



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA
DETERMINACIÓN DE XAP (XANTATO AMÍLICO DE POTASIO) Y MIBC
(METILISOBUTILCARBINOL) EN DESCARGAS DE UN PROCESO DE
FLOTACIÓN DE SULFUROS METÁLICOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

PRESENTA:

INES RAMOS BAUTISTA

ASESORES:

DRA: MARGARITA EUGENIA GUTIERREZ RUIZ

M. C. NORMA RUTH LOPEZ SANTIAGO



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.

Agradecimientos

Agradezco la Universidad Nacional Autónoma de México por ser un profesionista más formado a lo largo de un centenario de éxitos.

Agradezco a la Dra. Margarita Gutiérrez Ruiz, por el apoyo y colaboración, por la confianza depositada en mí, y por la oportunidad de crecer profesionalmente.

Dr. Arturo Aguirre, por todas las enseñanzas, por su amistad y el gran apoyo brindado.

Agradezco a la M. en C. Norma Ruth López Santiago por el apoyo y colaboración en la realización de este trabajo.

Águeda y Gerardo por la paciencia y el tiempo dedicado a la revisión del trabajo por los consejos, atenciones, dedicación y amistad

Consorcio Minero Benito Juárez Peña Colorada por el apoyo brindado a través del convenio No. 22201-978-4-VJJ-08. En forma especial a los ingenieros Miguel Ángel Ramos Molina, Humberto Rodríguez Borjas y Rafael Guerra Barajas por el interés y apoyo en la realización del proyecto.

Mis compañeros del laboratorio de análisis físicos y químicos del ambiente

A la memoria de mi papa que donde sea que él se encuentre cuento con su apoyo.

A mi mama por todo el apoyo y esfuerzo brindado sin ella este logro hubiera sido más difícil.

A mi gran amor: alma, por lo grandes consejos, por estar a mi lado en estos momentos y gracias a su apoyo e alcanzado este logro.

A todos mis amigos y colegas químicos industriales: Eder, Guadalupe, Daniel, Mari, Tacho.

A mis profesores por las grades experiencias y enseñanzas: Dr. Arturo, Victoria, Porfirio, Mercedes y a ti Gris por ser mi profesora, colega y amiga.

A mis sinodales por hacer mejor este trabajo.

A mis hermanas por el apoyo brindado.

Índice

Introducción.....	1
Objetivo General.....	2
Objetivos Particulares.....	2
Capítulo I.....	3
Antecedentes.....	3
1 El proceso de flotación.....	3
1.1 Equipos de flotación.....	3
1.2 Química de flotación.....	4
1.2.1 Colectores.....	4
1.2.2 Espumantes.....	7
1.2.3 Modificadores.....	8
2 Generalidades de los agentes de flotación específicos del estudio.....	9
2.1 Xantato.....	9
2.1.1 Reacciones de los xantatos relevantes al proceso de flotación.....	10
2.1.2 Métodos de análisis para xantatos.....	15
2.2 Metilisobutilcarbinol (MIBC).....	17
2.2.1 Métodos para la cuantificación para MIBC.....	17
3 Impacto ambiental de los agentes de flotación.....	18
3.1 Toxicidad e impacto ambiental de xantatos.....	18
3.2 Biodegradación de xantatos.....	20
3.3 Impacto ambiental y toxicidad del MIBC.....	21
Capítulo II.....	23
Parte experimental.....	23
4 Reactivos, disolventes, materiales y equipos.....	23
4.1 Reactivos y disolventes.....	23
4.2 Materiales.....	24
4.3 Instrumentos y aparatos.....	24
5 Síntesis y caracterización espectroscópica del XAP y sus derivados.....	25
5.1 Síntesis y purificación de XAP y sus derivados.....	26
5.2 Caracterización por espectrofotometría UV.....	26
5.3 Caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	27
6 Desarrollo y validación de los métodos analíticos para la determinación del xantato amílico y sus derivados.....	27
6.1 Determinación individual de xantato amílico de potasio, perxantato amílico de potasio y dixantógeno diamílico de potasio en agua empleando el método UV.....	28
6.2 Validación de los métodos analíticos para la determinación del xantato, perxantato y dixantógeno de forma conjunta por adiciones patrón.....	29
6.3 Desarrollo y validación del método de determinación del metilisobutilcarbinol por colorimetría.....	30
7 Aplicación de la metodología a muestras.....	32
7.1 Toma de muestras.....	32
7.2 Cuantificación de XAP y sus derivados en las muestras.....	33

Capítulo III.....	36
Resultados y discusión.....	36
8 Caracterización del xantato amílico y sus productos de degradación.....	36
8.1 Caracterización de xantato amílico de potasio.....	36
8.2 Caracterización de perxantato amílico de potasio.....	37
8.3 Caracterización de dixantógeno amílico.....	39
8.4 Caracterización de xantiltiosulfato.....	40
8.5 Caracterización de xantato férrico.....	42
9 Identificación del o los productos de degradación derivados del xantato en las muestras tipo realizadas dentro del laboratorio.....	43
10 Parámetros de desempeño de los métodos analíticos.....	46
10.1.1 Determinación espectrofotométrica de xantato amílico.....	46
10.1.2 Determinación espectrofotométrica de perxantato amílico.....	46
10.1.3 Determinación espectrofotométrica de dixantógeno amílico.....	47
10.1.4 Evaluación de interferencias del método espectrofotométrico.....	48
10.1.5 Determinación de xantato y sus derivados de forma conjunta.....	50
10.1.6 Determinación colorimétrica de Metilisobutilcarbinol.....	51
10.1.7 Tratamiento del cloroformo usado en la determinación de MIBC.....	52
11 Estudios de estabilidad del XAP y del MIBC.....	53
12 Determinación de XAP y MIBC en muestras del proceso de flotación.....	55
12.1.1 Lote 1.....	56
12.1.2 Lote 2.....	60
12.1.3 Lote 3.....	64
12.1.4 Lote 4.....	65
12.1.5 Lote 5.....	67
13 Desorción de xantatos.....	68
14 Peligro potencial de toxicidad de las descargas del proceso de flotación.....	69
 Conclusiones.....	 72
 Referencias.....	 74
 Anexo I.....	 78
Hojas de seguridad.....	78
 Anexo II.....	 87
Diagrama de flujo del cribado del concentrado final.....	87

Lista de figuras

- Figura 1. Mineralización de las burbujas de aire
- Figura 2. Interacciones xantato pulpa.
- Figura 3. Reacciones del xantato durante el proceso de flotación.
- Figura 4. Reacciones del xantato durante el proceso de flotación
- Figura 5. Espectrofotómetro ultravioleta visible y FT-IR.
- Figura 6. Acoplamiento general de la celda de la columna piloto del consorcio minero.
- Figura 7. Caracterización de XAP.
- Figura 8. Caracterización de perxantato.
- Figura 9. Caracterización de dixantógeno.
- Figura 10. Caracterización de xantiltiosulfato.
- Figura 11. Caracterización de xantato férrico.
- Figura 12. Caracterización del producto de degradación de xantatos
- Figura 13. Cromatograma total de iones de disolución del experimento con XAP.
- Figura 14. Cromatograma total de iones: a) AP-5, b) CF-5 y c) CoF-5.
- Figura 15. Curvas de calibración xantato amílico, perxantato y dixantógeno amílico.
- Figura 16. Espectros UV en agua destilada para diversos xantatos.
- Figura 17. Método de adiciones patrón curva de calibración tipo en agua de proceso.
- Figura 18. Determinación colorimétrica del MIBC.
- Figura 19. Gráfico del Proceso Fenton para la destrucción de cloroformo.
- Figura 20. Estudios de estabilidad de XAP y MIBC
- Figura 21. Determinación de xantatos, lote 1 muestras preservadas
- Figura 22. Espectros UV, Muestras del lote I, sin preservar.
- Figura 23. Espectros UV, de la fase acuosa de cada uno de los flujos de la celda de flotación correspondientes al lote 2.

Figura 24. Lote 2 Espectros UV obtenidos para las mezclas realizadas para simular los jales

Figura 25. a) Concentraciones de MIBC en función del tiempo en el concentrado de magnetita espesado y en la muestra de CF-2

Figura 26. Espectros UV en fase acuosa de las muestras correspondientes al lote 3.

Figura 27. Espectros UV de la fracción líquida de las muestras del lote 4.

Figura 28. Espectros UV de la fracción acuosa de las muestras correspondientes del lote 5

Figura 29. Espectros UV de desorción del XAP de los concentrados de sulfuros (fase sólida) de los Lotes 4 y 5.

Lista de cuadros

Cuadro A. Tipos de colectores.

Cuadro B. Relación de las propiedades colectoras y el número de carbonos en los xantatos.

Cuadro C. Tipo de interacciones del ión xantato durante los procesos de flotación.

Cuadro D. Toxicidad del xantato amílico de potasio para algunas especies acuáticas

Cuadro E. Concentración letal del MIBC en mamíferos.

Cuadro F. Concentración letal del MIBC en especies acuáticas.

Cuadro. G. Relación de muestras clasificada por lotes.

Cuadro H. Parámetros de desempeño del método de xantato, perxantato y dixantógeno.

Cuadro I. Constantes de disociación protónica y datos de espectroscopía UV para los productos de descomposición del etilxantato

Cuadro J. Parámetros del desempeño del método de adiciones patrón.

Cuadro K. Parámetros del desempeño del método de colorimétrico para MIBC.

Cuadro L. Relación de muestras y fechas de muestreo.

Cuadro M. Muestras del lote 1.

Cuadro N. Proporciones empleadas para preparar la muestra de jales.

Cuadro O. Muestras del lote 2.

Cuadro P. Muestras del lote 3.

Cuadro Q. Muestras del lote 4.

Cuadro R. Muestras del lote 5.

Cuadro S. Concentrado de resultados.

RESUMEN

En México, el consorcio minero Benito Juárez Peña Colorada se encuentra valorando el esquema químico para la flotación de los sulfuros de hierro. Metalúrgicamente, los sulfuros de hierro asociados a los minerales presentan una mejor flotabilidad, por lo cual se espera un menor consumo de reactivos de flotación, Xantato Amílico de Potasio (XAP), como agente colector y el Metilisobutilcarbinol (MIBC) como espumante. El uso de estos reactivos, y la necesidad de la empresa de considerarse una “industria verde”, hizo necesario evaluar las concentraciones residuales de los reactivos de flotación, en descargas que van a la presa de jales y a la planta peletizadora.

Para llevar a cabo la caracterización y cuantificación de los agentes de flotación y de los productos de degradación de los XAP, se eligieron métodos espectrofotométricos por ser sencillos, rápidos y de bajo costo. El desarrollo y validación de métodos analíticos se realizó evaluando los siguientes parámetros: Especificidad del método, linealidad, sensibilidad, límites de detección, límites de cuantificación, veracidad del método (precisión y exactitud).

Los métodos desarrollados permiten adicionalmente la cuantificación de forma independiente del xantato amílico, perxantato y dixantógeno, así como la cuantificación de forma conjunta del xantato amílico y sus derivados. Los límites de detección de los métodos desarrollados para xantato, perxantato y la determinación conjunta son < 0.12 mg/L, mientras que para el dixantógeno es de 1 mg/L, y tienen una precisión mayor al 95%, para los 3 primeros casos y menor a 90% para el dixantógeno.

La aplicación de la metodología desarrollada a 5 Lotes de muestras provenientes de la flotación de la columna piloto del Consorcio, mostraron que no existe presencia de xantato amílico o alguno de sus derivados en las muestras de concentrados de flotación y de sulfuros.

En lo que se refiere al MIBC, el método colorimétrico se tomó de la literatura, mejorándose y adecuándose a la matriz, consiguiendo obtener un límite de detección 0.07 mg/L y una precisión mayor al 95 %. La aplicación de la metodología desarrollada mostró que no existe presencia de MIBC tanto en los concentrados como en las colas provenientes de la columna piloto de Peña Colorada en concentraciones mayores a 5 mg/L, sin embargo se recomienda el monitoreo de forma periódica en los sitios de interés.

Introducción

En México, el consorcio minero Benito Juárez Peña Colorada beneficia un mineral de hierro (magnetita) mediante un proceso de beneficio que consiste en etapas sucesivas de reducción de tamaño y separación magnética. En algunas zonas del yacimiento la magnetita se encuentra asociada a sulfuros de hierro, cuyas relaciones texturales ocasionan que en el proceso de beneficio, los concentrados de magnetita producidos resulten con contenidos de azufre altos, por lo que durante el proceso de cocción del *pellet* en las plantas peletizadoras se producen emisiones de dióxido de azufre (SO₂) a la atmósfera. Para reducir éstas emisiones contaminantes, el consorcio minero está considerando la implementación del proceso de flotación en el proceso de beneficio con la finalidad de separar los sulfuros de hierro presentes en el concentrado de magnetita, utilizando el xantato amílico de potasio (XAP) como agente colector, lo que permitirá reducir las emisiones a la atmósfera de dióxido de azufre provenientes de la oxidación de los sulfuros de hierro, así como mejorar la calidad física y metalúrgica del *pellet*.

De acuerdo a los resultados de las pruebas piloto del proceso de flotación realizadas por el consorcio minero, se logró la reducción del contenido de azufre del concentrado de magnetita. La implementación del proceso de flotación en el concentrado de magnetita por lo tanto representa una reducción en la emisión de dióxido de azufre a la atmósfera. No obstante lo anterior, una fracción del xantato adicionado a la pulpa permanece en disolución ya que la adsorción no es completamente eficiente.

Un punto a considerar para el medio ambiente es la toxicidad de los xantatos y sus productos de descomposición, por lo que se planteó la evaluación de las concentraciones residuales de los reactivos de flotación, así como el impacto ambiental del xantato y sus productos de descomposición.

Este estudio cubre aspectos que darán las herramientas que permitirán evidenciar a las autoridades ambientales que la flotación de sulfuros representa una alternativa metalúrgica viable de implementarse para reducir la concentración del contenido de azufre

en los concentrados de magnetita que se traducirá a su vez en una reducción en la emisión de dióxido de azufre hacia la atmósfera en las plantas peletizadoras.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto se establecen los siguientes objetivos:

Objetivo General

Determinar las concentraciones de xantato amílico de potasio (XAP) y sus productos de degradación y metilisobutilcarbinol (MIBC) con métodos espectrofotométricos UV-Vis y FT-IR, en las descargas de un proceso de flotación de sulfuros metálicos, para control y monitoreo del proceso de flotación.

Objetivos Particulares

1. Desarrollar y validar métodos analíticos espectrofotométricos para el análisis de XAP y sus productos de degradación, que puedan utilizarse para estimar su concentración residual durante el proceso de flotación de sulfuros metálicos.
2. Desarrollar y validar un método analítico espectrofotométrico para el análisis de MIBC que puedan utilizarse para estimar su concentración residual durante el proceso de flotación de sulfuros metálicos.
3. Aplicar la metodología analítica desarrollada a diferentes lotes de muestras del proceso de flotación de sulfuros metálicos para estimar la concentración residual de XAP y MIBC. .

Capítulo I

Antecedentes

1 El proceso de flotación

La flotación es un proceso fisicoquímico de separación, basado en las interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas entre un colector y las pulpas acuosas en un medio de burbujas de aire. Actualmente la flotación es el método más usado en la concentración de minerales ya que se utiliza para procesar casi todos los minerales sulfurosos y se aplica extensamente para metálicos no sulfurosos. Al tratarse de un proceso relativamente selectivo, tiene una alta aplicación en la separación y concentración de minerales valiosos que se encuentran contenidos en minerales complejos.

1.1 Equipos de flotación

Los equipos empleados en el proceso de flotación son de dos tipos, equipos de flotación mecánicos y de flotación neumática.

Existen muchos diseños diferentes de equipos de flotación, sin embargo todos ellos tienen la función de “hacer que las partículas que se han convertido en hidrofóbicas entren en contacto y se adhieran a las burbujas de aire”, permitiendo así que dichas partículas se eleven a la superficie y formen una espuma, la cual podrá ser removida, para lograr esta función el equipo de flotación debe:

- Mantener todas las partículas en suspensión, lo cual requiere que las velocidades ascendentes de la pulpa sobrepasen a la velocidad de asentamiento de todas las partículas presentes (incluso las más grandes y de mayor peso).
- Asegurar que todas las partículas que entren en el equipo tengan la oportunidad de ser flotadas, lo cual se logra al minimizar el desvío de corrientes y el espacio muerto, que reduce el volumen efectivo del equipo.
- Dispersar burbujas finas de aire en el seno de la pulpa (el grado de aereación necesario depende del caso, del sistema mineral y de la masa que ha de flotarse).

- Promover el contacto partícula-burbuja para que las partículas hidrofóbicas puedan adherirse a las burbujas y elevarse a la espuma, en un flujo a contra corriente.
- Proporcionar una región de pulpa en quietud debajo de la espuma para minimizar el arrastre de pulpa hacia la misma y la disolución turbulenta de la capa de espuma.
- Proporcionar suficiente espesor de espuma para permitir que ocurra el drenaje de las partículas arrastradas.

Los equipos de flotación neumática pueden ser tanto de tipo de celda como de tanque. En una columna de flotación se establece el flujo a contra corriente desde la sección inferior de la columna. En la parte superior de la columna de espumas se utilizan rociadores de agua para un mejor drenaje de las partículas atrapadas por la espuma (Errol y David, 1990).

1.2 Química de flotación

La química de flotación puede estudiarse en términos generales; sin embargo, cada proceso se lleva a cabo de forma diferente, ya que en cada uno hay una combinación particular de la química del mineral y el agua, en consecuencia, es difícil establecer una fórmula general de los reactivos de flotación, las cantidades de reactivo y la concentración en las que se requieren.

