oxidantes Con las sales de diazonio puede ocurrir una reacción explosiva. Con los oxidantes fuertes puede generar explosiones e incendios

Tabla 5 Peligrosidad del Xantato Amilico de Potasio.

Efecto en la salud	Riesgos
Contacto con la piel y ojos: irritación ingestión: no hay datos	La mezcla de polvo en el aire puede explotar. El contacto con el agua o la humedad del aire puede generar gases inflamables o tóxicos

Tabla 6. Primeros Auxilios en relación con xantatos

Inhalación	Remover a la persona expuesta del lugar, administrar respiración artificial si es necesario. Dar atención médica.
Contacto con la Piel	Remover la ropa contaminada, joyas, y los zapatos inmediatamente. Lavar con jabón o con un detergente suave, lavar con abundante agua hasta que no haya evidencia del producto (al menos 15 a 20 min.). Dar atención médica si es necesario.
Contacto con los Ojos	Lavar los ojos inmediatamente con grandes cantidades de agua o con salmuera normal, levantar ocasionalmente los párpados, hasta que no haya evidencia del producto. Dar atención médica inmediatamente.
Ingestión	Si hay vómito, mantener la cabeza debajo de la cadera para prevenir la aspiración. Dar atención médica si es necesario.

1.2. Técnicas y métodos de análisis

1.2.1. Purificación de compuestos

Hay diversas técnicas físicas para separar una mezcla de compuestos en sus componentes puros; las cuales tienen tanto ventajas como limitaciones, entre las más usadas podemos mencionar la cristalización, la destilación y la cromatografía (Bell et al 1977, Skoog, W. 1999).

La cristalización puede ser una poderosa herramienta para purificación de compuestos que cristalicen a temperaturas prácticamente convenientes. La destilación se emplea extensamente en la separación a gran escala, en especial en la industria del petróleo. No obstante, sólo se pueden purificar por esta técnica compuestos relativamente volátiles. La cromatografía es un método poderoso para separar componentes de mezclas como las que se forman en las reacciones químicas. Esta técnica se usa para obtener componentes individuales puros de una mezcla y también para determinar las proporciones de estos componentes (Bell C. 1977, Skoog W. 1999, Skoog 1994).

1.2.2. Cromatografía

La cromatografía es un método físico de separación en el cual los componentes de la mezcla se distribuyen entre dos fases. Una es la fase estacionaria formada por un sólido o un líquido soportado en una matriz sólida, que presentan una gran área superficial que le permite interaccionar y retener a uno de los componentes. La otra

fase es móvil y está formada por un fluido, - puede ser gas, líquido o fluido supercrítico-, que transporta la mezcla a través de la fase estacionaria (Skoog 1994).

En la cromatografía ocurren dos fenómenos muy importantes y que son prácticamente los rectores del proceso de separación: la adsorción y la absorción.

En el primer caso se forman enlaces físicos o químicos en una superficie (dos dimensiones) y en el segundo, las interacciones ocurren en tres dimensiones. La "sorción" no es siempre un proceso simple sino la combinación de diferentes tipos de interacción del sólido o líquido "sorbente" con un determinado compuesto "sorbido".

En forma general, se puede decir que los enlaces denominados físicos se refieren a interacciones entre dipolos permanentes (puente de hidrógeno), dipolos inducidos (fuerzas de van der Waals y London), o entre iones y dipolos. Los enlaces químicos son los iónicos (ion-ion) o covalentes (compartición de electrones) (Huheey J. 1997).

En la técnica cromatográfica, la adsorción de una especie química ocurre en los sitios activos de la superficie de la fase estacionaria, quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial. La eficiencia de la adsorción depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida y su afinidad con el adsorbente, de la temperatura, de la naturaleza y estado de subdivisión del adsorbente sólido, y de la concentración (Mc Nair et al 1981, Mc Nair et al 1986).

En la absorción, la especie química con afinidad a la fase estacionaria se retiene en toda la masa (3 dimensiones), por lo que generalmente se presenta en las fases estacionarias formadas por líquidos retenidos en soporte sólido (Mc Nair et al 1981).

Es posible que la eficiencia de la absorción para retener un determinado analito, además de depender de los mismos factores que la adsorción, también se vea influida por las características de la estructura interna del material heterogéneo que conforma la fase estacionaria (absorbente líquido -soporte).

1.2.3. Cromatografía en capa fina.

La cromatografía en capa fina es una herramienta simple que permite realizar análisis cualitativos de pequeñas cantidades de muestra en forma rápida y barata. Generalmente, esta técnica es usada para verificar la pureza de un compuesto o determinar el número de componentes en una mezcla; así como para seguir el curso de una reacción, verificando la desaparición de los reactivos y/o la formación de los productos. Sin embargo, la cromatografía en placa fina es también muy útil para discriminar el mejor disolvente para una separación por columna, o como prueba inicial en la identificación de una muestra desconocida (Skoog W 1994).

La sensibilidad y el poder de resolución son comparables con los de la cromatografía de gases, sin embargo los métodos de detección no permiten realizar determinaciones cuantitativas rápidas y, como las pequeñas cantidades de muestras son expuestas en una superficie abierta, su uso se limita al análisis de sustancias poco volátiles (Skoog W. 1999, Bruner F. 1984).

La cromatografía en capa fina se efectúa en una placa que puede ser de vidrio, aluminio o plástico recubierta con una capa delgada (200 micras a 1 mm) de

adsorbente. Los adsorbentes típicos son polvos finos de alúmina, sílica gel, ácido silícico y celulosa microcristalina. Se colocan pequeñas cantidades de muestra en la superficie de la placa y después se coloca en una cámara de elusión que contiene cierta cantidad de disolvente, el cual asciende sobre la capa del adsorbente por acción capilar. Después de un tiempo, los compuestos que se están analizando se han movido a diferentes alturas en la placa (Bell C. et al 1977, Skoog W 1994). Como muchos compuestos son incoloros, se utilizan diferentes métodos que permiten observar sus posiciones:

Adición de un reactivo que reacciona con la mayor parte de los compuestos orgánicos impartiendoles color. Uno de los reactivos más utilizados es el yodo en forma de vapor, ya que fácilmente sublima y se une a una gran cantidad de compuestos formando manchas violetas o cafés, visibles a simple vista. Otros reactivos como el ácido fosfomolibdico y la vainillina también son usados para este fin. Cabe hacer notar que la intensidad de las manchas no está relacionada con la cantidad de compuesto, ya que la magnitud de la reacción con el reactivo colorido es variable (Bell C. et al 1977).

Uso de ácido sulfúrico para carbonizar el material orgánico de los compuestos analizados. La placa de vidrio o aluminio se rocía con una solución de ácido sulfúrico y después se introduce a un horno para acelerar la carbonización de los compuestos orgánicos (Bell C. et al 1977).

Aplicación de luz ultravioleta. Una gran cantidad de compuestos orgánicos absorben

este tipo de energía y se vuelven visibles cuando se colocan bajo una lámpara de luz ultravioleta. Cuando los compuestos no son sensibles a la luz ultravioleta se puede usar un compuesto inorgánico fluorescente como el sulfuro de zinc, el cual se mezcla con el adsorbente al momento de preparar la placa. De esta forma la placa expuesta a la luz ultravioleta brilla y las manchas de los compuestos separados se tornan opacas (Bell C. et al 1977).