La mayoría de los minerales son naturalmente hidrofílicos por lo que, para lograr una separación por flotación, la superficie del mineral debe volverse selectivamente hidrofóbica, lo cual puede lograrse mediante la adición de compuestos que permitan la regularización de la química de la disolución: un colector que selectivamente se adsorba y proporcione la superficie hidrofóbica requerida, de activadores que aumenten la selectividad y mejoren la adsorción del colector, también se puede agregar un dispersor para garantizar que las superficies de los minerales estén libres de partículas finas, o carbón activado para eliminar de la disolución los iones o moléculas no deseadas. Por último la regulación de la química en disolución puede incluir el control de pH para asegurar que el colector sea la especie química deseada.

1.2.1 Colectores

El colector es el reactivo más importante en el proceso de flotación; generalmente, es una molécula o ión orgánico que se adsorbe selectivamente en la superficie del mineral

para proporcionarle las características de repelencia al agua (la hidrofobicidad). La hidrofobicidad en la superficie del mineral permite que haya un equilibrio entre la partícula y la burbuja de aire, Figura 1, así mismo se debe reducir el tiempo de inducción, para garantizar que ocurra una adherencia en la colisión entre burbuja y partícula.

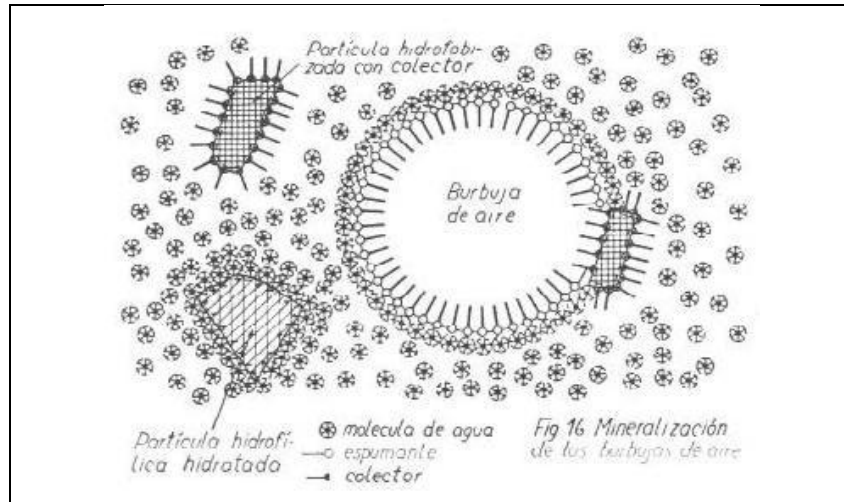


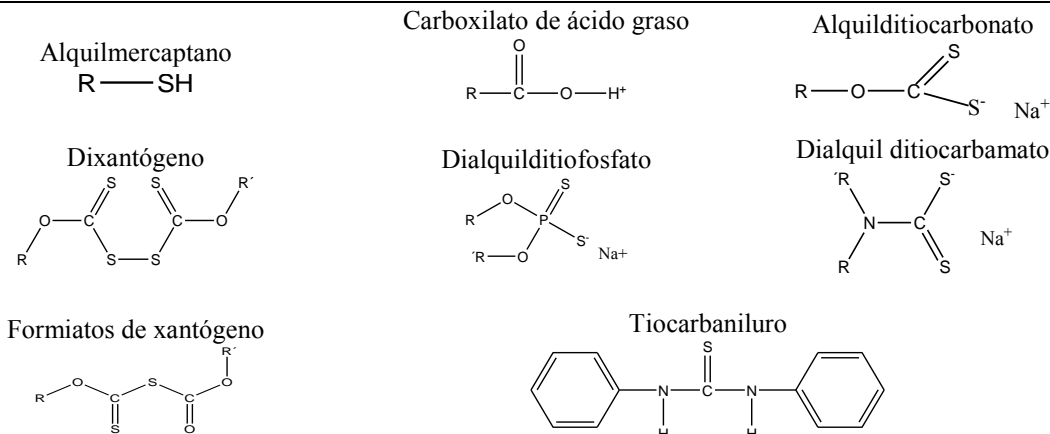
Figura 1. Mineralización de las burbujas de aire Tomada de Sutulov (1963)

La mayoría de los colectores son ácidos orgánicos débiles, bases o sus sales, y se clasifican en aniónicos y catiónicos, Cuadro A; son compuestos heteropolares y puede considerarse que tienen dos extremos funcionales: uno hidrofílico, que puede ser adsorbido en la superficie del mineral, ya sea por reacción química con los iones de la superficie del mineral (quimiadsorción) o por atracción electrostática (adsorción física) y otro hidrofóbico con una cadena o grupo orgánico que proporciona la superficie hidrofóbica al mineral (Errol, 1990).

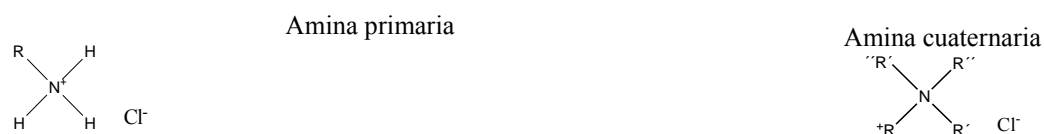
En los *colectores aniónicos* del tipo tiol, la parte polar se compone de azufre bivalente, se usan principalmente para la flotación de minerales sulfurados. Los xantatos (alquilditiocarbonatos), y los ditiolfosfatos son los de mayor uso; los alquil tionocarbonatos han sido bien aceptados (por ejemplo, el reactivo Dow Z-200); el tiocarbamidilo y el mercaptobenzotiozol se utilizan como colectores suplementarios; los ditiocarbonatos y los alquilmcaptanos tienen uso limitado. Los dixantógenos y los ditiolatos son el resultado de la oxidación de otros colectores del tipo tiol, actúan como colectores, pero en general se forman en la disolución o en la superficie del mineral (Errol, 1990).

Cuadro A. Tipos de colectores

Aniónicos



Catiónicos



La cadena de hidrocarburos de los colectores de tipo tiol es muy corta, en este tipo de colectores la solubilidad disminuye al aumentar el número de átomos de carbono. Cabe destacar que, por lo general, una cadena de mayor longitud proporciona una adsorción más intensa del colector pero con una selectividad menor entre los sulfuros; además el valor del ángulo de contacto de los sulfuros (medida del grado al cual el agua tiende a mojar la superficie del sólido), es una medida de la “flotabilidad” del mineral, entre menor sea el ángulo de contacto, hay un mayor grado de flotabilidad, Cuadro B (Rabone, 1956).

Cuadro B. Relación de las propiedades colectoras y el número de carbonos en los xantatos

Radical	Átomos de carbono	Ángulo de contacto
Metil	1	50
Etil	2	60
Propil	3	68
Butil	4	74
Amil	5	80
Hexil	6	87
Heptil	7	90
Octil	8	94

Los colectores aniónicos de oxhidrilo se utilizan en la flotación de minerales no sulfurosos, entre estos se encuentran los llamados carboxilatos, los sulfatos orgánicos y los sulfonatos. Los carboxilatos (sales de sodio de ácidos grasos) son los de mayor uso.

Los sulfatos y sulfonatos orgánicos no son de uso tan frecuente como los ácidos grasos; sin embargo, actúan de forma muy semejante a los ácidos grasos, tienden a adsorberse con menor intensidad y, por lo anterior, tienen aplicación cuando se requiere mayor selectividad.

La concentración en disolución de colectores de cadena más larga está limitada por las asociaciones de las moléculas o iones del mismo colector, éstas asociaciones o micelización ocurren a una concentración particular para cada especie química y se le conoce como la *concentración micelar crítica* (CMC). Si la concentración del colector que se agrega a una disolución sobrepasa al CMC, ocurre la micelización y se reduce en forma importante la concentración del colector disponible para la adsorción en el mineral.

Los *colectores catiónicos* tienen una parte polar con carga positiva y una parte no polar que es la cadena o grupo de hidrocarburos hidrofóbicos. Generalmente son aminas y algunas éter-aminas. Se han utilizado aminas desde primarias hasta cuaternarias como colectores catiónicos, siendo las más utilizadas las primarias y secundarias.

1.2.2 Espumantes

Los *espumantes* son reactivos orgánicos solubles en agua que se adsorben en la interfase aire-agua. Los espumantes tienen dos funciones, optimizar la dispersión de las burbujas finas en la pulpa y controlar las características de la espuma. Poseen un carácter heteropolar, con un grupo polar que proporciona la solubilidad en agua y un grupo hidrocarbonado no polar; su papel es formar espuma arriba en la columna de flotación lo suficientemente estable para evitar la desintegración de la misma y el retorno de las partículas ya flotadas. Es importante que la espuma se desintegre rápidamente una vez removida, ya que de no ser así habría problemas en el bombeo de estas espumas. Otra característica primordial del espumante es que no se adsorba sobre las partículas minerales (si un espumante actuara como un colector, se disminuiría la selectividad del colector en uso).

Los alcoholes y los compuestos afines, como los éteres de glicol, tienen gran utilidad como espumantes, debido a que no actúan como colectores. Los alcoholes

aromáticos procedentes de fuentes naturales, como el aceite de pino o el ácido cresílico, se han utilizado extensamente.

Los espumantes sintéticos tienen la ventaja de poseer una composición controlada, lo cual da una garantía en la estabilidad de la planta.

El metilisobutilcarbinol (MIBC) y los éteres del polipropilenglicol están en esta categoría de espumantes. En general las principales funciones de los espumantes son las siguientes:

- Estabilizar la espuma.
- Disminuir la tensión superficial del agua.
- Mejorar la cinética de interacción burbuja – partícula.
- Disminuir el fenómeno de unión de dos o más burbujas (coalescencia).

1.2.3 Modificadores

La flotación selectiva se realiza con diferentes tipos de reactivos entre ellos “depresores” y “activantes”. La función de los reactivos depresores es la de hacer no flotable un mineral que normalmente es flotable, el cual no es deseado en un concentrado particular. Los depresores interaccionan con la superficie del mineral no deseado, ya sea por combinación química o por adsorción, de modo que quite la película repelente que se ha formado o evite su formación.

Por otra parte el reactivo activante neutraliza el efecto de un reactivo depresor. Por ejemplo en una flotación de minerales de plomo-zinc, uno de los principales reactivos activantes es sulfato de cobre, el cual es muy usado para flotar los minerales de zinc en el segundo paso de la flotación de minerales plomo-zinc. El primer paso es la flotación de plomo, en el cual los sulfuros de zinc son deprimidos por el cianuro de sodio u otros depresores. En el segundo paso de la flotación el mineral de zinc es activado por medio de un exceso de sulfato de cobre (227 a 454 g por tonelada de mineral) para neutralizar el efecto del depresor.

Los otros reactivos usados en la flotación, algunas veces, son clasificados como reactivos modificadores de matriz. Estos desempeñan funciones como reguladores de pH de la pulpa, dispersando o floculando lama. Los reactivos más comunes son la cal, la ceniza de

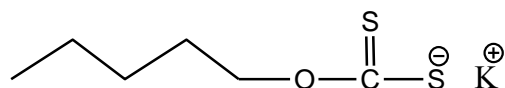
sosa y los carbonatos para pHs alcalinos y para pHs ácidos se utiliza ácido sulfúrico (Rabone, 1956).

2 Generalidades de los agentes de flotación específicos del estudio

Los agentes de flotación corresponden a sustancias orgánicas que promueven, intensifican y modifican las condiciones óptimas del mecanismo físico-químico del proceso de flotación. Como se menciona en la introducción la empresa selecciono XAP y MIBC, el primero porque es un producto que se aplica generalmente en aquellas operaciones que requieren el más alto grado de poder colector y el MIBC porque es usado ampliamente como espumante en la flotación de minerales sulfurados, la velocidad de espumación es mayor que la obtenida con otros espumantes y permite un excelente control del proceso de flotación porque no tiene características colectoras.

2.1 Xantato

Los xantatos son sales metálicas de los ácidos ditiocarbónicos, la estructura del xantato amílico de potasio se muestra a continuación:



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 como etilxantato de potasio, distingue los diversos compuestos homólogos.

El término xantato deriva de la palabra griega “xanthos”, que significa amarillo, ya que las diferentes sales de xantato varían en color desde amarillo pálido hasta amarillo intenso. Los xantatos son sustancias cristalinas de olor característico, presentan una parte hidrofóbica y una hidrofílica, por lo que son solubles en agua, alcoholes, cetonas de bajo peso molecular y acetonitrilo, e insolubles en hidrocarburos, éter y otros disolventes no polares. Si se compara la estabilidad de varios xantatos con respecto al tamaño del sustituyente R, se encuentra que, conforme el número de carbonos en R aumenta, el compuesto tiende a descomponerse fácilmente en condiciones ambientales de aire y humedad.

Los xantatos son ácidos relativamente fuertes, por lo que en medios neutros y básicos se encuentra en su forma iónica. 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 dixantógeno. Si se encuentran en medios ácidos producen disulfuro de carbono y el alcohol correspondiente (Full Public Report, 1995).

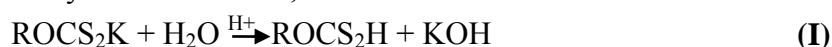
Existen diversas presentaciones comerciales de los xantatos, se pueden adquirir como polvo o *pellet*. La pureza del producto sólido varía del 60 al 90 %, los residuos contaminantes proceden de las sustancias que no reaccionaron durante la preparación del xantato, de su oxidación por el aire o dióxido 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 (hojas de seguridad incluidas en el Anexo I)

2.1.1 Reacciones de los xantatos relevantes al proceso de flotación

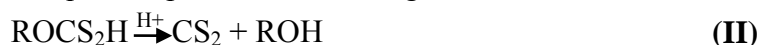
La descomposición de los xantatos ha sido considerablemente estudiada en gran variedad de ambientes, incluyendo medios ácidos (Bunton et al., 1974; Iwasaki y Cooke, 1958; Kékedy y Kovács, 1976; Millican et al., 1983), alcalinos y disoluciones de flotación (Dautzenberg et al., 1985). Se ha estudiado su descomposición fotoquímica y térmica y la descomposición de los xantatos adsorbidos sobre superficies minerales (Vreugdenhil et al., 1997).

Existen 6 reacciones que son pertinentes a los sistemas de flotación (Leja, 1982; Full Public Report, 1995):

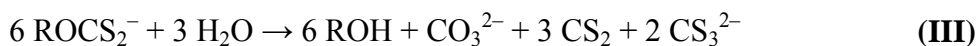
a. **Hidrólisis del ión xantato.** En disolución ácida, los xantatos se disocian formando cationes del metal alcalino y aniones xantato, este anión se hidroliza a ácido xántico.



b. **Descomposición del ácido xántico.** En disolución ácida se descompone a alcohol y disulfuro de carbono. El proceso queda representado de la siguiente forma:

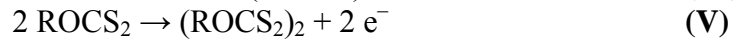


c. **Descomposición hidrolítica.** En medios alcalinos, el tritioarbonato se puede descomponerse en CS_2 y S_2^{2-} . Según la siguiente ecuación química:

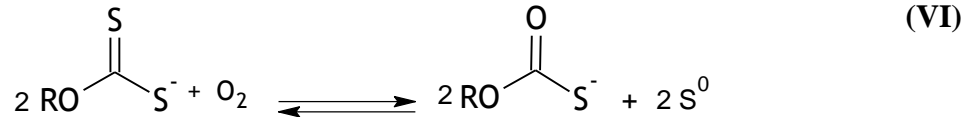


d. **Oxidación a dixantógeno.** El xantato se oxida a dixantógeno en presencia de agua, la extensión de esta reacción es muy pequeña y depende del pH. El equilibrio se alcanza

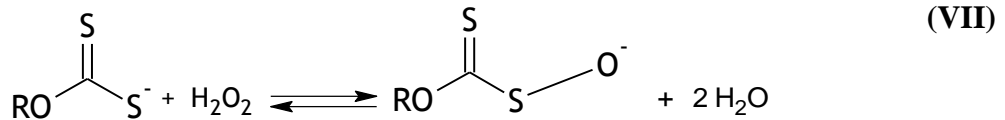
después de que se ha oxidado un 5-10% de xantato. Adicionalmente se ha considerado que es una reacción irreversible.



e. **Oxidación a monotiocarbonato.** El monotiocarbonato es un ión metaestable que se forma en medios heterogéneos en los que haya presentes minerales sulfurados como la galena y la pirita, oxígeno y xantato (Harris y Finkeltein, 1975).



f. **Oxidación a perxantato.** La formación de perxantato ocurre bajo condiciones específicas de pH y un nivel de oxidación fuerte como el que daría el H_2O_2 (Jones y Woodcock, 1978)



Para los propósitos de flotación las reacciones más importantes del xantato en disolución son las que se llevan a cabo en un intervalo de pH de 6-12. En las dos últimas décadas ha quedado demostrado que es primordial que ocurra una oxidación (ya sea por agentes oxidantes o por el oxígeno del medio) para que los xantatos (y la mayoría de los tiosurfactantes) puedan actuar como colectores en los sistemas sulfurados.

Complejos solubles metal-xantato. En los sistemas acuosos del proceso de flotación ocurre la formación de los complejos iónicos metal-xantatos (Leja, 1982), dichos complejos pueden ser de dos tipos dependiendo de la proporción estequiométrica en que se encuentren:

- Cuando $[\text{M}^{n+}] \gg [\text{X}^-]$, se forman complejos catiónicos del tipo $\text{M}(\text{X})_m^{(n-m)+}$, donde $m < n$.
- Cuando $[\text{M}^{n+}] \ll [\text{X}^-]$, se forman complejos aniónicos del tipo $\text{M}(\text{X})_m^{(m-n)-}$.

Ambos tipos de compuestos se forman cuando se excede el producto de solubilidad del MX_n .

Existen un gran número de especies derivadas del xantato que pueden estar presentes en proporciones relativas en la pulpa de flotación. Las proporciones relativas se

encuentran determinadas por las cinéticas de oxidación y las reacciones de formación de los complejos (Leja, 1982), y se encuentran gobernadas por los siguientes parámetros:

- El pH de la pulpa.
- El nivel de oxidación (oxígeno disuelto, las especies oxidantes y reductoras presentes en la pulpa).
- Los iones metálicos disponibles en el seno de la disolución, particularmente en la vecindad de las superficies de las partículas.
- La presencia de cualquier especie catalítica.

Por otra parte hay que tener en cuenta que en el proceso de flotación los xantatos son adsorbidos en la superficie de los minerales sulfurados debido a fuerzas químicas entre el grupo polar y la superficie (Figura 2), obteniéndose xantatos insolubles del metal fuertemente hidrofóbicos (Full Public Report, 1995). En el Cuadro C se resumen las principales interacciones que pueden producirse bajo las condiciones de operación de los circuitos sulfurados.

Cuadro C. Interacciones del ion xantato durante los procesos de flotación

En disolución	Insolubilización	Solubilización
	Adsorción física en precipitados	Desorción física de xantatos en los minerales por sustitución de $-\text{OH}$ y S_2^-
Reacción con iones metálicos	Adsorción química en sólidos y minerales con subsecuentes cambios a otras especies químicas.	Descomposición del dixantogenato por nucleófilos
	Reacción con precipitados (carbonatos de plata, sulfatos, tiosulfatos, hidróxidos, etc.).	Descomposición de xantiltiosulfato a pH 11
		Descomposición de los xantatos metálicos con ^-OH o S_2^-

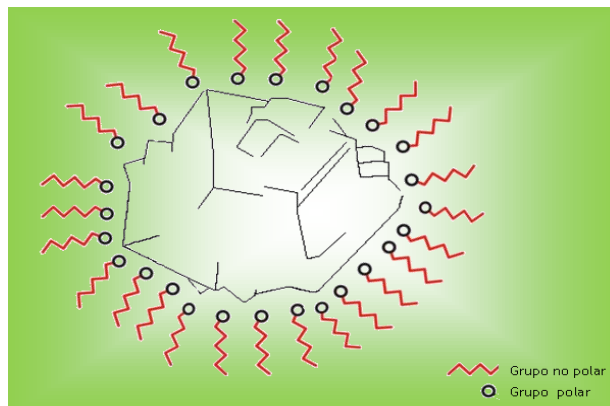


Figura 2. Interacciones xantato pulpa

La reacción del xantato con los productos de oxidación de la superficie de sulfuro a través de un proceso de intercambio iónico es la responsable de la flotación de los sulfuros (Leja, 1982), en este proceso hay que tener en cuenta que:

- El sulfuro no se une a los aniones del colector sin la acción previa del oxígeno.
- Los xantatos normalmente se usan en las pulpas débilmente alcalinas puesto que en medio ácido se descomponen y, a valores altos de pH, los iones hidroxilo desplazan a los iones xantato de la superficie de la partícula del mineral.
- Los agentes oxidantes favorecen la conversión de las sales de xantato en su correspondiente dixantógeno. La reacción en medio acuoso resulta en la separación del dixantógeno como un sólido o un aceite. Cuando esta oxidación tiene lugar sobre la superficie de un mineral, el dixantógeno permanece adsorbido en la superficie del sólido. El dixantógeno residual disuelto se descompone rápidamente de nuevo a xantato. Las sales de cobre actúan como agentes oxidantes para que tenga lugar esta reacción.
- Con hierro, el xantato puede formar el complejo xantato férrico, especie inestable, sólido, negro insoluble en agua. En medio ácido, el ión Fe^{3+} oxida el xantato a dixantógeno. En medio básico, la especie estable es hidróxido de hierro y, por tanto, no se produce la oxidación del xantato por el hierro.
- El xantato puede oxidarse a dixantógeno en disolución por el oxígeno. Aunque esta oxidación es termodinámicamente favorable, es cinéticamente muy lenta. Como resultado, se asume que no ocurre la formación de dixantógeno de esta forma en sistemas de flotación. Sin embargo, la oxidación electroquímica sobre una superficie sólida apropiada, como en el caso de la pirita, sí tiene lugar.
- El dixantógeno no es estable a valores de pH mayores de 10.5, ya que se reduce a xantato. Además, el dixantógeno se descompone en disolución acuosa en presencia de nucleófilos, siguiendo diversas rutas. En presencia de otros nucleófilos a pH 9.2, el dixantógeno disuelto se descompone mucho más rápido que sólo con OH^- , y otras reacciones tienen lugar. Con tiosulfato, se forma una mayor cantidad de xantato, junto con xantil tiosulfato y monotiocarbonato, pero no se forma perxantato. Con sulfito (en ausencia de oxígeno) o cianuros se forma xantato y monotiocarbonato, pero no perxantato. Con sulfito en presencia de oxígeno también se forma perxantato. Las suspensiones de dixantógeno reaccionan lentamente pero de manera similar al dixantógeno disuelto. Las temperaturas altas aumentan la velocidad de descomposición por los grupos OH^- (Leja, 1982).

- Finalmente, se ha comprobado que los aniones OH^- y S^{2-} provocan la desorción física de los xantatos adsorbidos sobre los minerales.

Las reacciones del xantato con la pirita durante los procesos de flotación se resumen en la figura 3, adaptada del esquema que publicó Hao en 2002.

Noskov y Vorotnikova (1976) llevaron a cabo estudios de degradación de xantato midiendo el pH, pero sin emplear un agente regulador. En este caso, el valor de pH variaba espontáneamente hasta estabilizarse en un valor aproximado de 8. Estos autores encontraron que la velocidad de degradación variaba mucho en función de la temperatura, siendo la degradación 10 veces más rápida al aumentar la temperatura a 40 °C.

Los estudios presentados por Trudgett (2005), sobre la cinética de degradación de distintos xantatos en presencia de oxígeno en función del pH, la luz y la temperatura ponen de manifiesto que la degradación de los xantatos a pH 4 tiene lugar en tan solo unos minutos, mientras que a pH un poco mayor de 2, éstos se degradan completamente en \approx 60s. Sin embargo, a pH 8 ninguno de los xantatos estudiados presenta más de un 1 % de degradación en 24 horas, o más de 5 % después de 50 horas a temperatura ambiente (22°C). En sus estudios demuestran que el xantato amílico es muy estable en disolución estándar tamponada por más de 600 horas. En este trabajo el autor también evidencia mayor degradación a medida que aumenta la temperatura y muestra que la luz ejerce un efecto despreciable en la degradación.

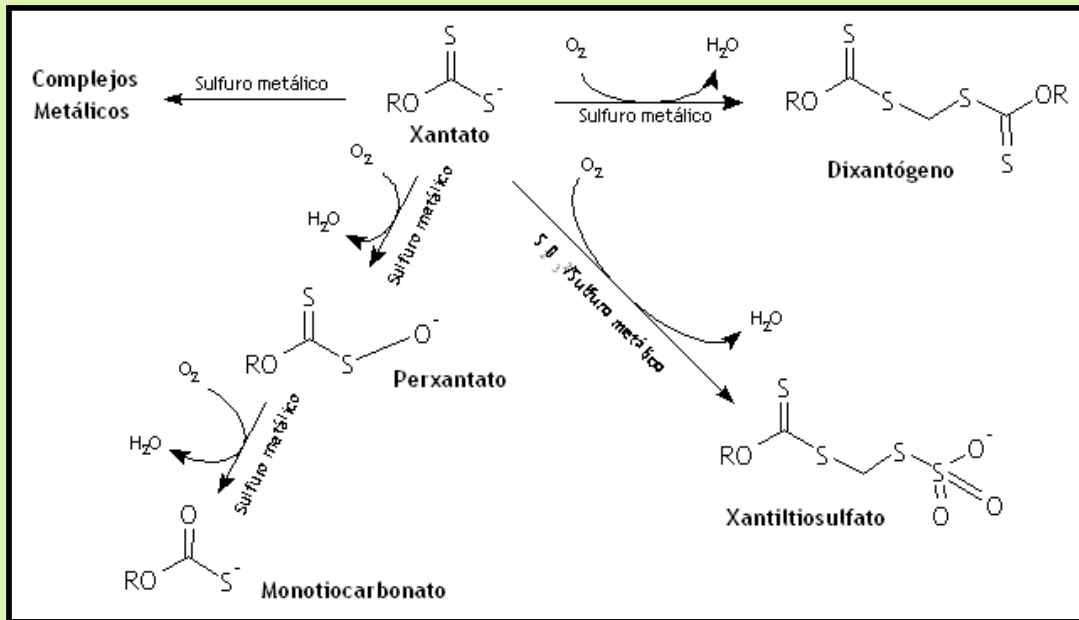


Figura 3. Reacciones del xantato durante el proceso de flotación

Domínguez (1997) efectuó estudios sobre la cinética de degradación de xantato amílico en agua de proceso, proveniente de una explotación minera, a dos valores de pH, 7 y 12, y obtuvo que la de degradación en ambos casos se puede aproximar a una cinética de primer orden, obteniendo tiempos de vida media para el xantato de 16.6 días a pH 7 y de 61.5 días a pH 12.

En conclusión, los factores que afectan a la degradación del xantato son, en primer lugar su concentración inicial, (la velocidad de descomposición se acelera a concentraciones más altas), el pH, (observándose descomposiciones lentas a partir de valores de pH mayores que 7), la temperatura, la edad de la disolución (a medida que transcurre el tiempo la velocidad de descomposición disminuye como consecuencia de la acumulación de productos) y la presencia de otras especies, como metales (cobre, hierro, plomo y zinc) que aceleran la descomposición (Full Public Report, 1995).

2.1.2 Métodos de análisis para xantatos

Existen diferentes métodos de análisis o cuantificación para xantatos, en esta sección se describirán brevemente los más sobresalientes.

- a. Métodos volumétricos.** Uno de los primeros métodos analíticos para la cuantificación de xantatos se basa en la titulación (ácido-base) 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. También se ha reportado un método de titulación con detección potenciométrica del punto final, en el que el xantato se hace reaccionar con acetato de cobre para formar un precipitado insoluble de xantato de cobre. También se han aprovechado las propiedades óxido-reductoras del xantato para realizar titulaciones redox (Luukkanen et al., 2003), como el uso de yodo para producir el dixantógeno correspondiente. Estos métodos pueden ser útiles para la determinación de altas concentraciones de xantatos en medios bien definidos.
- b. Métodos cromatográficos.** Se ha reportado un método de cromatografía en capa fina con celulosa en el que se utiliza una técnica videodensitométrica con un límite de detección de 1.38 ppm para xantato etílico de potasio (Huynh y Leipzig-Pagani, 1996). Hasty (1976, 1977) desarrolló los primeros métodos para el análisis de xantatos con un sistema de HPLC, utilizando como detector un espectrómetro de UV. Posteriormente, la cromatografía de fase reversa con una mezcla metanol-agua como fase móvil fue reportada, con un límite de detección para complejos metálicos de xantatos de 3.75 ppm (Zhou et al., 1989). Para efectuar 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. 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 a nivel industrial y para trabajo de rutina.
- c. Métodos electroquímicos.** Se han desarrollado diversos métodos electroquímicos para el análisis de xantatos, la gran mayoría basados en el empleo de un electrodo de mercurio como electrodo indicador, empleando diversas técnicas voltamperométricas (normal de pulsos, diferencial de pulsos, redisolución catódica). Existen otras opciones electroquímicas que no se basan en el uso de un electrodo de mercurio y emplean un electrodo de ion selectivo para xantatos (Cabrera et al., 2001; Chan et al., 1988) constituido de una membrana de PVC, el cual exhibe una respuesta nernstiana en un intervalo de concentraciones de 11.36 a 8000 ppm.
- d. Electroforesis capilar.** La electroforesis capilar ha sido utilizada en el análisis de xantatos en muestras acuosas de una mina de estaño. En este estudio, se reporta que la técnica presenta una buena precisión, con un porcentaje de desviación estándar relativa (DER) entre 1.1 a 5.3 % y que no se requiere de una preparación especial de la muestra (Hissner et al., 1999).

- e. Espectroscopía UV.** Es un método muy simple y sensible para cuantificar xantatos, el límite de detección es de 0.16 mg/kg. 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. No obstante, es el método más empleado para el análisis de los xantatos, debido a su extremada sencillez y sensibilidad adecuada. Los problemas de selectividad pueden resolverse en parte variando las condiciones de la muestra de modo que puedan ir eliminándose sustancias interferentes. Fontenele et al. (2007) proponen un método de detección UV acoplado a un sistema de análisis por inyección en flujo en medio básico y filtración acoplada empleando una membrana de diálisis, con el fin de conseguir un método completamente automatizado.
- f. Técnicas espectroscópicas para el análisis de xantatos sobre superficies de minerales.** Se han dedicado esfuerzos al análisis de los xantatos que quedan retenidos en los minerales que se separan tras los procesos de flotación. Para realizar dichos estudios se han utilizado técnicas como la espectroscopía de infrarrojo de reflectancia atenuada con transformada de Fourier (ATR-FTIR) (Fredriksson y Holmgren, 2007), espectroscopía de infrarrojo de espacio de cabeza (Vreugdenhil et al., 1997; Lascelles y Finch, 2005) espectroscopía Raman (Vermaak et al., 2005), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (Souto et al., 1997) y técnicas espectroelectroquímicas (Hope et al., 2007). Estas técnicas proporcionan solamente información cualitativa, no cuantitativa.

2.2 Metilisobutilcarbinol (MIBC)

El metilisobutilcarbinol (MIBC) es un alcohol alifático primario de cadena ramificada $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)$, cuya estructura se muestra a continuación:



Es un líquido incoloro y con un punto de inflamación de 54 °C. Su solubilidad en agua es de 16,4 g/L a 20 °C. Posee la reactividad típica de los alcoholes, que se caracteriza por su gran variedad; una de las reacciones más importantes es la que tiene lugar con los ácidos, en la que se forman ésteres.

Se emplea principalmente como disolvente para reacciones orgánicas y como agente espumante en procesos de flotación debido a su carácter anfifílico, al poseer un grupo polar y una cadena alifática relativamente larga, que favorece la formación de burbujas y de espuma.

2.2.1 Métodos para la cuantificación para MIBC

No hay métodos ni técnicas estandarizadas para el análisis de MIBC en suelos o sistemas acuosos. Sin embargo, se encuentran reportadas las siguientes técnicas para su determinación:

- a. Colorimetría.** Gélinas y Finch (2005 y 2007) proponen un método colorimétrico basado en la extracción previa del MIBC con cloroformo y posterior transferencia a medio ácido, donde se lleva a cabo la reacción de derivatización del MIBC con salicilaldehído para proporcionar un compuesto coloreado que es medido por colorimetría a una longitud de onda de aproximadamente 520 nm. El límite de detección del método es de 0.05 mg/L.
- b. Cromatografía de gases.** Se ha reportado un método que requiere el empleo de un tubo adsorbente de carbón por el que se hace pasar la muestra a analizar (1-10L) para la preconcentración del MIBC. Posteriormente, el MIBC retenido es analizado por cromatografía de gases acoplada a un detector FID. El límite de detección es de 0.01 mg por Litro (NIOSH Manual of Analytical Methods, 1994). Por otro lado, Silva et al., (2008) proponen un método basado en la detección con fibra óptica tras la separación con cromatografía de gases, resultando un método mucho más económico con características analíticas similares al anterior.

3 Impacto ambiental de los agentes de flotación

3.1 Toxicidad e impacto ambiental de xantatos

Estudios detallados realizados en operaciones mineras han llegado a la conclusión de que la descarga al medio ambiente de xantatos no parece presentar problemas ecológicos (Trudgett, 2005). Una gran proporción de los reactivos nunca alcanza el destino final, ya que la biodegradación aparece como el método más común para su eliminación. A niveles por debajo de 20-25 mg/L los xantatos son biodegradables. Bajo condiciones ambientales normales, la vida media de los xantatos es de aproximadamente 4 días. Sin embargo, como sales solubles, forman complejos lipofílicos en presencia de cationes di- o trivalentes a través de enlaces donde están implicados sus átomos de azufre (Jasim y Tjalve, 1986; Borg et al., 1988; Gottofrey et al., 1988). Algunos investigadores han propuesto que

esta complejación puede extender su vida media, además de optimizar la transferencia de un metal dado desde la disolución a través de las agallas de los peces (Boening, 1998). La bioacumulación (lipofilia) de estos compuestos parece ser un factor determinante en la capacidad de penetrar las membranas de las agallas de los peces. Los xantatos son de toxicidad menor en mamíferos, pero han demostrado causar un grado significativo de envenenamiento en peces y otras especies acuáticas. Con el actual estado de las investigaciones, parece que su toxicidad se debe en mayor medida a su contribución en el aumento de ingesta de metales pesados por parte de los organismos acuáticos.