La distancia que un compuesto recorre en la placa se expresa como el valor R_f (factor de retardo) y es la relación de la distancia recorrida por el compuesto desde el punto de aplicación de la muestra y la distancia recorrida por el disolvente (frente). Bajo condiciones experimentales exactas, el valor R_f de un compuesto es un valor característico. Sin embargo, el R_f puede verse afectado por varios factores como: cambios en el grosor de la placa, el disolvente, la temperatura, la cantidad de muestra aplicada y la presencia de otros compuestos. En la práctica, es imposible controlar todas estas condiciones, por lo que se comparan las posiciones de las manchas observadas, con las de los compuestos que se presuponen son los que contiene la muestra, y son tratados de igual forma, bajo las mismas condiciones (Bell C. et al 1977).

1.2.4. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica que revolucionó la química analítica, que fue desarrollada por James y Martín en 1952 y pronto se aplicó al análisis de una

gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos (Mc Nair H. 1998, Mc Nair H. 1981).

En la cromatografía de gases (CG), la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna. Se utiliza una fase móvil para transportar la muestra a través de la columna donde se encuentra la fase estacionaria. Durante la elusión la fase móvil no interacciona con el analito. Cuando la fase estacionaria es sólida, la técnica se conoce como cromatografía gas-sólido (GSC) y si es líquida, como cromatografía gas-líquido (GLC) (Mc Nair H. 1981).

Las moléculas de la muestra se distribuyen o equilibran entre el gas portador y la fase estacionaria. Al interactuar el analito con la fase estacionaria, muchas moléculas disminuyen su velocidad de transporte (Grob R. 1998).

Las fases estacionarias sólidas más comunes son carbón vegetal, gel de sílice y tamices moleculares (zeolitas sintéticas), mientras que las fases estacionarias líquidas están formadas por compuestos orgánicos líquidos de relativamente alto punto de ebullición, que se extienden sobre el soporte sólido en forma de una película delgada (Grob R. 1998, Mc Nair H. 1981).

Mientras que en la cromatografía de gases en sólido (GSC) la retención básicamente se debe a fenómenos de adsorción, en la cromatografía de gases en líquido (GLC) la separación es debida a la partición de la muestra dentro o fuera de la fase líquida, si se puede encontrar una fase líquida que tenga solubilidad selectiva para dos compuestos, entonces estos dos pueden separarse mediante

cromatografía de gases. (Bell M. et al 1986, Grob R. 1998, Mc Nair H. 1981). Como los gases portadores (fase móvil) debe ser prácticamente inertes para no reaccionar durante el arrastre, se utilizan gases elementales muy estables como helio, argón o nitrógeno, o compuestos gaseosos como dióxido de carbono o hidrógeno. El gas de arrastre fluye continuamente desde un cilindro de gas hacia la cámara de inyección (inyector), la columna y el detector. A su vez, la fase estacionaria está eficientemente empacada en la columna que es un tubo largo de metal o vidrio en forma de espiral.

La muestra se inyecta utilizando comúnmente una jeringa graduada en microlitros, a la cámara de inyección previamente calentada, donde se vaporiza para ser arrastrada hacia la columna. La presión del gas se controla cuidadosamente para obtener tiempos de retención reproducibles y abatir el nivel de ruido del detector.

Durante el paso por la columna la muestra se distribuye entre el gas portador y la fase estacionaria. Como la afinidad y velocidad de retención en la fase estacionaria es diferente para los diferentes componentes que conforman la muestra, el gas arrastra con mayor rapidez a los componentes poco retenidos y más lentamente a los retenidos. Según salen de la columna, los diferentes componentes son transportados al detector y de ahí las fracciones se recuperan o se desechan (Grob R. 1998, Mc Nair H. 1998).

El sistema de detección está formado no solamente por el detector que reconoce a la sustancia y envía una señal proporcional a la concentración de la misma; sino

también por una serie de aditamentos de transducción, amplificación electrónica y lectura, que la procesan. Los equipos actuales computarizados cuentan con programas (procesadores de datos) que efectúan los cálculos, generan las gráficas y conservan la información. Es muy importante que un cromatograma exprese todo lo que sucede en cada paso del análisis desde la inyección hasta la fase final de detección (Mc Nair H. 1998).

Los detectores pueden ser de tipo general cuando detectan a una amplia gama de sustancias, o específicos cuando solamente reconocen a especies químicas que presentan ciertas características, como por ejemplo las que contienen halógenos o nitrógeno. Algunos detectores no alteran la muestra, como los que se miden absorción de luz y otros la destruyen, como los que queman la muestra.

Las características esenciales que los detectores deben presentar, son: a) bajo límite de detección para distinguir las señales del analito del ruido inherente al sistema electrónico. B) alta sensibilidad que se traduce en cambios significativos en la señal del detector respecto a pequeños cambios en la concentración del analito y c) un intervalo donde la relación entre la concentración del analito y la intensidad de la señal, es lineal (Mc Nair H. 1981, Skoog W. 1999).

En la práctica un detector busca cumplir lo más cercanamente posible con las características ideales, que son: a) producir una señal detectable con cantidad infinitesimal de muestra, b) arrastrar la muestra ya medida fuera de la cámara antes de la entrada del siguiente volumen infinitesimal y c) contar con un sistema de

lectura con respuesta instantánea (Bruner F. 1984, Mc Nair H 1998).

Cabe señalar que en el caso de que un soluto no sea arrastrado fuera de la cámara antes de que entre otro de composición diferente, se anula la separación lograda en la columna. Entre los sistemas más conocidos de detección, están:

El detector de conductividad térmica que comparan los valores de la resistencia de la muestra con el valor de referencia del gas puro (Mc Nair H. 1981).

En detector de ionización de flama, en el cual la corriente del gas que arrastra el analito se mezcla con hidrógeno y se quema. Bajo estas condiciones solamente las sustancias orgánicas producen iones positivos y electrones; que crean pequeñas corrientes eléctricas de intensidad medible. Este tipo de detectores son muy usados para identificar y cuantificar sustancias como los hidrocarburos que se descomponen fácilmente (Bruner F. 1984).

El detector de flama quema la muestra y mide la intensidad de la luz emitida por los iones formados de algunos de los elementos que componen al analito. La luz se produce cuando los electrones excitados con la energía de la flama saltan a diferentes niveles energéticos. La intensidad de la luz es medida mediante un circuito fotométrico. Los analitos que contienen halógenos, azufre o fósforo pueden ser medidos en este tipo de detector (Mc Nair H. 1981).

El detector de captura de electrones produce una corriente de electrones de una fuente radioactiva, parte de los cuales son atrapados por algunos átomos que

forman el analito, reduciendo la intensidad de la corriente en una magnitud medible. Los halógenos por ser muy electronegativos presentan fuerte afinidad por los electrones, por lo que este tipo de detector es muy usado para medir plaguicidas organoclorados (Mc Nair H. 1981).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se seleccionó al xantato amílico de potasio para realizar los experimentos, ya que es un xantato de cadena corta que es utilizado en la flotación de minerales sulfurados en áreas húmedas con importantes zonas pesqueras.