Xu y su grupo de investigación sugieren que “*los alquilxantatos pueden clasificarse como microcontaminantes dañinos para sistemas acuáticos en concentraciones superiores a 2 mg/L (1×10^{-5} M)*”, (Xu et al., 1988). La toxicidad de los xantatos sobre plantas acuáticas se ha investigado empleando *Lemna minor* (lenteja de agua). La incorporación de xantato en las plantas acuáticas depende ampliamente de la longitud de las raíces y puede incorporarse en concentraciones significativas en el tejido de la planta; estas concentraciones parecen ser las causantes de efectos tóxicos subsiguientes. El isopropilxantato de sodio, que es altamente tóxico para la lenteja de agua, causa el 100 % de mortalidad cuando la planta es expuesta a niveles superiores a 5 mg/L durante 3 días. El etilxantato de sodio, el isobutilxantato de sodio y el isopropilxantato de potasio afectan significativamente a la producción de raíces y hojas en la lenteja de agua. Cuando muestras de lenteja de agua fueron expuestas a estos alquilxantatos, el desarrollo de las hojas se redujo en un 31% a 39% a la concentración de 10 mg/L de xantato, y en un 76 % a 79 % a 20 mg/L de xantato (Xu et al., 1988).

Asimismo, se ha observado una reducción significativa en el contenido de clorofila de poblaciones de fitoplancton sometidas a concentraciones entre 2 y 10 mg/L (Xu et al., 1988).

En 1976, el grupo de Webb llevo a cabo estudios de toxicidad a corto plazo sobre truchas (*Salmo gairdneri*), estos estudios obtuvieron valores de LC_{50} de entre 0.5 y 2 mg/L –durante un período de 28 días – para etil-, isopropil- y amilxantatos. Por otro lado, empleando xantatos de grado técnico, Fuerstenau y sus colaboradores (1974) registraron valores de LC_{50} en truchas – para tiempos de exposición de 96 horas a 12°C, comprendidos entre 14 y 20 mg/L para etil e isopropilxantatos y de 70 a 80 mg/L para amilxantato a la misma temperatura. Los niveles tóxicos molares son aproximadamente los mismos para todos los xantatos. Observaron también que la toxicidad aumentaba con la temperatura (LC_{50-96} entre 1.5 y 1.8 mg/L a 20 °C). Los valores más bajos obtenidos por el grupo de

Webb pueden deberse a la toxicidad crónica o al hecho de que los estudios en flujo provocan mayores efectos que los realizados en estático. En el Cuadro D. se recogen los valores de toxicidad de diferentes xantatos encontrados para diversas especies acuáticas.

Cuadro D. Toxicidad del xantato amílico de potasio para algunas especies acuáticas (Webb et al., 1976)

Especie	Dosis letal, mg/L	Tiempo de exposición
Trucha	DL ₁₀₀ 1	28 días
Salmón	DL ₅₀ 11	4 días
Daphnia	DL ₅₀ 0.1-1	96 horas
Alga (Monoraphidiumgriffithii)	DL ₅₀ 0.1	72 horas
Thiobacillus ferrooxidans	DL ₂₅ 250	--

Como se ha comentado, los xantatos presentan baja toxicidad aguda y oral en mamíferos. El xantato amílico de potasio (XAP) causa dolor extensivo y leve daño corneal en el ojo y puede quemar la piel si el contacto es prolongado. En estudios de toxicidad crónica llevados a cabo por Fronk en 1982, este xantato y su aerosol acuoso fueron aplicados a perros, conejos, ratas y ratones. No se observaron efectos adversos en los tres últimos a un nivel de concentración de 23 mg/m³, pero sí se observaron daños en el hígado de los perros expuestos a este nivel de concentración. No se determinó el nivel a partir del cual no se producían efectos. Sin embargo, la *Guía de Higiene del Aire Industrial (Airborne Industrial Hygiene Guide (IHG))* recomienda niveles de 1 mg/m³. Hasta donde se sabe, no se han publicado estudios carcinogénicos o mutagénicos en humanos (Trudgett, 2005).

3.2 Biodegradación de xantatos

Además de la degradación química que sufren los xantatos en las distintas condiciones ambientales, estos compuestos experimentan también procesos de degradación biológica por parte de bacterias presentes en el ambiente. En el Departamento de Metalurgia del Instituto Indio de Ciencia, Natarajan y colaboradores han realizado estudios de biodegradación de etil xantato y otros agentes colectores de procesos de flotación empleando *Bacillus polymyxa*, una bacteria heterotrófica presente en suelos, y que se encuentra asociada a muchos depósitos minerales (Deo y Natarajan, 1998; Chockalingam et al., 2003). En esos estudios ponen de manifiesto la capacidad de estas bacterias de emplear el xantato como fuente de carbono durante su crecimiento. De esta manera, en condiciones de laboratorio, las bacterias son capaces de degradar 150 mg/L de etilxantato en 5 horas. Durante este proceso se generan diversos productos metabólicos, entre ellos ácidos

orgánicos que provocan una disminución del pH del medio, hecho que favorece aún más la eliminación del xantato del medio. Estos autores han evidenciado la formación de CS₂, carbohidratos y ácidos grasos durante la biodegradación de xantato por parte de este tipo de bacterias y proponen el mecanismo de biodegradación mostrado en la Figura 4.

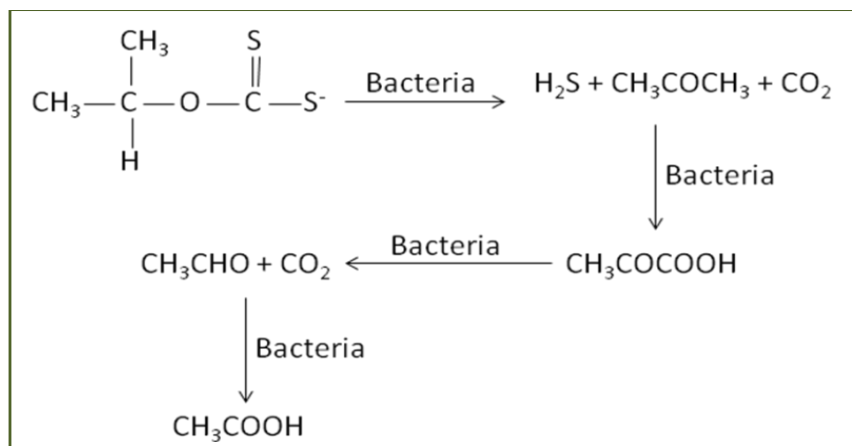


Figura 4. Reacciones del xantato durante el proceso de flotación

El CH₃COOH liberado puede entrar directamente en el ciclo del ácido tricarbónico (ATC) y satisfacer los requerimientos de carbono. El H₂S formado puede oxidarse aún más a sulfito y sulfato.

Estas bacterias también son capaces de remover el xantato adsorbido en la superficie de la pirita, lo que podría servir para obtener un concentrado de sulfuros limpio de xantatos para posteriores aplicaciones (Deo y Natarajan, 1998).

3.3 Impacto ambiental y toxicidad del MIBC

Existen pocos estudios sobre la toxicidad del MIBC ya que es una especie poco tóxica. En su página web (<http://www.cdc.gov/NIOSH/IDLH/108112.html>) el Centro de Control y Prevención de Enfermedades del Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos de América recopila datos de toxicidad del MIBC, que se resumen en el cuadro E.

Cuadro E. Datos de concentración letal del MIBC en mamíferos.

Especie	Referencia	Dosis letal, mg/L	Tiempo de exposición
Rata	Browning, 1965	LC ₈₃ : 2000	8 h
Rata	Carpenter et. al., 1949	LC ₅₀ : 2000	4 h
Ratón	McOmie y Anderson, 1949	LC ₆₀ : 4600	10 h

La OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) ha establecido los siguientes niveles de toxicidad para especies acuáticas, (cuadro F).

Cuadro F. Datos de concentración letal del MIBC en especies acuáticas.

Especie	Método	Dosis letal, mg/L
<i>Pimephales promelas (Fathead minnow)</i>	OCDE 203	LC ₅₀ : > 100
<i>Bacterias</i>	OCDE 209	CE ₅₀ : > 100

Gingell et. al., (2003) han estudiado el metabolismo del MIBC en ratas y han llegado a la conclusión de que es muy improbable que el MIBC cause algún tipo de toxicidad subcrónica, reproductiva, de desarrollo o de comportamiento en mamíferos.

Precauciones en su uso industrial. El producto puede causar irritación en los ojos, piel y vías respiratorias, por lo que es aconsejable el uso de guantes de caucho y gafas de seguridad. No es necesario el empleo de protección respiratoria si hay suficiente ventilación. La inhalación de sus vapores y/o ingesta accidental puede provocar dolor de cabeza, estado de embriaguez y pérdida de conocimiento. Es un producto inflamable, por lo que debe mantenerse lejos de cualquier fuente de ignición. Ver hoja de seguridad en Anexo I

No se han encontrado estudios sistemáticos de degradación química del MIBC, aunque en las hojas de seguridad del producto comercial se especifica que no produce ningún producto de degradación tóxico (Celanese Chemicals, 2003). El MIBC tampoco es un producto que presente una toxicidad importante.

El MIBC tiene un valor de biodegradación de 85 %, establecido por el método OCDE 301 F (Celanese Chemicals, 2003), que se corresponde con la prueba ISO 9408 y la de US-EPA 835,3110, lo que quiere decir que es fácilmente biodegradable, ya que el 85 % del producto utilizado en el ensayo (a un nivel de concentración de 100 mg/L) es eliminado en 28 días en las condiciones más desfavorables (temperatura ambiente, condiciones estáticas y microorganismos en aguas superficiales y de suelos no renovados y no adaptados previamente a la sustancia. La tasa de evaporación reportada es de 0.26, muy cercana a la del agua (0.36), e inferior a la de los glicoles (0.47) que se consideran de tasa de evaporación baja (<http://www.construsur.com.ar/Article147.html>).

Capítulo II

Parte experimental

1 Reactivos, disolventes, materiales y equipos

4.1 Reactivos y disolventes

Metilisobutilcarbinol (MIBC), grado industrial

Xantato amílico de potasio, 97 % (Industria Química de México)

Xantato amílico de potasio, grado industrial

Carbonato de sodio, 99.5 % (Reasol)

Hidróxido de sodio, 98.6 % (J.T. Baker)

Cloruro de sodio, 99 % (J.T. Baker)

Persulfato de amonio, 98 % (Sigma Aldrich)

Sulfato de magnesio, 100 % (J.T. Baker)

Sulfato ferroso, 100 % (J.T. Baker)

Ácido sulfúrico, 98.5 % (J.T. Baker)

Ácido clorhídrico, 36.9 % (J.T. Baker)

Ácido acético, (J.T. Baker)

Peróxido de hidrógeno al 30 % (Droguería Cosmopolita)

Amoniaco al 26 % (Droguería Cosmopolita)

Yoduro de potasio, 100 % (J.T. Baker)

Yodato de potasio (J.T. Baker)

Salicilaldehído, 98 % (Sigma Aldrich)

Cloroformo, grado HPLC (J.T. Baker)

Isooctano, grado HPLC (Burdick y Jackson)

Alcohol etílico, 99.6 % (Fermont)

Acetona, 99.56 % (J.T. Baker)

Éter isopropílico, 99 % (J.T. Baker)

Dietil éter, grado HPLC (J.T. Baker)

Agua Tipo I (libre de contaminantes disueltos o iónicos coloidales y orgánicos.)

4.2 Materiales

Micro pipetas Eppendorf (10-100 μ L y 100-1000 μ L) calibradas

Jeringas de 5 mL

Swinnex-25

Filtros de nitrocelulosa de 45 nm y 2 cm de diámetro

Papel filtro

Papel adsorbente

Embudos de extracción de 60 y 250 mL (Pyrex)

Buretas de 10 mL

Matraz erlenmeyer de 50 mL

Matraces aforados 25, 50 y 100 mL

Celdas de cuarzo para espectrofotómetro

Termómetro

Pizeta

Viales de vidrio con tapa de 20 mL

Espátula

Parrilla

Pipetas volumétricas de 10 y 20 mL

4.3 Instrumentos y aparatos

Balanza semi-micro analítica Sartorius modelo R200D

Balanza analítica Sartorius modelo 1416MP8

Sistema de agua ultra pura NANOpure modelo D4741

Baño de ultrasonido marca Branson modelo 3510

Potenciómetro Beckman 720 (Electrodos combinados platino y plata)

Espectrofotómetro FT-IR Nicolet, Impact 410

Espectrofotómetro UV-Vis Varian, Cary 3E

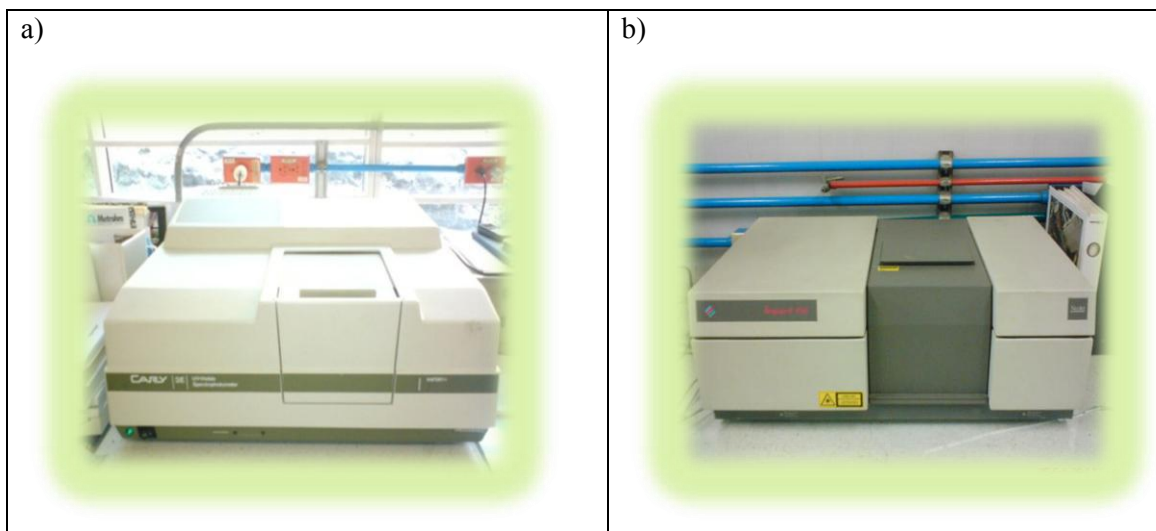


FIGURA. 5 Espectrofotómetros: a) Espectrofotómetro ultravioleta visible y b) Espectrofotómetro FT-IR

2 Síntesis y caracterización espectroscópica del XAP y sus derivados

5.1 Síntesis y purificación de XAP y sus derivados

- a. **Xantato amílico de potasio.** Se pesaron aproximadamente 10 g de xantato amílico de potasio y se disolvieron en 100 mL de acetona, calentando suavemente en parrilla calefactora para favorecer la disolución. Una vez disuelto, se efectuó una filtración rápida en caliente, se precipitó el xantato amílico de potasio con 100 mL de éter isopropílico, se filtró a vacío y se lavó 3 veces con 15 mL de cloroformo.

Determinación de la pureza. Se pesó 300 mg de xantato amílico de potasio y se colocó en un matraz erlenmeyer de 250 mL. Se agregaron 100 mL de agua destilada y se valoraron con agitación constante con la disolución de yoduro (yodo-yodurado) 0.1 N, previamente normalizada, empleando un electrodo de platino como electrodo de trabajo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia para la determinación potenciométrica del punto de equivalencia. Esto se hizo por triplicado.

- b. **Perxantato amílico de potasio.** Se pesó 0.1 g de xantato amílico de potasio y se colocaron en un matraz erlenmeyer; se añadió 0.1 g de Na_2CO_3 y $5 \times 10^{-3} \text{M}$ de peróxido de hidrógeno se aforó a 100 mL y dejó reaccionar toda la noche. Posteriormente se acidificó hasta $\text{pH}=2.5$ con HCl, para descomponer el xantato residual. Se extrajo el compuesto con dos porciones de 100 mL de isooctano. Tras juntar ambos extractos, se filtró y se secó sobre $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se filtró nuevamente y se colectó en un matraz erlenmeyer. A continuación se burbujeó amoníaco a través

del filtrado, hasta que se consiguió un precipitado blanco que se separó por filtración. Para lograr una mayor purificación se redisolvió el precipitado en agua y se filtró (Jones y Woodcock, 1978 y 1979).

- c. **Dixantógeno diamílico de potasio.** Se pesaron 3 g de xantato amílico de potasio y se disolvieron en 50 mL de agua. Se preparó una disolución acuosa equimolar (~ 0.3 M) de persulfato de amonio y se añadió lentamente a la disolución de xantato; el producto aceitoso se extrajo con éter-dietílico y el extracto se secó sobre $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hasta la evaporación del disolvente. A continuación se disolvió el producto en un volumen pequeño de etanol caliente, se filtró y se añadió gota a gota sobre agua destilada en agitación. El aceite resultante se extrajo de nuevo con dietiléter y se evaporó el disolvente a vacío (Jones y Woodcock, 1986).
- d. **Xantil tiosulfato.** Se prepararon 25 mL de una disolución acuosa que contenía 32 mg/L de xantato amílico de potasio y 50 mg/L de tiosulfato, se puso en agitación y se le agregaron lentamente 6 mL de una disolución de 2×10^{-3} M de yodo, al término de la adición de yodo se dejó en agitación por 5 minutos más. Posteriormente, esta disolución se extrajo con tres porciones de cloroformo para eliminar el exceso de yodo y el dixantógeno formados durante la adición del yodo, se recuperó la parte acuosa y se filtró a gravedad para eliminar la suspensión de cloroformo (Jones y Woodcock, 1983a).
- e. **Xantato férrico.** En un vaso de precipitados de 10 mL se colocó xantato amílico de potasio y sulfato ferroso en forma estequiometrica y se añadieron aproximadamente 3 mL de agua. Inmediatamente se formó el compuesto (sólido viscoso negro que se degrada en contacto con el aire) (Dubsky, 1914).