No hay reactivos grado analítico disponibles en el comercio por la inestabilidad de los xantatos, por lo que la primera actividad fue establecer un procedimiento para la purificación de xantato amílico de potasio (XAP) grado industrial. Posteriormente, se desarrolló un método indirecto de análisis basado en la cuantificación de pentanol (alcohol amílico), que es el producto de la degradación del XAP en medio acuoso.

2.1. *Purificación*

Se realizaron pruebas de purificación de XAP por cromatografía en columna, cromatografía en capa fina y solubilidad fraccionada. Los rendimientos en los dos tipos de cromatografía utilizados fueron muy bajos, por lo que la purificación se realizó por medio de los métodos reportados por De Donato 1989, Bunton C. A. et al 1973, De Witt C. C. et al 1935, que se basan en la disolución del xantato en el mismo alcohol del cual se había sintetizado o mediante su disolución y cristalización utilizando acetona y adicionando éter etílico.

Para identificar el XAP se realizó un análisis por cromatografía en capa fina, utilizando vapores de yodo y luz ultravioleta para revelar las placas.

El proceso de purificación es el siguiente:

Se disuelven 10.0 g \pm 0.02 mg de XAP grado industrial en 40 mL de acetona, se lleva a ebullición y se filtra en caliente. Al filtrado se le adiciona éter isopropílico para precipitar el XAP y se filtra al vacío para separar el sólido. El xantato obtenido se suspende en cloroformo y se lleva a ebullición. Nuevamente se filtra, y se deja secar el producto y, finalmente, se pesa para determinar el rendimiento.

El XAP purificado se identifica disolviendo 1mg del sólido purificado y la misma cantidad de xantato industrial en 25 mL de metanol. Se aplican 2 μ L de cada una de las soluciones sobre una placa fina de sílica gel, y se eluye con una mezcla de hexano:diclorometano (1:1, v:v). Se revelan con lámpara de luz ultravioleta a 254 nm y con vapores de yodo. Se marcan las manchas y se determina el valor de R_f (ver sección 1.5.1).

2.1.1. Determinación de la pureza por titulación

La pureza del xantato se determino mediante la titulación iodométrica:

Reactivos:

- Solución yodo-yoduro 0.1 N: En un matraz volumétrico de 1000 mL, disolver 14 g de yodo en una solución de 36 g ± 0.02 mg de yoduro de potasio en 100 mL de agua, agregar 3 gotas de ácido clorhídrico y aforar con agua.
- Cloruro de bario al 10 % (10.0 g ± 0.02 mg en 100mL de agua destilada).
- Solución indicadora de almidón: Se disolvieron 10.0g ± 0.02 mg de almidón de maiz en 1 L de agua destilada y se calentó a ebullición.

El procedimiento para la titulación es el siguiente:

Se disolvió 1.0 g ± 0.02 mg de xantato en 50 mL de agua destilada y se adicionaron 5 mL de cloruro de bario, esta solución se agito durante 2 horas y después se agregaron 150 mL de agua destilada. Esta solución se titulo con la solución de yodo 0.1 N, utilizando 5 mL del indicador de almidón. El final de la titulación se detecta por el vire de color de la solución a rojo.

2.1.2. Análisis espectrofotométrico del XAP.

Adicionalmente se determinaron los espectro del absorción en ultravioleta-visible de una solución de xantato purificado (10^{-4} mol/L) e infrarrojo mediante la técnica de pastilla, los resultados obtenidos se compararon con la información bibliográfica (De Donato. P. et al 1989, Eckharolt J. G. et al 1978, Hasty R. A.1976, Hasty R. A.1977, Jones M. H. and Woodcock J.T.1986, Little L. H. et al 1961, Vreugdenhil A. J. et al 1997).

2.2. Desarrollo del método analítico.

Se probaron las siguientes rutas de degradación del XAP que producen alcoholisopropílico y CS_2 , tanto en xantato industrial como en el purificado:

Hidrólisis en medio básico

Se disuelven 5.0 g \pm 0.02 mg de XAP purificado en 100 mL de agua destilada y se agrega solución de NaOH 5 M hasta un valor de pH= 13 ± 0.2 , medido en potenciómetro Se realizan tres extracciones sucesivas de la solución con 10 mL de diclorometano, se unen los extractos, se secan con Na_2SO_4 anhidro y se afora a 50 mL en un matraz volumétrico con el mismo disolvente. Se repite la operación con xantato comercial.

El número de productos de degradación formados se determinan por cromatografía en capa fina, identificando especialmente al alcohol amílico. En una cromatopla de

silica gel, se colocan las muestras del xantato hidrolizado en medio básico. La placa se eluye con una solución de diclorometano: hexano (3:1, v:v) y se revela con U.V. (254nm) y yodo (Sección 1.5.1).

Hidrólisis en medio ácido

Se disuelven 5.0 g ± 0.02 mg de XAP purificado en 100 mL de agua destilada y se agrega solución de HCl 11 M hasta un valor de pH= 2 ± 0.2 , medido en potenciómetro. Se repite la operación con xantato comercial.

Las extracciones y la identificación de los productos de degradación formados se determinan por cromatografía en capa fina en forma análoga a lo que realizado en el caso de la hidrólisis básica.

Oxidación

Se disuelven 5.0g ± 0.02 mg de XAP en 100 mL de agua destilada y se añade lentamente solución oxidante de yodo-yoduro (I_3^-) denominada "solución de Lugol", hasta que persiste una ligera tonalidad amarilla, lo cual indica que hay un exceso de yodo.

La solución de Lugol, se prepara disolviendo 1.66 g ± 0.02 mg de KI (químicamente puro) en 100 mL de agua destilada y posteriormente se agregan 0.126g ± 0.02 mg de I_2 (Q P).

Las extracciones y la identificación de los productos de degradación formados se determinan por cromatografía en capa fina en forma análoga a lo que se describe en el caso de la hidrólisis básica.

2.3. Cuantificación del XAP

Dados los resultados previos se seleccionó como método de degradación la hidrólisis ácida ya que la velocidad de degradación es mayor en este medio.

2.3.1. Preparación de soluciones y curvas "patrón"

Solución de xantato amílico de potasio

Se prepararon 50 mL de solución patrón de XAP a una concentración de 1000 ppm. El procedimiento es el siguiente: pesar 50 mg ± 0.02 mg de XAP puro, diluir en agua destilada agregando lentamente HCl 11 M, hasta un pH = 2 ± 0.2 medido en un potenciómetro. Posteriormente, se extrae sucesivamente el alcohol formado con tres porciones de diclorometano de 10 mL, se unen los extractos orgánicos, se secan con sulfato de sodio anhidro y se afora a 50 mL con diclorometano. Basándose en esta solución se prepararon los siguientes estándares (Tabla 7).

Tabla 7. Soluciones de xantato hidrolizado

Alicuota (mL)	Aforo (mL)	Concentración (ppm)
1.8	10	180
1.5	10	150
1.0	10	100

Curva de calibración de alcohol amílico.

Para la cuantificación del alcohol obtenido, se construyeron curvas de calibración, utilizando una mezcla de alcohol amílico e iso- amílico (1:1 p:p) como estándar. Esta mezcla se preparo pesando $5.0g \pm 0.02$ mg de cada alcohol.