5.2 Caracterización por espectrofotometría UV

Para la obtención de los espectros de absorción ultravioleta se empleó un Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 3E, en todo los casos se utilizó una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

- **Xantato amílico de potasio.** Se preparó una disolución acuosa de 4 mg/L de xantato amílico de potasio y se colocó en la celda de cuarzo para obtener el espectro de absorción de 200 a 350 nm.
- **Perxantato amílico de potasio.** Se prepararon dos disoluciones acuosas de perxantato, de 4 mg/L, una a pH 2 y otra a pH 11 (el ajuste de pH se hizo por adición de HCl y NaOH diluidos, respectivamente), y se obtuvieron los espectros de absorción de 200 a 400 nm.

- **Dixantógeno diamílico de potasio.** Se preparó una disolución de 0.02 g de dixantógeno diamílico de potasio en 5 mL de etanol puro; 20 μ L de esta disolución se agregaron a 25 mL de una disolución acuosa libre de aire pH 7 (HCl y NaOH para ajustar pH). Se realizó rápidamente un barrido en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 400 nm, para comparar el espectro de absorbancias con lo reportado en la literatura. Posteriormente se preparó una disolución de 2 mg/L de dixantógeno diamílico de potasio en isooctano y se realizó un barrido en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 400 nm.
- **Xantiltiosulfato.** Se preparó una disolución acuosa aproximadamente de 10 mg/L de xantiltiosulfato, y se obtuvo el espectro de absorción de 200 a 400 nm.
- **Xantato férrico.** Se preparó una disolución en isooctano de aproximadamente 10 mg/L, de xantato férrico y se obtuvo el espectro de absorción de 200 a 400 nm.

5.3 Caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para la obtención de los espectros de infrarrojo se empleó un Espectrofotómetro Infrarrojo Nicolet, Impact 410, con celda de ATR. Las muestras se prepararon de la siguiente forma:

- **Xantato amílico de potasio y perxantato amílico de potasio.** Se molieron aproximadamente 2 g de analito en el mortero de ágata hasta que se obtuvo un polvo fino, el cual se depositó sobre la celda de ATR de manera uniforme formando una capa delgada sin dejar espacios libres.
- **Xantiltiosulfato, dixantógeno diamílico de potasio y xantato férrico.** Se colocaron poco a poco pequeños volúmenes de la disolución con el analito en la celda de ATR y con ayuda de una corriente de nitrógeno se eliminó el disolvente para formar una película uniforme sobre la superficie del cristal de la celda.

6. Desarrollo y validación de los métodos analíticos para la determinación del xantato amílico y sus derivados

Teniendo en consideración lo encontrado tanto en la literatura como en el curso de la investigación se desarrollaron y validaron 4 métodos analíticos utilizando espectrofotometría de UV.

- Determinación de XAP
- Determinación de perxanto amílico de potasio
- Determinación de dixantógeno diamílico de potasio
- Determinación conjunta de xantato y sus derivados

6.1 Determinación individual de xantato amílico de potasio, perxantato amílico de potasio y dixantógeno diamílico de potasio en agua empleando el método UV

Se siguió la siguiente metodología para el desarrollo y validación de los métodos individuales de determinación del xantato, perxantato y dixantógeno amílico de potasio.

- Especificidad del método.** Se prepararon de manera independiente 10 niveles de concentraciones diferentes de xantato, perxantato y dixantógeno, en un intervalo de 0.08 a 70 mg/L en agua destilada, para obtener una curva de calibración. Se midieron dos concentraciones intermedias para obtener los espectros en un intervalo de 200 a 350 nm. Una vez elaborados los espectros se obtuvieron las longitudes de onda de máxima absorción en el espectro, para cada uno de los compuestos.
- Linealidad y sensibilidad del método.** Se leyeron las curvas de absorbancia a los máximos de absorción, se midió un blanco de agua de proceso (el agua de proceso es agua que se recircula dentro de la columna de flotación piloto en el consorcio minero y esta se utilizó como blanco porque contiene toda la composición del proceso menos los compuestos que se están analizando), se construyó la curva de calibración y se ajustó a una recta (ésta debe tener un $r^2 \geq 0.997$ para considerarse lineal, y obtener la ecuación de regresión respectiva). El valor de la pendiente es la sensibilidad del método.
- Límites de detección y de cuantificación.** Se prepararon 10 blancos adicionados con la concentración más baja leída en el intervalo lineal, se analizaron y se calcularon los límites de detección (LDD) y de cuantificación (LDC) con base en las siguientes ecuaciones:

$$LDD = \frac{(t * s)}{m} \quad (a)$$

$$LDC = \frac{(10 * s)}{m} \quad (b)$$

Donde

s es la desviación estándar de la medición instrumental del analito en agua Tipo I.

t es el valor de t de Student que corresponde a n-1 grados de libertad, una cola, a 99 % de confianza. Ejemplo: para n= 7, t= 3,143.

d. Veracidad del método.

Para la *exactitud* se preparó una curva de calibración con un valor bajo, uno medio y otro alto (0.25, 1.0 y 1.5 mg/L respectivamente), en agua de proceso. Además de tres muestras adicionadas con una concentración de analito de 0.75 mg/L. Se midió la cantidad de xantato y de sus productos de degradación.

Se calculó la *exactitud* del método como recobro o recuperación

Se calculó la *precisión* del método como desviación estándar relativa, se evaluó la repetibilidad.

Con las siguientes ecuaciones:

$$DSR = \% CV = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \times 100 \quad (c)$$

DSR: desviación estándar relativa o porcentaje del coeficiente de variación. Se calcula cuando son tres réplicas o más.

s: Desviación estándar

\bar{x} : Concentración promedio

$$\% \text{ Recobro} = \left(\frac{\text{Concentración}_{\text{obtenida}}}{\text{Valoradicionado}} \right) \times 100 \quad (d)$$

Con la ayuda de una curva de calibración se introdujeron 10 muestras adicionadas con estándar de los compuestos y se calculó la exactitud, la precisión y el coeficiente de variación.

6.2 Validación de los métodos analíticos para la determinación del xantato, perxantato y dixantógeno de forma conjunta por adiciones patrón

En este apartado se describe la manera en la cual se llevó a cabo la evaluación del método por adiciones patrón para la cuantificación de xantato, perxantato y dixantógeno de forma conjunta.

- a. Especificidad del método.** Se preparó una matriz idéntica a la empleada en el proceso de flotación de la empresa (incluido el xantato), la cual se filtró por medio

de filtros de nitrocelulosa. Se prepararon 2 curvas de adiciones estándar con la matriz o muestra problema más seis muestras adicionadas y un blanco. A las muestras se les adicionaron las siguientes concentraciones en mg/L. 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25, 1.50. de xantato. Se leyeron a 300 nm para xantato amílico de potasio, y se construyó la curva de adiciones patrón.

- b. Linealidad y sensibilidad del método.** Se prepararon 3 curvas de adiciones estándar con un valor bajo, uno medio y otro alto (0.25, 1.0 y 1.5 mg/L) en agua de proceso. Se analizaron restando el blanco (agua destilada) y se construyeron las curvas de adiciones estándar, absorbancias contra concentración, y se obtuvieron los coeficientes de correlación lineal al cuadrado para un intervalo de concentración.
- c. Límites de detección y de cuantificación.** Se prepararon blancos adicionados con una concentración baja de la curva de adiciones estándar, se analizaron y se calcularon LDD y LDC con las ecuaciones (a y b).
- d. Veracidad del método.** Para la precisión y exactitud se prepararon 3 muestras adicionadas, para tener una concentración aproximada de 0.75 mg/L de xantato, y se mide la cantidad de xantato y su derivados, por adiciones patrón. Se calcula la precisión (como la desviación estándar relativa) y la exactitud (como el recobro o recuperación en base a las ecuaciones (c y d))

6.3 Desarrollo y validación del método de determinación del metilisobutilcarbinol por colorimetría

El desarrollo del método analítico de MIBC es importante ya que el consorcio minero necesita un método sencillo de identificación y de cuantificación, la validación del análisis de MIBC por colorimetría se evaluó para tener seguridad y confianza en los resultados.

Se preparó el espectrofotómetro como lo indica el manual del fabricante; en este caso, se encendió con 1 hora de anticipación para evitar variaciones en la intensidad de la lámpara. Se prepararon 5 disoluciones de 10 ml en 10 niveles de concentraciones diferentes de MIBC en una mezcla ácido sulfúrico/agua (3:1), en un intervalo de 5 a 40 mg/L a partir de una disolución madre de 100 mg/L en agua destilada, se colocaron en viales de vidrio de 20 mL con tapa y se sometieron a reacción de derivatización del MIBC.

- Se agregó 0.1 mL de una disolución de salicilaldehído al 5 % disuelto en ácido acético/agua (1:1)

- Se agito y colocó la muestra en un baño de agua caliente (casi a ebullición).
- La reacción se detuvo a los 20 minutos de iniciada colocando las muestras en un baño de hielo/agua hasta la medición en el UV-VIS (el tiempo antes de medir no debe ser mayor a 20 minutos).

Para el análisis UV-visible se dejó que los estándares de calibración y las muestras alcanzaran la temperatura ambiente y se barrió espectrofotométricamente entre 500 y 560 nm; se evaluó la longitud de onda de máxima absorbancia en el espectrofotómetro y se determinó el valor de absorbancia derivado del MIBC (que debe encontrarse muy próximo a 535 nm). El blanco es agua, la cual debe someterse al mismo procedimiento que las muestras. Las disoluciones se leyeron en el máximo encontrado.

Se validaron los siguientes parámetros:

- Especificidad del método.** Se prepararon 4 niveles de concentraciones diferentes de MIBC, en un intervalo de 0.1 a 40 mg/L en agua destilada, para obtener una curva de calibración. Se midieron dos concentraciones intermedias para obtener los espectros en un intervalo de 500 a 560 nm. Una vez elaborados los espectros se obtuvieron las longitudes de onda de máxima de absorción en el espectro.
- Linealidad y sensibilidad del método.** Se trazó la curva de calibración de Absorbancia en función de la concentración y se ajustó a una recta con un coeficiente de correlación (r^2) igual o superior a 0.997.
- Límites de detección y de cuantificación.** Se midió el valor de absorbancia a la longitud de onda del máximo para 10 disoluciones de muy baja concentración del analito, para establecer el límite de detección y de cuantificación. Se prepararon de 7 a 10 blancos adicionados los cuales también se sometieron a la reacción de derivatización del MIBC para la generación de color, los límites de detección y de cuantificación se establecieron con las ecuaciones (a y b).
- Veracidad del método.** Para establecer la veracidad del método se determinó la precisión y la exactitud del método. Se prepararon 3 muestras adicionadas con MIBC, se les realizó la reacción de generación de color, para tener una concentración aproximada de 5 mg/L de MIBC, y se midió la cantidad de MIBC. Se calcula la precisión como desviación estándar relativa y la exactitud como recobro con las ecuaciones (c y d).

7. Aplicación de la metodología a muestras

7.1 Toma de muestras

La toma de muestras se realizó en el consorcio minero en diferentes fechas, cada una identificada como un lote, los muestreos 2 a 5 los realizó personal del consorcio minero. Las muestras se tomaron de la flotación en columna (columna piloto), los puntos de muestreo están ubicados, uno a la entrada y dos a la salida de la columna como se indica en la figura 6. Se tomaron las muestras de los tres puntos al mismo tiempo en envases de polietileno perfectamente limpios de 1 L de capacidad, las muestras pasaron a filtración y se etiquetaron de acuerdo a cada punto de muestreo.

La preservación de las muestras se realizó sellando perfectamente los recipientes donde estaban contenidas (muestras sólidas y líquidas) se colocaron dentro de una hielera junto con bolsas de hielo para mantener la temperatura menor que 4 °C durante su traslado hasta su recepción en el laboratorio, el cuadro G. Maneja una relación de las muestras recibidas y analizadas en el laboratorio.

Cuadro. G. Relación de muestras clasificadas por lotes

NO. LOTE	FECHA	MUESTRAS SOLIDAS	MUESTRAS LIQUIDAS
LOTE 1	23/06/2008	Alimentación a columna	Alimentación a columna
		Concentrado de flotación	Concentrado de flotación
		Colas de flotación	Colas de flotación
LOTE 2	23/06/2008	Alimentación a columna	Alimentación a columna
		Concentrado de flotación	Concentrado de flotación
		Colas de flotación	Colas de flotación
			Agua de proceso
LOTE 3	25/07/2008	Alimentación a columna	Alimentación a columna
		Concentrado de flotación	Concentrado de flotación
		Colas de flotación	Colas de flotación
			Agua de proceso
LOTE 4	27/08/2008	Alimentación a columna	Alimentación a columna
		Concentrado de flotación	Concentrado de flotación
		Colas de flotación	Colas de flotación
			Agua de proceso
LOTE 5	29/09/2008	Alimentación a columna	Alimentación a columna
		Concentrado de flotación	Concentrado de flotación
		Colas de flotación	Colas de flotación
			Agua de proceso

pH de las muestras

La lectura de pH se realizó con un potenciómetro Beckman modelo 720 con electrodo combinado. Posterior a la recepción de las muestras estas se dejaron llegar a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C), se calibró el potenciómetro a dos puntos 7 y 10 o 4 y 7, dependiendo del pH de la muestra.

7.2 Cuantificación de XAP y sus derivados en las muestras

Para las determinaciones del o los analitos en las muestras se consideró el siguiente protocolo:

- a. Se deja que la muestra llegue a temperatura ambiente.
- b. Tomar 20 mL de muestra filtrada y llevar a 25 mL con agua de proceso.
- c. Obtener el espectro de absorción entre 200 y 350 nm, dependiendo de la forma y el máximo de absorción se aplica el método adecuado, para el caso de xantato, perxantato y dixantógeno de forma independiente seguir las indicaciones del apartado 6.1, en el caso de querer una determinación conjunta de xantato y sus derivados seguir el numeral de adiciones patrón.
- d. *Determinación de xantato, perxantato o dixantógeno individual*
 - Preparar una curva de calibración en un intervalo de 0.08 a 70 mg/L a partir de una disolución madre de 100 mg/L en agua de proceso.
 - Colocar el máximo de absorbancia en el espectrofotómetro para el analito, xantato o perxantato o dixantógeno, muy próximos a 300 nm, 215 nm y 262 nm respectivamente.
 - Leer las disoluciones de la curva patrón en el máximo de absorbancia encontrado en cada caso.
- e. *Determinación de xantato y sus derivados de forma conjunta (adiciones patrón)*
 - Tomar 20 mL de la muestra filtrada y llevar a 25 mL.

- Obtener el espectro de absorbancia entre 200 y 350 nm y observar la absorbancia en 300 nm.
- En 3 matraces se colocan 20 mL de la muestra problema, a continuación se añaden volúmenes crecientes de patrón de xantato a cada matraz, tomando en cuenta que por cada adición de 0.25mg/L de patrón de xantato la absorbancia se incrementa aproximadamente 0.0217 unidades, y se afora a 25 mL. Así cada matraz contendrá, la misma concentración de muestra y diferentes concentraciones de estándar de xantato.
- Analizar cada disolución en el espectrofotómetro uv-visible a una longitud de onda de 300 nm, restando el ruido introduciendo una muestra de agua de proceso.
- Construir el gráfico de Absorbancia en función de la concentración del estándar añadido después de haber sido mezclado con la muestra problema. El valor absoluto de la abscisa en el origen de la recta extrapolada es la concentración del analito en la muestra diluida.
- Este procedimiento se realiza para cada muestra.
- Para la determinación de MIBC, se procedió con las muestras de acuerdo a lo descrito en el apartado 7.