De esta mezcla se preparó una solución stock a 1000 ppm de cada alcohol. Para ello se pesaron 100 ± 0.02 mg de la mezcla de alcoholes y se aforo a 50 mL con diclorometano. De está solución patrón se prepararon las siguientes soluciones, utilizando como disolvente diclorometano:

Tabla 8. Curva de calibración

Alícuota (mL)	Aforo (mL)	Conc. (ppm)
2.0	10	200
1.0	10	100
0.8	10	80
0.6	10	60
0.4	10	40
0.2	10	20

Las concentraciones que se indican corresponden a cada uno de los alcoholes (n-amílico e iso-amílico).

Tanto las muestras problema como los estándares se corrieron bajo las siguientes condiciones:

Columna: DB-5, 30 x 0.320 mm x .25mm

Temperatura: 50°C (inicial) a 150°C con un gradiente de 2°C / min.

Gas acarreador: N₂

Detector: FID, a 200°C

Inyección 1 µL

Para la determinación del tiempo de retención correspondiente al alcohol n-amílico se inyectó una solución de alcohol n-amílico al 99% de pureza, a una concentración de 100 ppm.

Para cuantificar la extracción del alcohol formado en la reacción de hidrólisis se prepararon muestras adicionadas con una mezcla de alcohol n-amílico e iso-amílico a las concentraciones reales de trabajo, mediante el siguiente procedimiento:

En un embudo de separación se agregaron 50 mL de agua destilada y 1 mL de la mezcla de alcoholes, se acidificó hasta $\text{pH} = 2$ con ácido clorhídrico 11 M, y se extrajo con tres porciones de 10 mL de diclorometano, se unieron los extractos y se secaron con sulfato de sodio anhidro, se colocan en un matraz de bola para realizar la evaporación del disolvente en el rotavapor y se pesó el residuo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Resultados de la purificación

El método en la que se obtuvieron mejores resultados fue la solubilización en acetona y precipitación con éter isopropílico, y un lavado final con cloroformo, con este método se obtiene un xantato con una pureza del 97% determinado por titulación con yodo.

El rendimiento del proceso de purificación se calculo en base a la diferencia en peso del compuesto cuyos resultados se reportan en la Tabla 9:

Tabla 9. Rendimiento de la purificación por dilución fraccionada.

Peso xantato impuro (g)	Peso xantato puro (g)	% Recuperación
10.02	7.32	73.05
10.03	7.31	72.88
10.00	7.31	73.10
10.03	7.30	72.78
9.99	7.28	72.87
10.00	7.31	73.10
10.00	7.29	72.90
10.00	7.30	73.00
10.02	7.29	72.75
10.01	7.30	72.93

La purificación del xantato se verifico por la titulación del compuesto. Así mismo se obtuvo una cromatoplaca (figura 2) comparativa entre el xantato sin purificar y del purificado; en ésta se puede observar que el xantato grado industrial presenta por lo menos dos impurezas que se eliminan después de la operación de purificación.

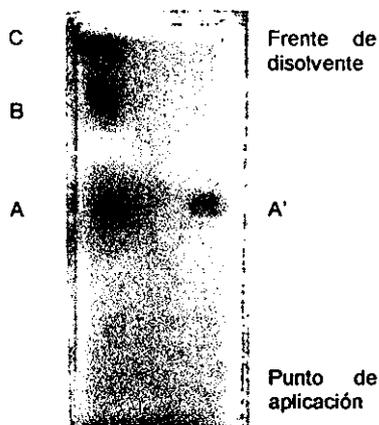


Figura 2. Cromatograma de verificación de la pureza

Cabe mencionar que en el revelado de las placas con luz ultravioleta a 254 nm se observarán las mismas manchas que al revelar con vapor de yodo.

En esta cromatoplaca se pueden ver tanto las impurezas como el xantato mediante la comparación de los valores de R_f .

Tabla 10. Valores de R_f

Muestra	Distancia recorrida (cm)	R _f
Xantato industrial	A = 4.5	0.517
	B = 7.8	0.896
	C = 8.5	0.977
	Frente = 8.7	
Xantato purificado	A' = 4.6 Frente = 8.7	0.528

3.2. Resultados del análisis espectroscópico.

Los resultados del análisis espectroscópico en la región ultravioleta y en la de infrarrojo demuestran que el compuesto obtenido de la purificación es el xantato:

El espectro en la región de ultravioleta (figura 3) muestra dos máximos de absorción del xantato, a 226 y 301 nm, éstos resultados concuerdan con lo valores reportado por De Donato. P. et al 1989, Eckharolt J. G. et al 1978, Pomianowski A. and Leja J. 1963.

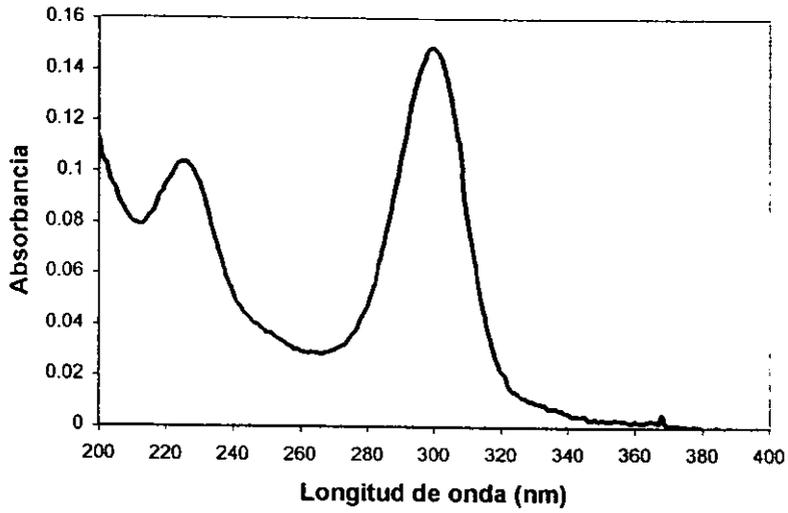


Fig. 3 Espectro de absorción de ultravioleta del xantato amilico de potasio

En el espectro de la región del infrarrojo (Figura 4), se pueden observar las siguientes bandas características de estos compuestos.

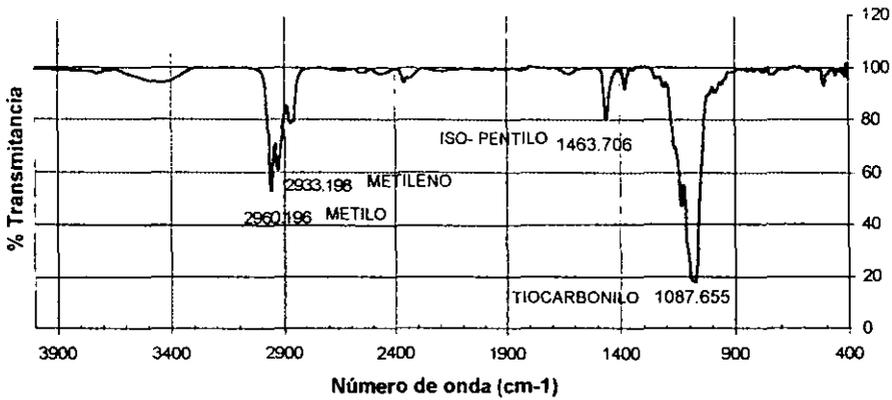


Fig. 4 Espectro en el infrarrojo del xantato amilico de potasio

Las bandas señaladas corresponden a los siguientes efectos:

A 1087.6 cm^{-1} correspondiente al alargamiento C=S.