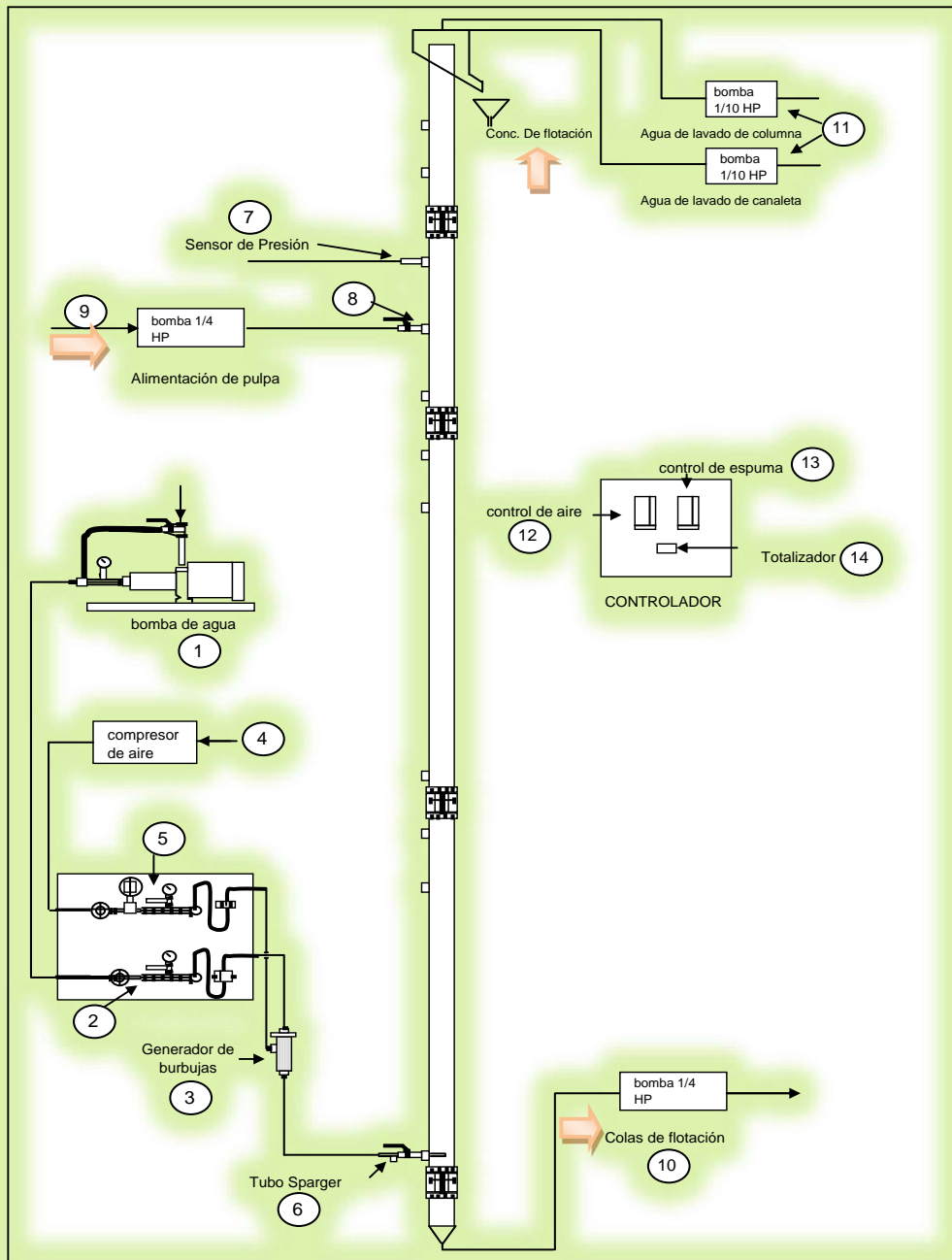


Figura 6. Acoplamiento general de la celda de la columna piloto del consorcio minero. Esquema proporcionado por el Ing. Humberto Rodriguez

Capítulo III

Resultados y discusión

8. Caracterización del xantato amílico y sus productos de degradación

La caracterización de xantato y cada uno de sus productos de degradación se realizó mediante espectroscopias Ultravioleta y FTIR, tal como se describe en la sección experimental.

8.1. Caracterización de xantato amílico de potasio

Se obtuvo un sólido cristalino opaco de color amarillo y olor característico de los compuestos de azufre, con una pureza del 97.19 %. El compuesto se caracterizó por espectroscopía ultravioleta y espectroscopía infrarroja. En la figura 7a, se muestra el espectro de UV obtenido para una disolución acuosa en concentración de 4 mg/L. El espectro muestra los máximos de absorción a 225 y 300 nm los cuales son propios para este compuesto (Pomianowski y Leja, 1963; Hao, Silvester y Senior, 2000).

El espectro de FTIR del xantato amílico de potasio, Figura 7b, presenta las bandas: 1 y 2 (2922 y 2852 cm^{-1}), que corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas de $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$; las bandas 3 y 4 (1463 y $\approx 1385\text{ cm}^{-1}$), corresponden a las deformaciones de los enlaces de $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$; sin embargo, las bandas más características del grupo xantato son las que se encuentran en 1134 y 1074 cm^{-1} (5 y 6), ya que corresponden a las vibraciones del enlace $\text{C}=\text{S}$ y $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Las bandas del espectro obtenido están en perfecta concordancia con las reportadas por otros grupos de trabajo para xantatos (Little, Poling y Leja, 1961; Cases y De Donato, 1991; Hao, Silvester y Senior, 2000)

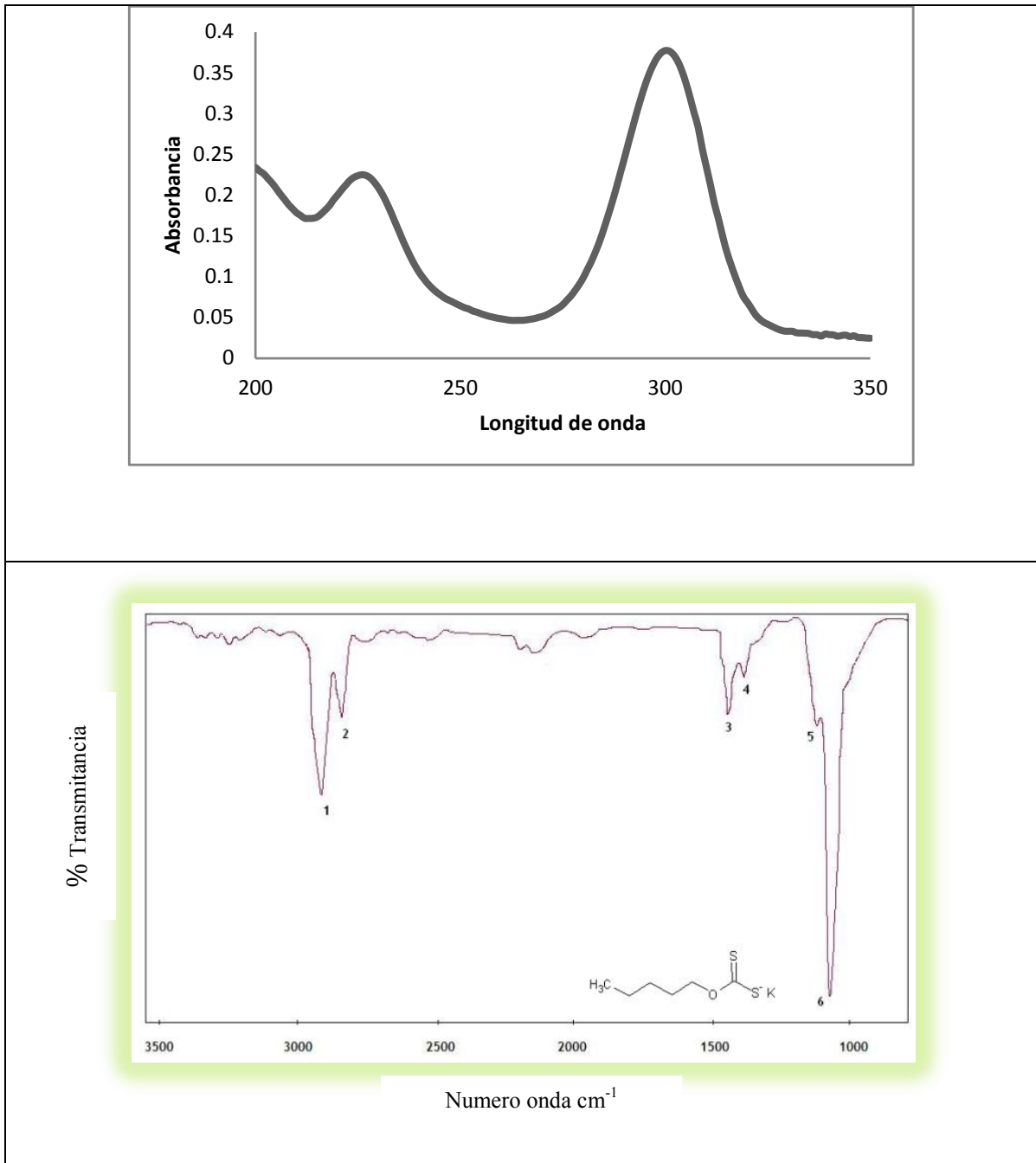


Figura 7. Caracterización de XAP: a) Espectro UV de XAP 4 mg/L en disolución acuosa y b) Espectro FTIR de XAP

8.2. Caracterización de perxantato amílico de potasio

El perxantato amílico de potasio se sintetizó como se describe en 5.1 (Jones y Woodcock, 1978), se obtuvo un sólido laminado muy fino, color blanco, de aspecto cristalino. El análisis por espectroscopia UV muestra los máximos de absorción

característicos de los perxantatos (Figura 8a). Se presentan dos espectros, uno en medio básico (pH 11), donde la especie se encuentra como ión perxantato el barrido se realizó de 215 a 348 nm, y en medio ácido (pH 2), cuando el perxantato se encuentra como ácido perxántico, en el intervalo de 225 a 298 nm, el valor de pKa es aproximadamente 5.4. (Jones y Woodcock, 1979).

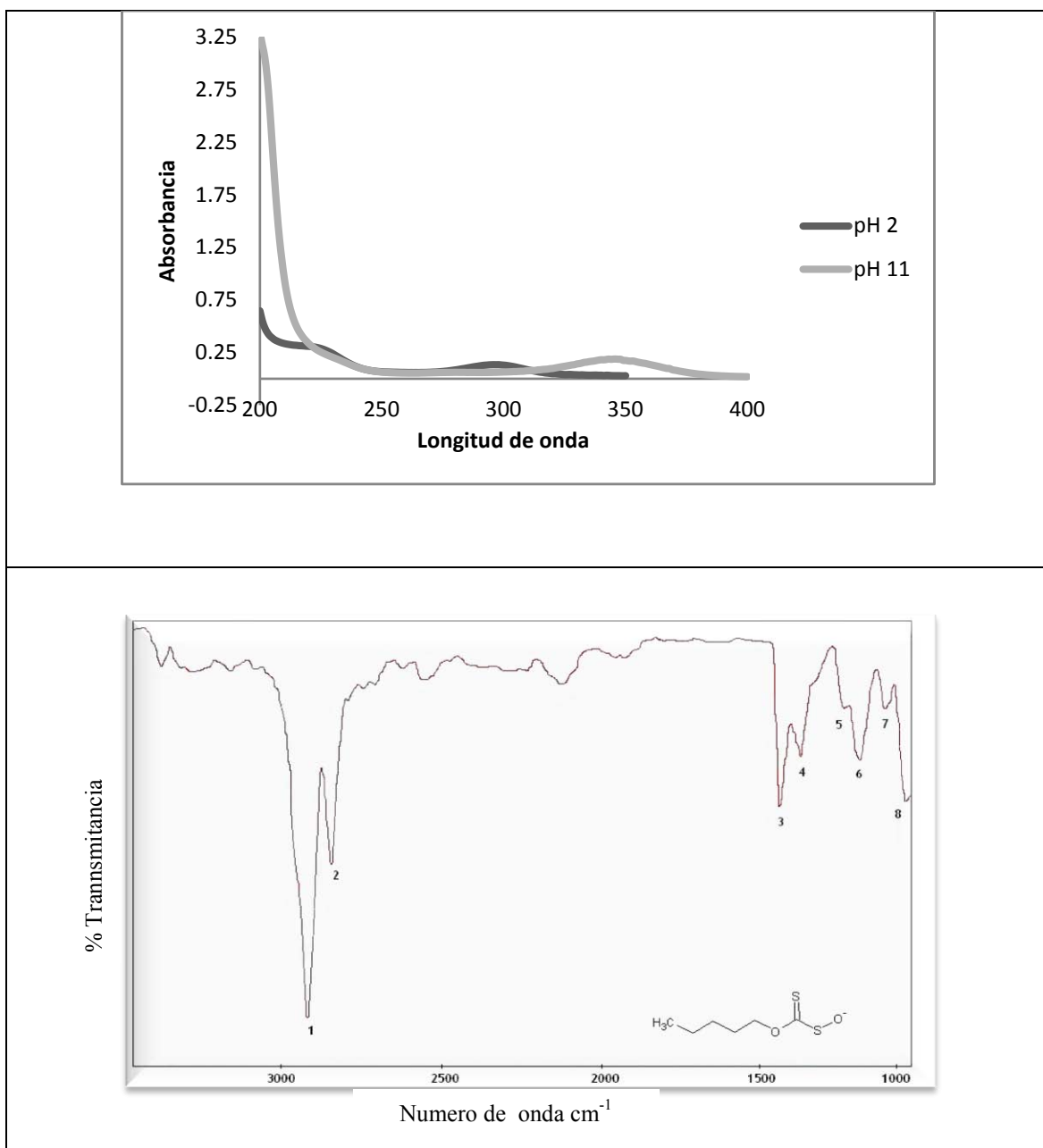
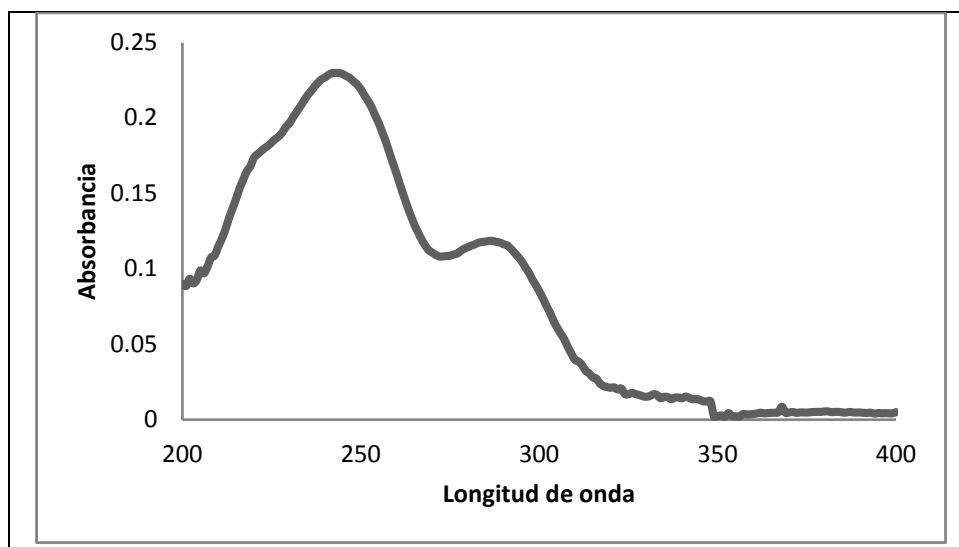


Figura 8. Caracterización de perxantato: a)Espectro UV de Perxantato amílico, 4 mg/L a pH 2 Y pH 11 y b) Espectro de Infrarrojo de perxantato amílico

El espectro de FTIR del perxantato amílico, Figura 8b, presenta las siguientes bandas: 1 y 2 (2929 y 2956 cm^{-1}) que corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas de $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$; en 1463 y $\approx 1399\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las bandas 3 y 4, las cuales corresponden a las deformaciones de los enlaces de $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$; las bandas de este espectro que se encuentran aproximadamente en 1300 y 1207 cm^{-1} (5 y 6) pertenecen a las vibraciones asimétricas de C-O-C , las bandas en 1150 y 1054 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del enlace C=S y C-O-C . Las bandas características del espectro obtenido están en perfecta concordancia con las reportadas por otros grupos de trabajo para xantatos (Jones y Woodcock, 1978; Hao, Silvester y Senior, 2000).

8.3. Caracterización de dixantógeno diamílico

El dixantógeno diamílico se sintetizó de acuerdo con el trabajo de Jones y Woodcock de 1983; se obtuvo un aceite amarillo transparente. El análisis por espectroscopía ultravioleta muestra los máximos de absorción característicos de este compuesto a 237 y 300 nm en medio acuoso (Jones y Woodcock, 1983) y en isooctano respectivamente. En la Figura 9a se muestra el espectro que presenta una disolución de dixantógeno diamílico en isooctano a un nivel de concentración de 4 mg/L .



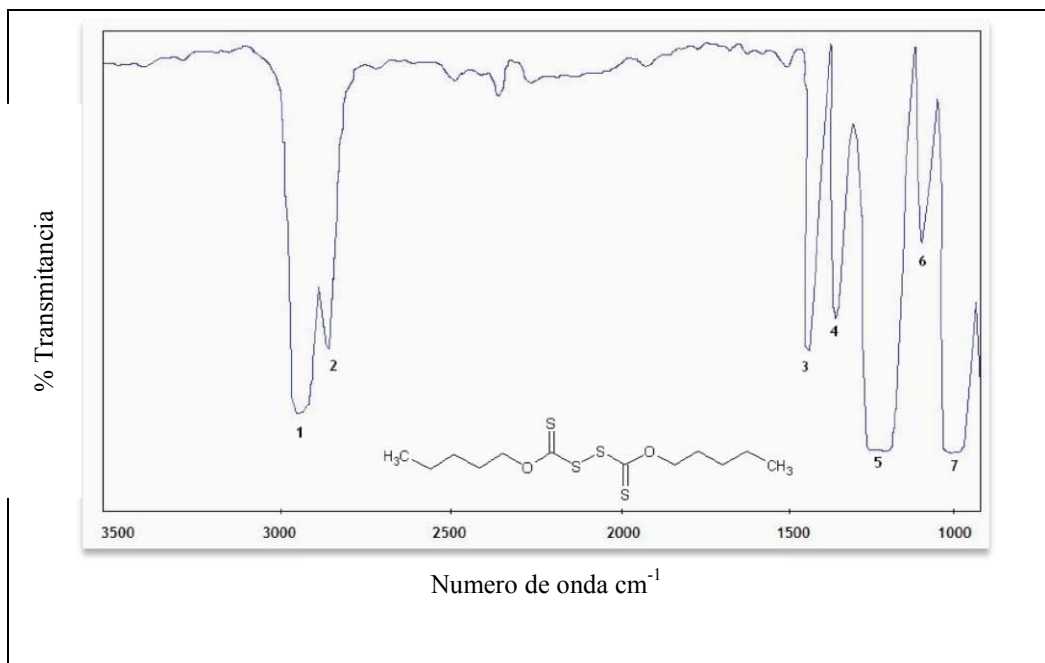


Figura 9. Caracterización de dixantógeno: a) Espectro de UV de una disolución de dixantógeno diaamílico en isooctano, 4 mg/L y b) Espectro FTIR de dixantógeno amílico de potasio

El espectro de FTIR del dixantógeno amilico, Figura 9b, presenta las siguientes bandas: 1 y 2 (2949 y 2964 cm^{-1}) y corresponden tanto a las vibraciones simétricas y asimétricas de $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$; en 1457 y 1380 cm^{-1} , se encuentran las bandas 3 y 4 las cuales corresponden a las deformaciones de los enlaces de $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$; las bandas características para el grupo funcional xantato del espectro son las que se encuentran en 1249 , 1125 y 1101 cm^{-1} (5, 6 y 7) y pertenecen a las vibraciones asimétricas de los enlaces C-O-C, C=S y C-O-, nótese que las bandas 1, 2, 5 y 7 son muy intensas, esto es debido a la simetría de la molécula. Las bandas características del espectro obtenido están en perfecta concordancia con las reportadas por otros grupos de trabajo para xantatos (Cases y De Donato, 1991; Hao, Silvester y Senior, 2000).