A 1463.7 cm^{-1} correspondiente al iso- pentilo.

En 2933 cm^{-1} la banda correspondiente a los metilenos.

En 2960 cm^{-1} la banda correspondiente al metilo.

Existen otras bandas correspondientes al grupo ditiocarbonato en la región de 400 a 900 cm^{-1} , para apreciarlas mejor se presenta un acercamiento de esta región (Figura 5).

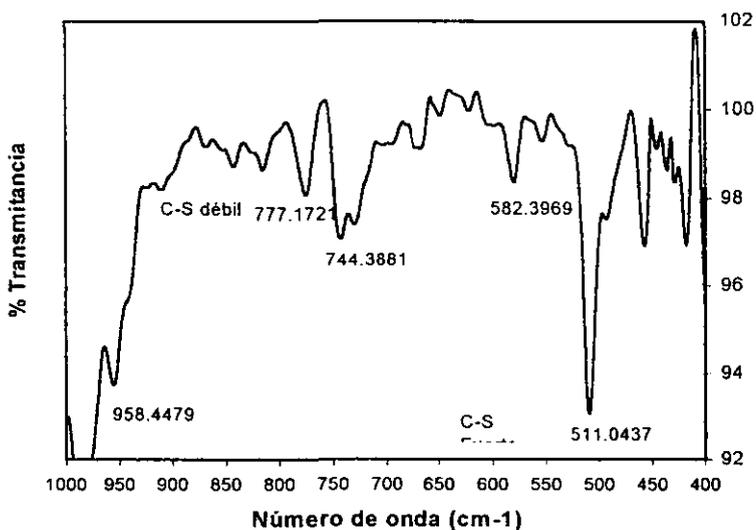


Figura 5 Espectro en el infrarrojo (acercamiento) del xantato amilico de potasio

A 511 banda característica del alargamiento del enlace C-S.

A 777 se tiene otra banda propia del mismo enlace C-S.

3.3. Resultados del desarrollo analítico

Para desarrollar el método de análisis del xantato en medio acuoso, se tomó en cuenta que estos compuestos se degradan rápidamente en este medio, razón por la cual se sugirió analizar el xantato de manera indirecta, cuantificando alguno de los posibles productos de descomposición. Al revisar los mecanismos de degradación de estos compuestos, se determinó que el alcohol es el producto más viable de analizar ya que independientemente de las condiciones de reacción este y el disulfuro de carbono son los compuestos a los que se degrada el xantato.

Inicialmente se verificó bajo que condiciones se lleva a cabo de mejor manera la degradación del XAP, para tal efecto se probaron la hidrólisis básica y ácida, y la oxidación con yodo, cuyos resultados son los siguientes:

3.3.1. Oxidación del xantato amílico de potasio.

De acuerdo a las referencias bibliográficas (Jones, M. H. and Woodcock, J.T., 1986, Gutz I. R., Hidalgo-Falla P. 1998, Dominguez T. P. 1997) en un medio oxidante los xantatos se oxidan para formar dixantogenatos. Sin embargo, al realizar la reacción de oxidación con yodo se observó que se forman más productos, tal como se puede observar en la cromatoplaqueta de verificación de la reacción:

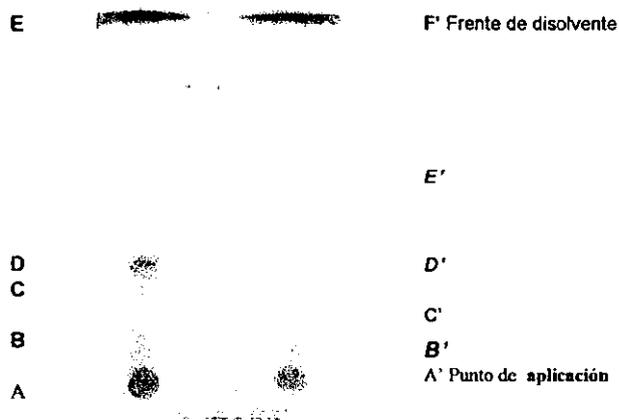


Figura 6. Cromatograma de la oxidación

En la Figura 6, se observa que el xantato impuro (derecha) al oxidarse forma varios productos, 6 de estos compuestos se logran separar en la cromatoplaaca bajo las condiciones de elusión descritas en la sección 2.2 y 5 en caso del xantato purificado.

A estos compuestos se les determinaron sus R_f 's, como medida comparativa entre las dos muestras, cuyos valores se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Valores de R_f de los productos obtenidos por la oxidación de los xantatos.

Compuesto	Distancia migrada (cm)	R _f
Xantato industrial	A'=0	0
	B'=0.7	0.1
	C'=1.4	0.2
	D'=2.3	0.32
	E'=4.0	0.57
	F'=7.0	1.0
	Frente =7.0	
Xantato purificado	A =0.0	0.0
	B =0.5	0.07
	C =1.4	0.2
	D =2.3	0.32
	E =7.0	1.0

3.3.2. Hidrólisis básica del xantato amilico de potasio.

En el caso de la hidrólisis básica se propone la obtención del alcohol correspondiente y disulfuro de carbono; el cual se cree que reacciona con el ion hidroxilo excedente para formar S^{2-} y CO_3^{2-} , sin embargo al realizar la degradación por esta vía se observó que de manera análoga a la oxidación se forman mas productos, como se puede observar en la Figura 7.

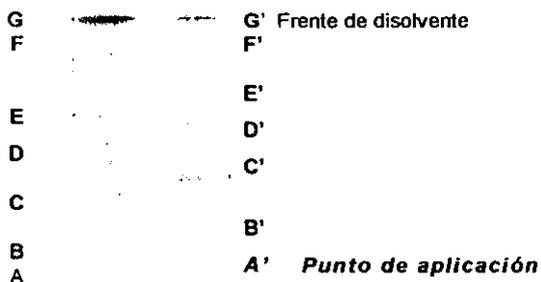


Figura 7. Cromatograma de la hidrólisis básica

Los valores de R_f de los 7 productos obtenidos se reportan en la Tabla 12.

Tabla 12. R_f de los productos obtenidos de la hidrólisis básica del XAP

Compuesto	Distancia recorrida (cm)	R_f
Xantato industrial	A'=0.0	0.00
	B'=0.6	0.07
	C'=3.0	0.38
	D'=4.6	0.59
	E'=5.3	0.68
	F'=7.0	0.90
	G'=7.7	1.00
	Frente =7.0	
Xantato purificado	A =0.0	0.00
	B =0.6	0.07
	C =2.4	0.31
	D =3.8	0.49
	E =4.6	0.59
	F =7.0	0.90
	G =7.7	1.00

3.3.3. Hidrólisis ácida del xantato amílico de potasio.

En la hidrólisis ácida se observó en la cromatoplaqa que el xantato purificado se descompone únicamente en alcohol amílico y disulfuro de carbono, mientras que con el xantato industrial se forman estos mismos y otros compuestos no identificados.