8.4. Caracterización de xantiltiosulfato

El xantiltiosulfato se sintetizó siguiendo el proceso descrito por el trabajo de Jones y Woodcock, 1983a. Se obtuvieron láminas semitransparentes. El análisis por espectroscopía ultravioleta muestra el máximo de absorción característico de este compuesto a 225 nm en medio acuoso (Hao, Silvester y Senior, 2000). En la Figura 10a, se muestra el espectro que presenta una disolución diluida de xantiltiosulfato.

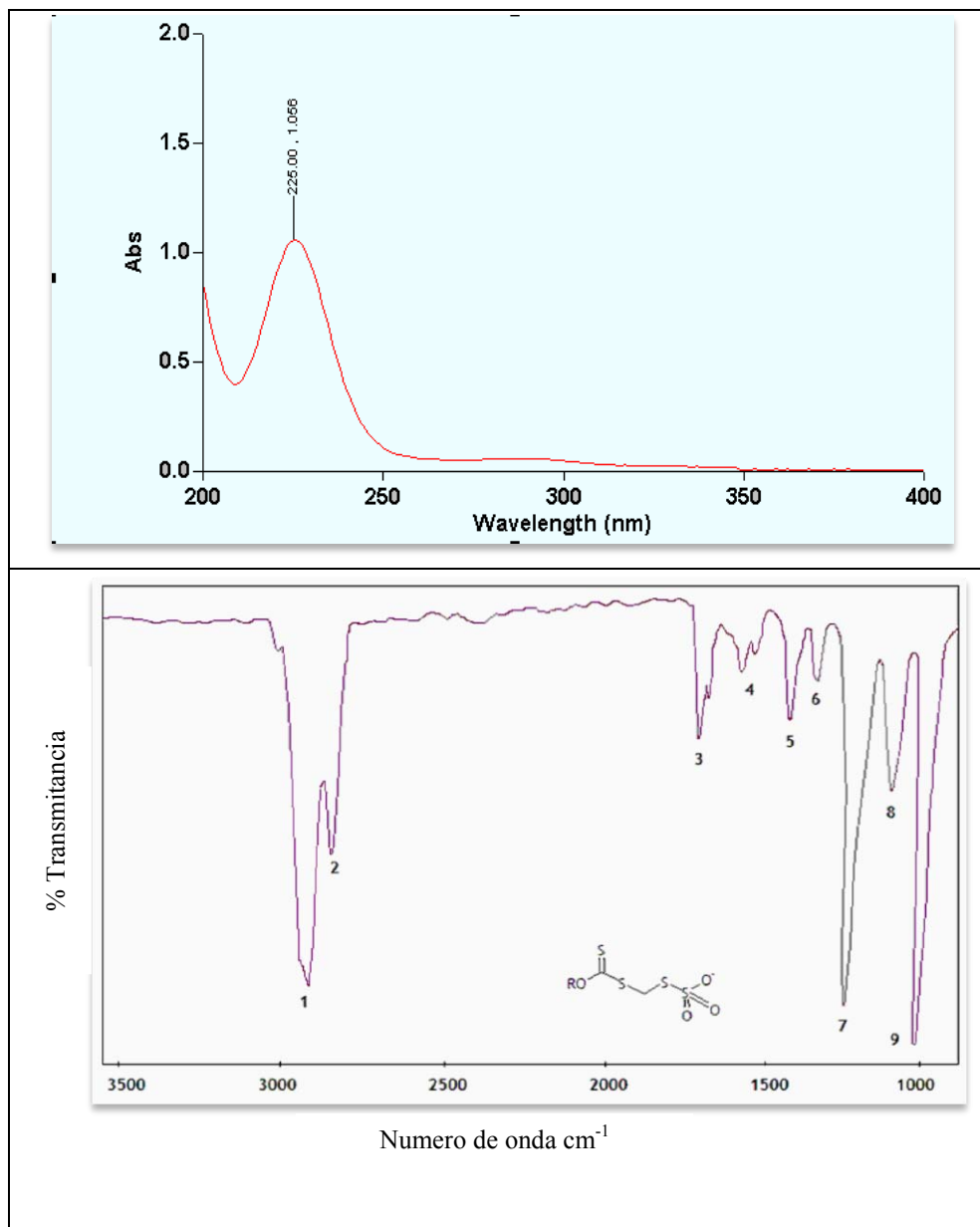


Figura 10. Caracterización de xantiltiosulfato: a) Espectro de UV de xantiltiosulfato en disolución acuosa diluido y b) Espectro de FTIR xantiltiosulfato

El espectro de FTIR del xantiltiosulfato, Figura 10b, presenta las siguientes bandas: 1 y 2 (2970 y 2850 cm⁻¹), que corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas de -CH₃ y -CH₂-; en 1460 y 1383 cm⁻¹ se encuentran las bandas 5 y 6, las cuales corresponden a las deformaciones de los enlaces de -CH₃ y -CH₂-; las bandas más importantes del espectro son las que se encuentran en 1254, 1120 y 1050 cm⁻¹ (7, 8 y 9) pertenecen a las vibraciones asimétricas de los enlaces C-O-C, C=S y C-O-C. Las bandas características del espectro obtenido están en perfecta concordancia con las reportadas por otros grupos de

trabajo para xantatos (Hao, Silvester y Senior, 2000). Las bandas de la región de 1600 cm^{-1} (bandas 3 y 4), son bandas asociadas a las vibraciones de H_2O residual del proceso de síntesis.

8.5. Caracterización de xantato férrico

El complejo hierro-xantato se sintetizó siguiendo el proceso descrito en el numeral 5.1 Se obtuvo un sólido negro, prácticamente insoluble en agua. El análisis por espectroscopía ultravioleta en isooctano presenta varios picos 209, 240, 274 y 368 nm. En las Figuras 11a y 11b, se muestran los espectros en agua e isooctano.

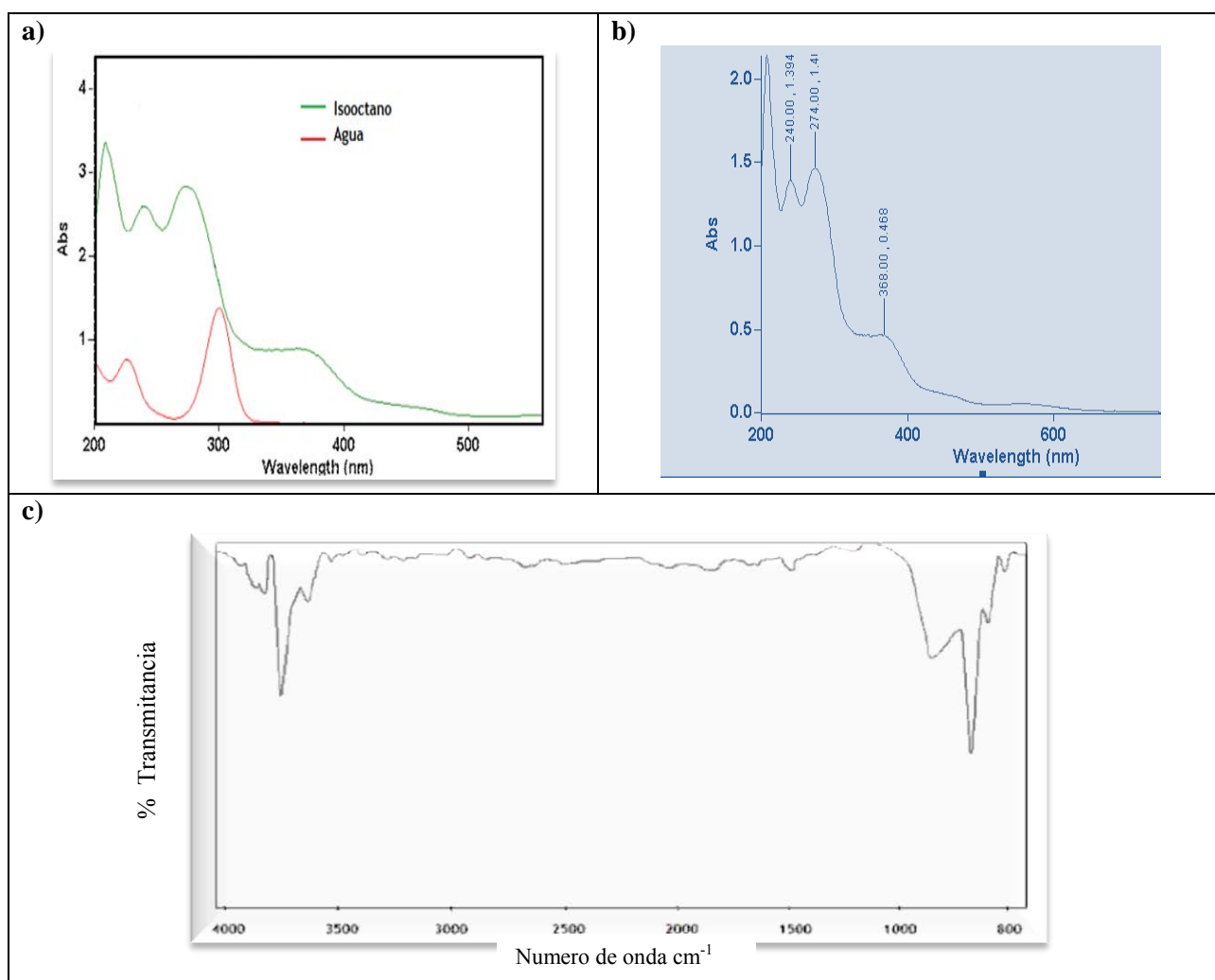


Figura 11. Caracterización xantato férrico a) xantato férrico comparación espectros de UV en disolución acuosa y en isooctano, b) Espectro de UV xantato férrico en isooctano y c) Espectro de FTIR

El espectro de FTIR del complejo soluble en isooctano fue obtenido con ATR. Las bandas más importantes de este espectro son las que se encuentran aproximadamente en 1070 y 900 cm^{-1} , ya que corresponden a las vibraciones del enlace C=S y C-O-C, Figura 11c. (Las bandas arriba de 3000 cm^{-1} , no son relevantes al compuesto y pudieran atribuirse a un poco de agua remanente).

9. Identificación del o los productos de degradación derivados del xantato en las muestras tipo realizadas dentro del laboratorio

Con el objetivo de identificar y caracterizar el o los productos de degradación de xantato de unas muestras tipo. Se realizó dentro del laboratorio un ensayo con una concentración 10 veces mayor a las muestras proporcionadas por el consorcio minero. Las condiciones se acercaron al procedimiento de flotación en el consorcio. Tomando en consideración que algunos compuestos no son solubles en agua, pero si en isooctano, se realizaron extracciones con isooctano y se obtuvieron los espectros de UV e infrarrojo, además se realizó una caracterización adicional con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-MS).

En el espectro de UV, Figura 12a, se puede ver que el máximo de absorbancia se encuentra aproximadamente en 250 nm, y así mismo se puede observar que el espectro no tiene una concordancia con los espectros del xantato y sus derivados.

El espectro de FTIR de la especie que queda en disolución después del proceso de flotación, Figura 12b, no presenta las bandas características de los enlaces C=S, C-O-C, O-S-S y S=S, en la región de 1200-1000 cm^{-1} , por lo que se presume que el compuesto presente no corresponde a xantato o alguno de sus derivados.

En el Cromatograma total de iones (TIC) se puede observar, solo ruido, es decir no se encontró evidencia de la presencia de algún compuesto de la familia del xantato (Figura 13).

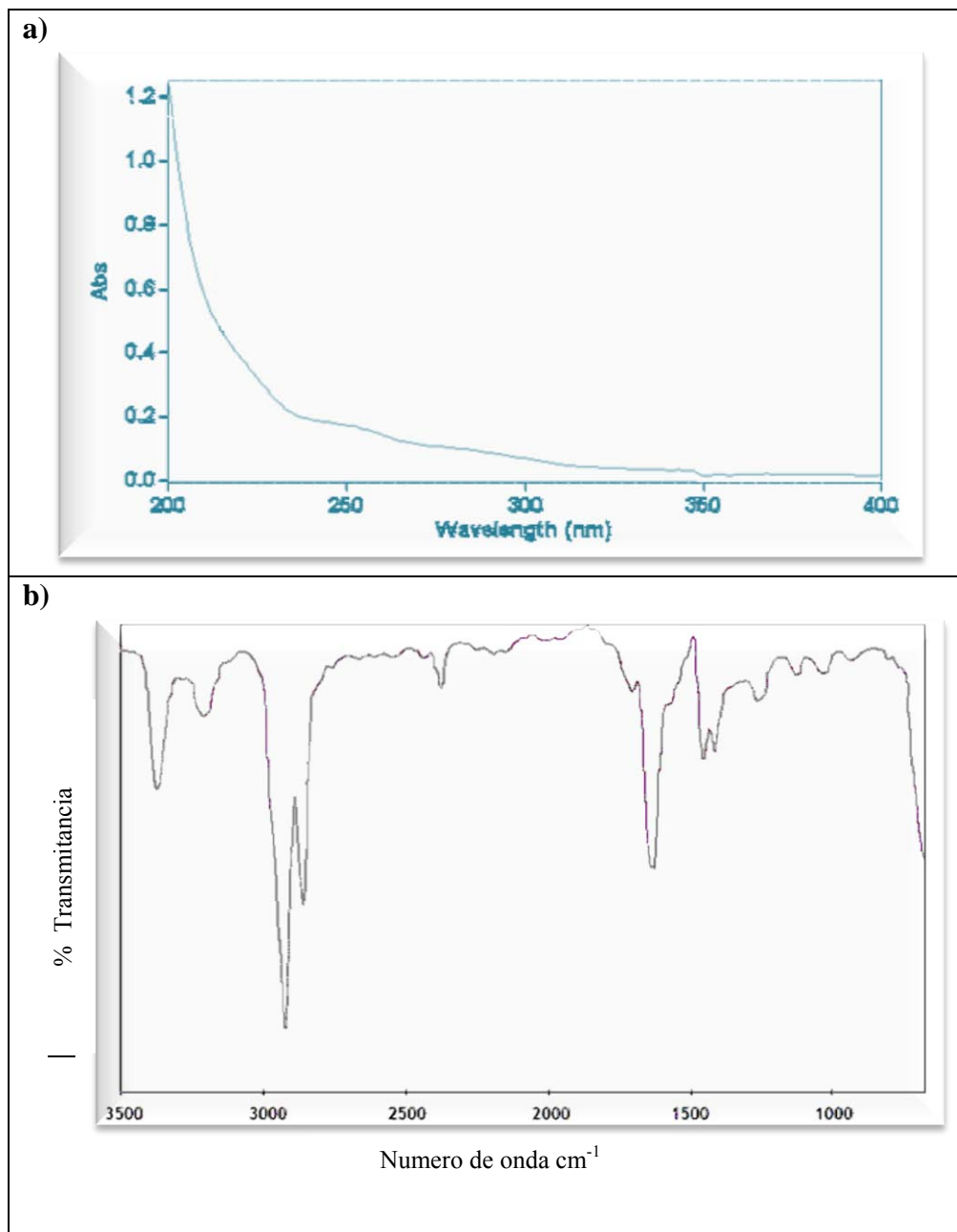


Figura 12. Caracterización del producto de degradación de xantatos: a) Espectro de UV y b) Espectro de IR

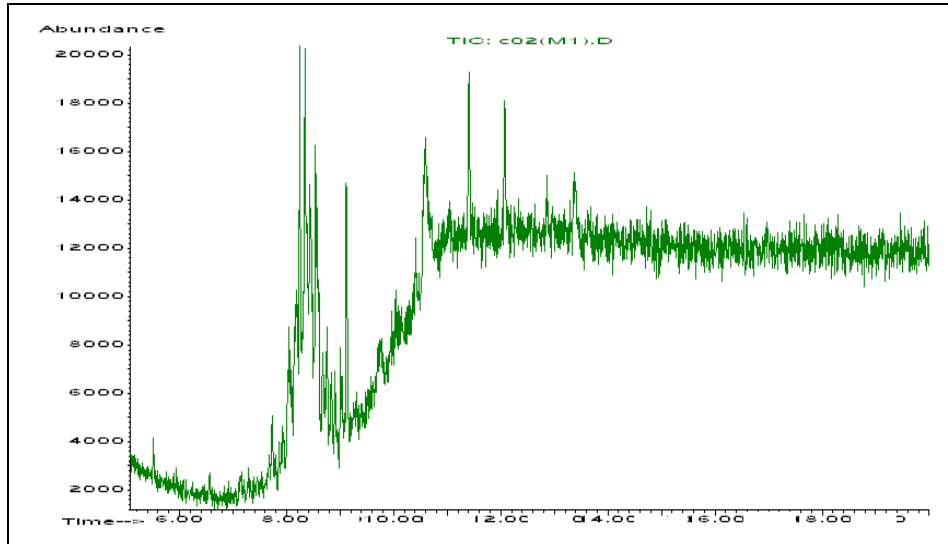


Figura 13. Cromatograma Total de Iones de disolución del experimento con 10 veces más XAP