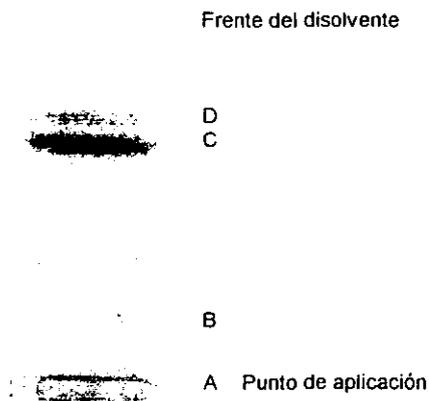


Figura 8. Cromatograma de la hidrólisis ácida del xantato industrial

Al cromatograma obtenido se le determinaron sus R_{F_s} , los cuales se reportan en la Tabla 13.

Tabla13. Rf de los productos de hidrólisis ácida del XAP

Compuesto	Distancia recomendada (cm)	Rf
Xantato Industrial	A =0.0	0.00
	B =1.7	0.24
	C =4.9	0.70
	D =5.9	0.84
	Frente = 7.0	

3.4. Resultados del análisis por cromatografía de gases

La siguiente etapa consistió en implementar una técnica por cromatografía de gases para el análisis del alcohol obtenido de la hidrólisis ácida del xantato, para lo cual se inyectaron soluciones de alcohol n-amílico (figura 9) y se probaron las columnas DB-TPH y DB-5 y se establecieron las condiciones de operación, observándose mejores resultados con la columna DB-5 bajo las siguientes condiciones: Temperatura inicial 50°C, temperatura del inyector 300°C, temperatura final 150°C con un gradiente de 2°C / min., detector FID, a 200°C.

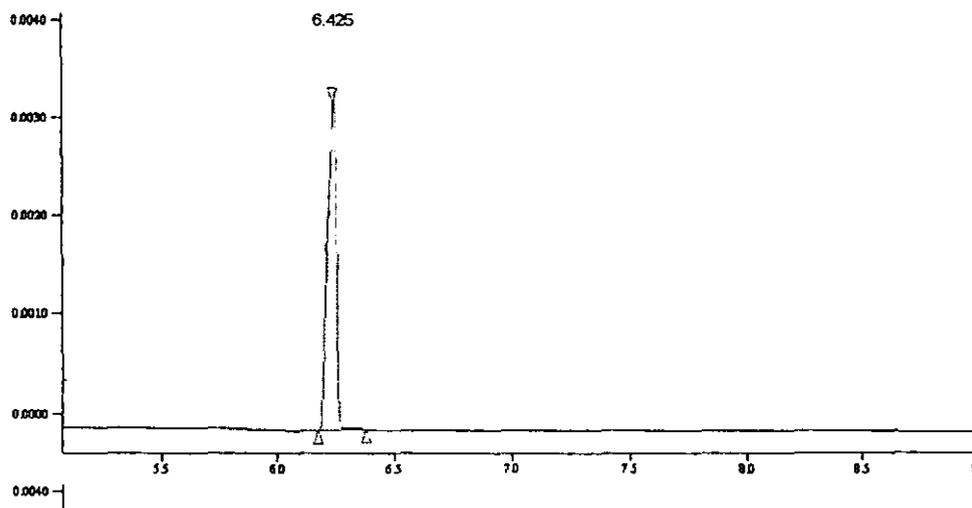


Figura9 Cromatograma de alcohol n-amílico

Durante el desarrollo del método de análisis se pudo observar que de la reacción de

hidrólisis del xantato amílico se obtienen dos productos principales, lo cual se puede apreciar en la figura 10.

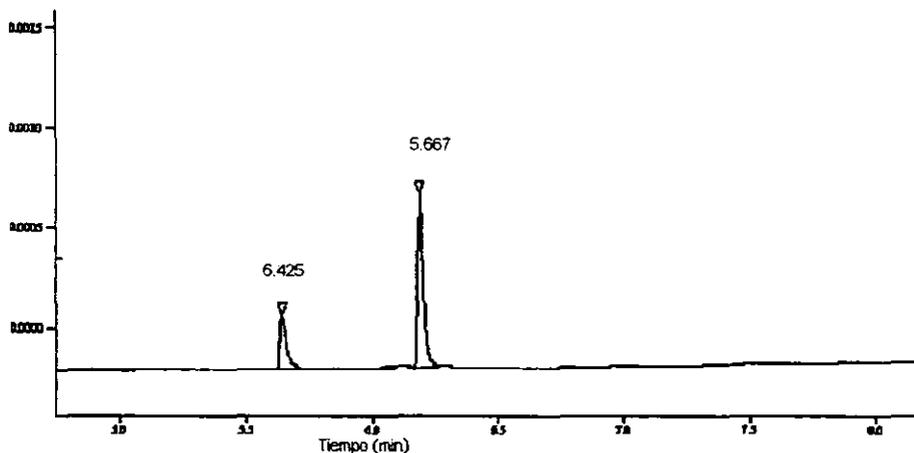


Figura 10. Cromatograma de los alcoholes obtenidos de la hidrólisis del xantato amílico de potasio.

Dada la reacción de hidrólisis del xantato amílico de potasio se esperaba obtener un solo producto (alcohol n-amílico), ya que las especificaciones dadas por proveedor indican que el producto es xantato amílico de potasio, como único producto.

La identificación del otro compuesto se realizó inyectando soluciones compuestas por varios alcoholes (etanol, isopropanol, propanol, butanol, isopentanol, hexanol, heptanol) bajo las mismas condiciones, dado que en la reacción de hidrólisis de los xantatos sólo se generan los alcoholes correspondiente y el disulfuro de carbono.

Ya que para la fabricación del xantato se utilizan materias primas industriales, y de

los resultados obtenidos en el análisis cromatográfico, nos demuestra que el xantato amílico de potasio utilizado para nuestros experimentos, fue fabricado a partir de una mezcla de dos alcoholes: el n-amílico y el isoamílico.

De estos resultados preliminares se continuo con la cuantificación de los alcoholes generados por la hidrólisis del xantato, a partir de los cuales se construyeron las curvas de calibración descritas en la sección (2.3.1.), De las determinaciones para la obtención de la curva de calibración se obtuvieron cromatogramas como el que se muestra en la figura 11, en esta se pueden observar los tiempos de retención de cada alcohol. Comparando estos resultados con el obtenido para el alcohol n-amílico, se puede determinar que el alcohol iso-amílico eluye a 5.667 minutos.

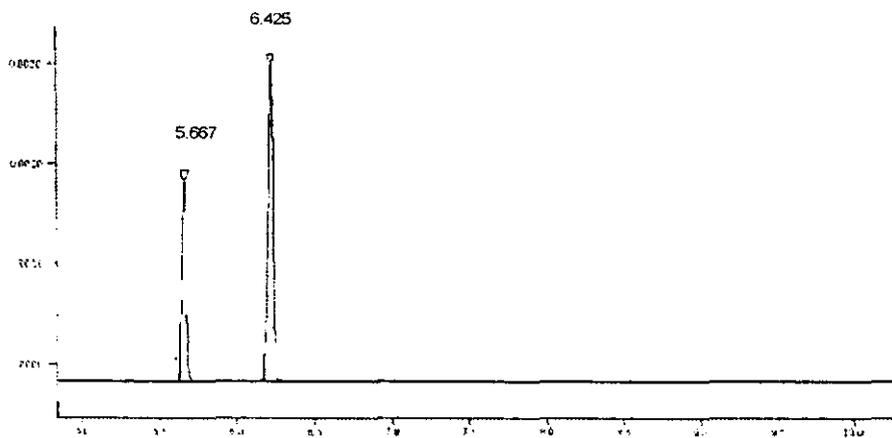


Figura 11 Cromatograma de estándar de alcoholes.

Los resultados de cada una de las determinaciones de los estándares utilizados para la construcción de la curva de calibración se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Curva de calibración (iso-amílico)

Concentración (ppb) Alcohol Iso-amílico	Área	Tiempo de retención (min.)
200	1195	5.698
100	649	5.677
80	479	5.676
60	393	5.659
40	297	5.656
20	160	5.654
10	100	5.651

Con estos resultados se construyeron las siguientes curvas de calibración:

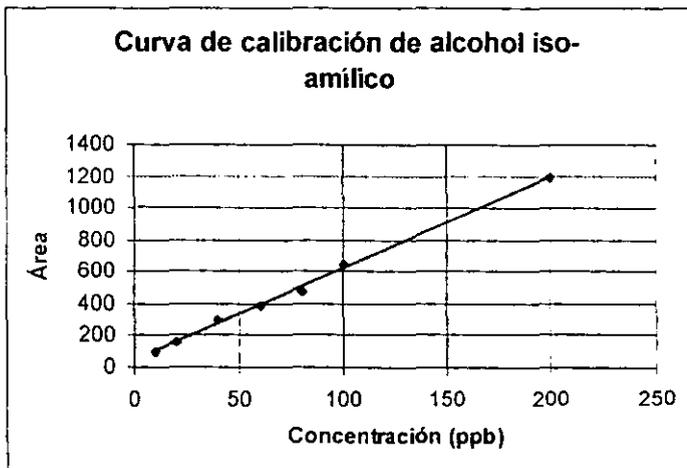


Figura 12 Curva de calibración de alcohol iso-amílico.

Ecuación de la recta

$$Y = 5.7499X + 48.651$$

Coefficiente de correlación.

$$R^2 = 0.9977$$

Tabla 15. Curva de calibración (n-amílico)

Concentración (ppb) alcohol n-amílico	Área	Tiempo de retención (min.)
200	3511	6.274
100	1870	6.277
80	1470	6.273
60	1120	6.266
40	852	6.268
20	490	6.260
10	280	6.268

Curva de calibración de alcohol n-amílico

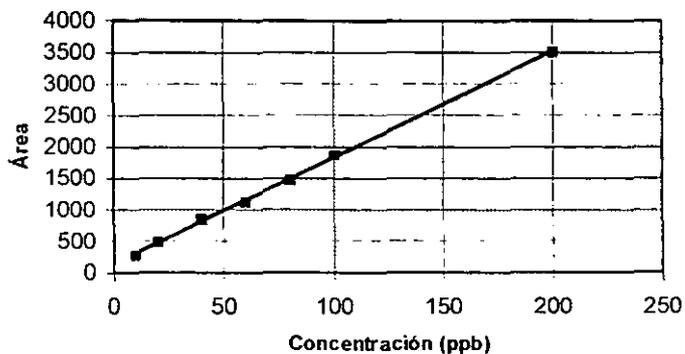


Figura 13. Curva de calibración de alcohol n-amílico

Ecuación de la recta.

$$Y=16.909X + 138.48$$

Coefficiente de correlación.

$$R^2= 0.9992$$

A partir de estos resultados y con los datos obtenidos del análisis de las muestras, se calculan los siguientes resultados:

Tabla 16. resultados del análisis de xantato amílico de potasio

Conc. inicial de xantato (ppb)	Área de alcohol iso-amílico	Tiempo de ret.(min.)	Área de alcohol n-amílico	Tiempo de ret. (min.)
180	127	5.667	1074	6.245
150	114	5.663	921	6.219
100	91	5.663	660	6.219

Utilizando los datos obtenidos de las curvas de calibración se calculó la concentración de alcoholes obtenidos de las muestras hidrolizadas.

Tabla 17 Concentración calculada de alcoholes

Conc. inicial de xantato (ppb)	Concentración (iso-amílico)	Concentración (n-amílico)
180	13.62	55.32
150	11.36	46.27
100	7.36	30.84

El rendimiento de la extracción se calculó por la diferencia del peso del matraz (sin muestra y con muestra) obteniéndose los resultados presentados en la Tabla

Tabla 18. Resultados de la extracción.

Vol. Alcohol amílico (mL)	Conc. (mg)	Peso del extracto (mg)	% de Recuperación
1	811	740	91.25
1	811	740	91.25
1	811	740	91.25
1	811	747	92.10
1	811	748	92.23

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos y del análisis de los mismos Concluimos que:

El método de purificación por nosotros, nos permite obtener xantato amílico de potasio con una pureza aceptable, sin embargo no alcanza la pureza necesaria para ser usado como estándar ya que dicho xantato es la mezcla de dos isómeros.

Los resultados demostraron que el compuesto purificado se trata de xantato ya que los espectros de infrarrojo y ultravioleta obtenidos son idénticos a los reportados en la bibliografía, sin embargo mediante estas técnicas es imposible determinar de cuáles xantatos esta compuesta la muestra.

El método desarrollado para verificar la pureza del xantato nos permite detectar impurezas del xantato comercial, sin embargo tiene la limitante de no poder separar los isómeros.

Se desarrollo e implemento un método analítico para la determinación del xantato amílico de potasio en medio acuoso, el cual se puede utilizar para determinar este xantato remanente en aguas de procesos mineros en los que se utiliza al xantato amílico como agente de flotación, evaluando previamente los efectos de matriz.

Es importante que las autoridades ambientales y los industriales que utilizan estos compuestos apoyen a la realización de estudios para determinar el destino de los xantaos ene l ambiente y determinar el riesgo que representan para la biota, ya que hasta ahora los experimentos realizados son limitados y faltan datos de la

5. BIBLIOGRAFÍA

Barton D. H. R., Stick R. V. and Subramanian R., (1976). some reactions of soft electrophiles with esters and other compounds containing the thiocarbonyl group. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*: 2112-2116

Beenson D. R., Powell J. M., lewis M. C. (1999). Effects of pollution on freshwater organisms. *W. Env. R.*, **71**: 1092

Bell, Clork, Tabor and Rodig. (1988). *Organic Chemistry Laboratory Standar and Microescale Experiments*, 2 ed, Harcourt Braede College Publishers. Orlando Fl., USA, 1977, 31-38, 99-132.

Block M. (1991). Distribution of cadmium in a octanol/water sytem in the presence of xanthates and diethyldithiocarbamates. *Env. Tox. Chem.* **10**: 1267.

Block M. and Pärt P. (1986). Increased availability of cadmium to perfused rainbown trout (*Salmo Gairdneri*, Rich.) gills in the presence of the complexing agents diethyl dithiocarbamate, ethyl xanthate and isopropyl xanthate. *Aquatic toxicology*, **8**: 295-302.

Boening D. W. (1998). Aquatic toxicity and environmental fate of xanthates, *Min. Eng.*, **50**: 65-69.

Bruner F. (1993), *Gas Chromatographic Environmental Analysis (Principles, Techniques, Instrumentation)*., VCH., N. Y., USA. 3-87.

Bunton C. A., Ng P. and Sepúlveda L. (1973). Acid-catalyzed hydrolysis of monoalkyl xanthates. *J. Org. Chem.* **39**: 1130-1134.

Chen H. W., Fackeir J. P. Jr., Schussler D. P. and Thompson L. D. (1978). Sulfur chelates. Synthesis and caracterizacion of aryl xanthogens, xanthates ester, and ester of O-aryl S-alkyl thiocarbonates. Syntesis and single-crystal X-ray structure of a polymeric xantogen complex of copper. *J. Am. Chem. Soc.* **12**: 2370-2375.

De Donato P., Cases J. M., Kongolo M., Cartier A. and Rivali J. L. (1989). Stability of the amyloxanthate ion as a function of pH; modeling and comparison with the ethyloxanthate ion. *Int. J. Min. process.* **25**: 1-16.

De witt C. C., makens R. F. and Helz A. W. (1935). The surface relation of xanthates. *J. Am. Chem. Soc.* **57**: 796-801.

Dominguez T. P. (1997). Estudio ambiental del xantato utilizado en un proceso de flotación. Tesis, UNAM, fac. Ing.

Eckharolt J. G., Stetzenbach K, Burke M. F. and Moyers J. L.. (1978). Studies on the separation of xanthate related compounds using High performance Liquid Chromatography. *J. Chem. Scin.*, **16**: 510-513.

Fuerstenau M. C., Natalie C. A. and Rowe R. M. (1990). Xanthate adsorption on selected sulfides in virtual absence and presence of oxygen, psrt 1., *Int. J. Miner. Process.* **29**: 89-98.

Grano S. R., Prestidge C. A., Ralston J. (1997), Solution interaction of ethyl xanthate and sulphite and its effect on galena flotation and xanthate adsorption. *Int. J. Miner. Process.* **52**: 161.

Grob L. R. (1998). *Chromatographic Analysis of the Environmental*, 2 ed., Maral Decker, Inc., N.Y. USA. 3-85.

Gutz I. R., Hidalgo-Falla P. (1998), metodologías analíticas e automatizadas para determinacao de colectores de flutacao "xantatos e subproductos, *Rev. Per. Quim. E Ing. Quim.* **1**: 748-763. http://200.10.68.58/bibvital/publicaciones/ing-quimica/vol1_N2metodolog.htm.

Harris G. H. (1987), *Surfactant Science Series*, vol. 27, Ed. Somasundaran P. and Moudgil., USA. 371-383.

Hastry R. A. (1976), Determination of dixanthogen by High Performance Liquid Chromatography. *Analyst*. **101**: 828-829.

Hastry R. A. (1977), Identification and determination of alkaly xanthate mixture. *Analyst*. **102**: 519-524.

Hermans P. H. (1949), *Phisics and chemistry of cellulose fibres* "ed. Elsevier Publishing Company, inc. New York. 328-352.

Honeyman R. T., Schrieke r. R., Winter G. (1980), separation of dixanthogen and sulphur xanthates by HPLC, disproportionation of sulphur dixanthates. *Anal. Chim. Act*. **116**: 345-351.

Humeres E., Sodi V., Klug M., Nunes M., et al. (1999), Hydrolisis and aminolysis of alkyl xanthates esters and cellulose analogues, *Can. J. Chem*. **77**: 1050-1056.

Ingram G. and Toms B. A. (1957), The hydrolysis of sodium trithiocarbonates and its reaction with ethanol, *J. Chem. Soc*. 4328-4344.

Iwasaki I., Cooke S. R. B. (1957), The descomposition of xanthate in acid solution, *J. Am. Chem. Soc*. **80**: 285-290.

Jasim S. and Tjalve H. (1986), Mobilization of nickel by potassium athylxanthate in mice: comparison with sodium diethylditiocarbamate and effect of intravenous versus oral administration, *Tox. Let*. **31**: 249-255.

Jones M. H., and Woodcock J. T. (1986), Dixanthogen determination in flotation liquors by solvent extraction and ultraviolet spectrometry, *Anal. Chem*. **58**: 588-591.

Kirk Othmer (1984), *Encyclopedia of Chemical Technology*, third edition, Vol. **24**, Ed. Wiley Interscience, USA. 645-661.

- Linch A. L. (1951) Determination of purity and water content of xanthates and dithiocarbamates, *Anal. Chem.* **23**: 293-296.
- Little L. H., Poling G. W. and Leja J. (1961), Infrared spectra of xanthate compounds, *Can. J. Chem.* **39**: 745-754.
- Maier G. S., Qiu X., Dobias B. (1997), New collectors in the flotation of sulphides minerals, *Phys. Eng. Asp.* **122**: 207-225.
- Mc Nair, Harold M. and Miller J. M. (1984), *Basic Gas Chromatography*, John Wiley and Sons, Inc. N.Y. USA, 1-123.
- McKay A. F., Garmaise D. L., Paris G. Y., Gelblum S. and Ranz R. J. (1960), The preparation of substituted thionocarbamates, *Can. J. Chem.* **38**: 2042-2052.
- Millican R. J. and Saures C. K. (1979), General acid catalyzed decomposition of xanthates, *J. org. chem.* **44**: 1664-1669.
- Millican R. J., Angelopoulos M., Bose A., Riegel B., robinson D. and Wagner C. K. (1983), Uncatalyzed and general acid catalyzed decomposition of alkyl xanthates and monothiocarbonates in aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.* **105**: 3622-3632.
- O'Connor G. L. and Nace H. R. (1952), Chemical and Kinetic studies on the Chugaev reaction, *J. Am. Chem.* **41**: 2219-2230.
- Pomianowski A. and Leja J. (1963), Spectrophotometric study of xanthate and dixanthogen solutions, *Can. J. Chem.* **41**: 2219-2230.
- Rutherford K. G., Tang B. K., Lam L. K. M. and Fung D. P. C. (1972), The pyrolysis of some neopentyl xanthates, *Can. J. Chem.* **50**: 3228-3297.
- Seyhan E. (1997) *Química Orgánica; Estructura y reactividad*. Ed. Reverté S. A., Barcelona Esp. 87-123.

Seymour R. B., Carraher C. E. Jr. (1995), *Introducción a la química de los polímeros*, Ed. Reverté S. A., Barcelona Esp. 188-189.

Skoog West y Levy (1994) *Análisis instrumental*, 4 Ed. Mc Graw Hill, México, 634-778.

Skoog West y Holler (1999) *Química Analítica*, 6 Ed., Mc graw Hill, Colombia, 490-508.

Souto R. M., Laz M. M., González S., (1997), X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical studies on the interaction of potassium ethyl xanthates with metallic copper, *J. Phys. Chem. B.* **101**: 508.

Takana K., Yamagishi N., Tanikaga R., and Kaji A. (1979), New methods for síntesis of a,b-unsaturated carboxylic esters from carbonal compounds using monoanions of dithiocarbonates and dianions of ethyl mercaptoacetate enol ethyl 2-mercatopropionate, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **52**: 3619-3625.

Vreugdenhil A. J., brienne S. H. R., Markwell R. D., Butler I. S., Finch J. A. (1997), Headspace analysis gas-phase infrared spectroscopy, *J. Mol. Str.*, **405**: 67-77.

Xu Y., Lay J. P., Korte F., (1988), Fate and effects of xanthates in laboratory freshwater systems, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **41**: 683-689.