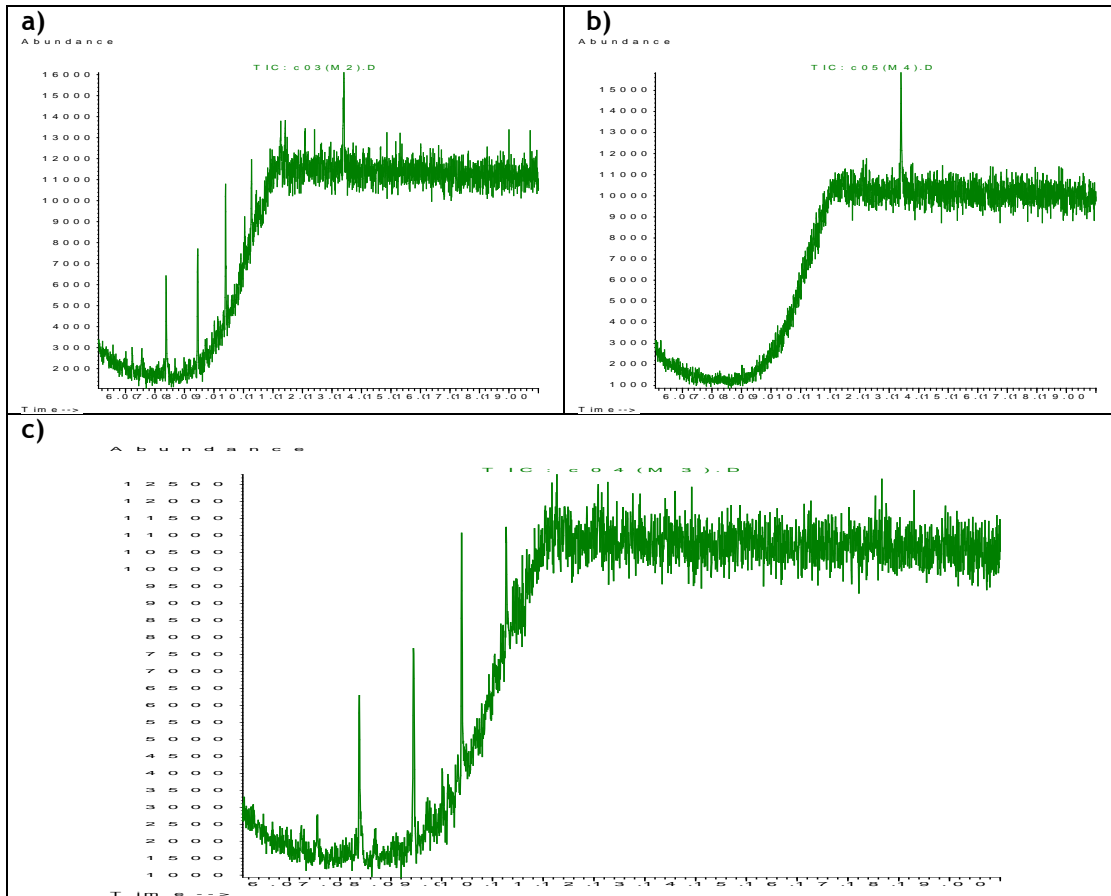


Figura 14. Cromatograma Total de Iones: a) AP-5, b) CF-5 y c) CoF-5

Para las muestras del lote 5 se realizó también un análisis por CG-MS. En cada uno de los cromatogramas totales de iones de cada una de las muestras (concentrado de flotación CoF, colas de flotación CF y alimentación a columna AP), se puede observar solo ruido, es decir no se encontró evidencia de la presencia de algún compuesto de la familia del xantato, Figura 14.

10. Parámetros de desempeño de los métodos analíticos

El desarrollo y validación de estos métodos es una prioridad dentro del presente trabajo dado que los xantatos y sus productos de degradación y el MIBC son compuestos que pueden estar presentes en el proceso de flotación en concentraciones residuales, para lo cual es necesario contar con métodos analíticos confiables.

10.1. Determinación espectrofotométrica de xantato amílico

Se obtuvieron los parámetros de desempeño de acuerdo a lo descrito en la sección experimental, dos curvas de calibración una para cada máximo de absorción (225 y 300 nm), Figura 15a. Se obtuvo otra curva de calibración de xantato amílico en agua de proceso del consorcio minero, que presenta un pH de 7.8 y no presenta diferencias significativas frente a la calibración en agua destilada. Se seleccionó la longitud de onda de 300 nm para la determinación ya que es la longitud de onda en donde el xantato amílico de potasio tiene mayor definición en los barridos y en la linealidad. El límite de detección se calculó de acuerdo con el criterio de $3xS_b/m$ (Hasebe y Osteryoung, 1975) y el valor obtenido fue de 2.3×10^{-7} M (0.047 mg/L). Este valor es adecuado para monitorear el xantato en las concentraciones típicas en las que se emplea en los procesos de flotación. La desviación estándar relativa de las medidas de 10 disoluciones diferentes a un nivel de concentración de 1.6×10^{-6} M es de 4.68 %, lo que indica una buena reproducibilidad del método de medición, los parámetros de desempeño se muestran en el Cuadro I.

10.2. Determinación espectrofotométrica de perxantato amílico

Se obtuvo la curva de calibración para el perxantato amílico en agua destilada, en 345 nm (Figura 15b). Las curvas de calibración obtenidas a partir de estándares de perxantato en agua destilada y en agua de proceso no presentan diferencias significativas. El límite de detección se calculó siguiendo el mismo criterio que para el xantato amílico a un valor de longitud de onda de 345 nm. El valor obtenido fue de 5.1×10^{-7} M (0.11 mg/L). Este valor es adecuado para monitorear el perxantato en las concentraciones típicas en las

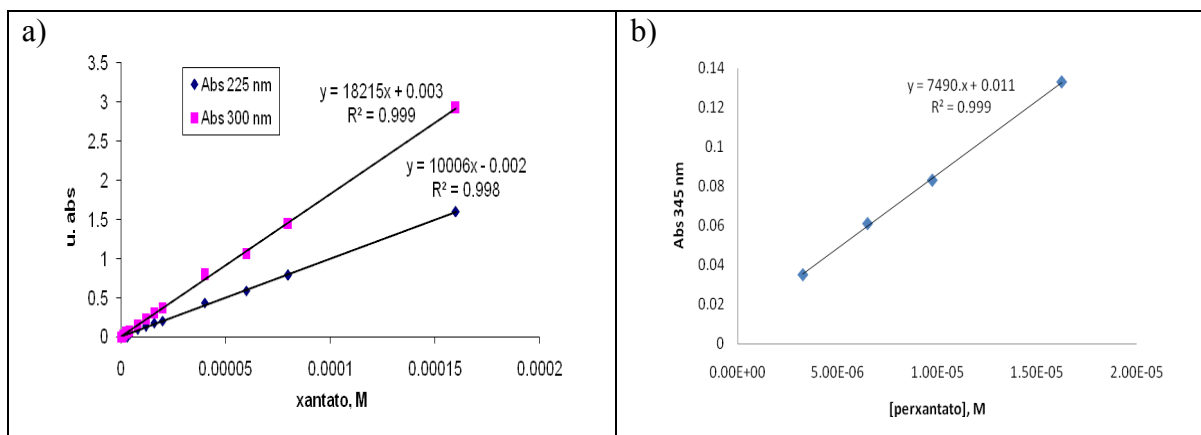
que se emplea en los procesos de flotación. La desviación estándar relativa (DER) de las medidas de 10 disoluciones diferentes a un nivel de concentración de 3.25×10^{-6} M es de 2.85 %, lo que indica una buena reproducibilidad del método de medida. Los parámetros de desempeño se muestran en el Cuadro I.

10.3. Determinación espectrofotométrica de dixantógeno amílico

Se obtuvo la curva de calibración para el dixantógeno amílico (Figura 15c). Las curvas de calibración obtenidas a partir de estándares de dixantógeno en agua destilada y en agua de proceso no presentan diferencias significativas y corresponden a los dos máximos de absorción del compuesto, sin embargo a 262 nm se obtuvo una mayor sensibilidad. Los parámetros de desempeño se muestran en el cuadro H.

Cuadro H. Parámetros de desempeño del método de xantato, perxantato y dixantógeno.

Parámetros	xantato	perxantato	dixantógeno
Linealidad	0.999	0.999	0.999
Límite de detección (mg/L)	0.04	0.11	0.1
Límite de cuantificación	0.12	0.34	0.31
Precisión (RSD)	4.68 %	2.85 %	8.15 %
Sensibilidad(M)	18215	7490	7380
Exactitud	98.7 %	97.3 %	98.1 %



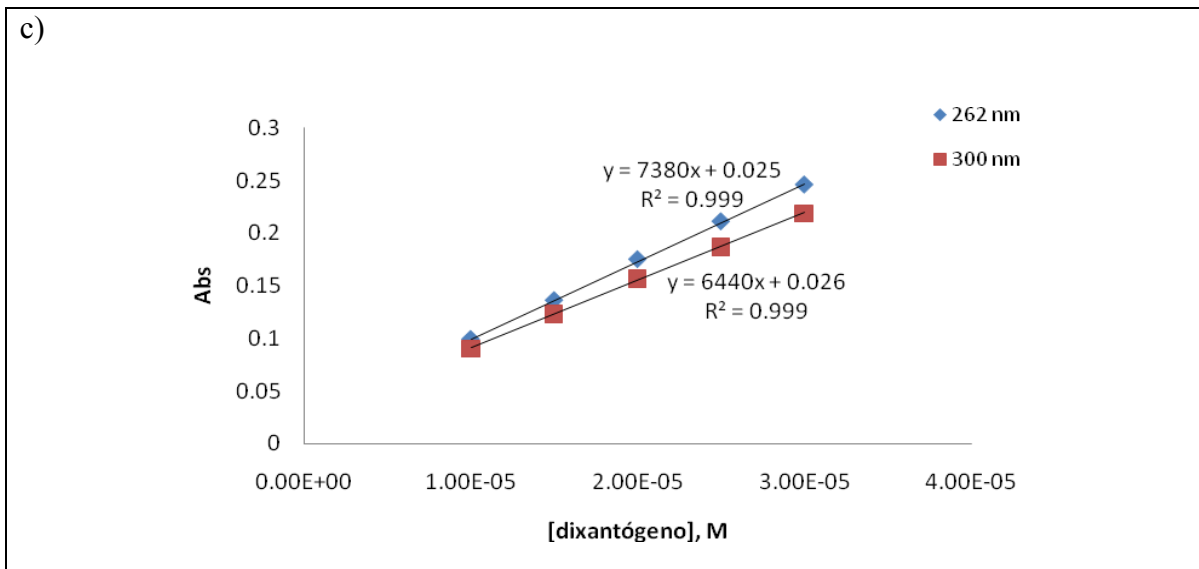


Figura 15. Curvas de calibración: a) Xantato amílico, b) Perxantato y c) Dixantógeno amílico

10.4. Evaluación de interferencias del método espectrofotométrico

Como se ha puesto de manifiesto en la primera parte, el xantato puede sufrir muchas reacciones durante el proceso de flotación, dando lugar a una serie de productos de degradación como el perxantato y el dixantógeno. Por las características analíticas que se han obtenido para estos compuestos, se deduce que el xantato y sus productos de degradación interfieren entre sí en su determinación espectrofotométrica.

Hao et. al., (2000) han realizado un estudio espectroscópico exhaustivo del xantato etílico y de sus productos de oxidación y los resultados obtenidos se resumen en el Cuadro I. Con fines comparativos, también se encuentran los datos espectrofotométricos del disulfuro de carbono.

El xantato y la mayoría de sus principales productos de degradación (excepto el disulfuro de carbono, el alcohol y el monotiocarbonato) pueden englobarse en la familia de compuestos ditiocarbonatos. Esta clase de moléculas exhibe tres bandas de absorción distintas en la región UV y UV-cercana, que son debidas al grupo C (=S) S. Para un cromóforo no cargado estas bandas son: (i) una banda débil ($\log \epsilon \approx 1$) de transición $n \rightarrow \pi^*$ a ≈ 360 nm; (ii) una banda fuerte ($\log \epsilon \approx 4$) de transición $\pi \rightarrow \pi^*$ a ≈ 280 nm; y (iii) una banda fuerte ($\log \epsilon \approx 4$) de transición no asignada a ≈ 220 nm. Por tanto, los espectros del xantato, el perxantato, xantil tiosulfato y dixantógeno pueden entenderse en términos de modificaciones químicas del cromóforo ditiocarbonato en estas moléculas.

Cuadro I. Constantes de disociación protónica y datos de espectroscopía UV para los productos de descomposición del etilxantato (Hao et. al.,2000).

Especie	pKa	banda 1a ($n \rightarrow \pi^*$)		banda 3a ($\pi \rightarrow \pi^*$)		banda 4a (sin asignar)	
		λ_{\max} (nm)	ϵ	λ_{\max} (nm)	ϵ	λ_{\max} (nm)	ϵ
Etilxantato	1.6	380	~50	301	17600	226	8750
Etil perxantato	5.1	347	10400	285	~1300	215	~10900
Ácido etil perxántico	5.1	~350	~100	297	~7000	225	~14000
Etil monotiocarbonato	<7	---	---	222	12400	---	---
Etil xantil tiosulfato	<2	~350	~100	289	~6000	230	~12000
Etil dixantógeno	---	---	---	283	8600	238	17800
Disulfuro de carbono	---	---	---	---	---	206	65000

^a Los coeficientes de extinción están dados como $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$.

Aunque los máximos de absorción de estos compuestos se traslapan, es posible identificar y cuantificar la presencia de mezclas midiendo la relación de alturas de pico a distintos valores de pH. Esto se debe a que una acidificación de la disolución provocará la descomposición del xantato y del monotiocarbonato, el paso de perxantato a ácido perxántico. Una realcalinización de la disolución permitirá obtener de nuevo el espectro del perxantato sin las interferencias del xantato y del monotiocarbonato. La cuantificación del disulfuro de carbono es difícil debido a su volatilidad. La relación entre las absorbancias en los máximos de longitud de onda para el dixantógeno es de aproximadamente 0.52.

En la Figura 16a se muestran espectros superpuestos de cada una de las especies estudiadas a una de concentración de aproximadamente 4 mg/L (2×10^{-5} M) en agua destilada. En la Figura 16b, se muestra el espectro UV obtenido para una disolución que contiene una mezcla de estos 3 compuestos a una de concentración de 6×10^{-5} M.

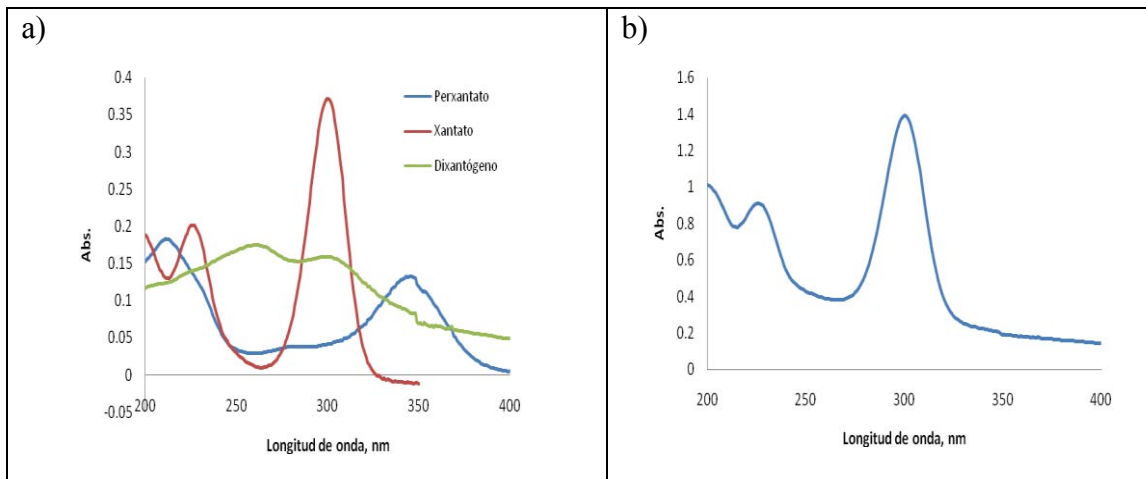


Figura 16. Espectros UV en agua destilada para: a) Xantato amílico, perxantato amílico y dixantógeno amílico a una concentración de 2×10^{-5} M y b) Mezcla de 6×10^{-5} M de xantato amílico, perxantato amílico y dixantógeno amílico en agua destilada

En el espectro de la mezcla de xantato y derivados se observa que, aunque se distinguen claramente los máximos de absorción del xantato, la absorbancia a otros valores de longitud de onda indica la presencia de otros productos, ya que no son próximos a cero, como ocurre en el espectro de una disolución de xantato puro. Por otro lado, la relación de intensidad de los picos a 300 nm y 225 nm es de 1.5 en la mezcla, alejándose de la relación cercana a 2 que se obtiene para un espectro de xantato puro.

Adicionalmente, se ha estudiado el efecto de la presencia de MIBC a los niveles de concentración de entrada en columna con el xantato, el perxantato y el dixantógeno, y se ha puesto de manifiesto que éste producto no interfiere en los espectros de estos tres compuestos.

10.5. Determinación de xantato y sus derivados de forma conjunta

A la luz de las consideraciones expuestas en el apartado anterior sobre las posibles interferencias se decidió desarrollar un método espectrofotométrico para la determinación conjunta del xantato y sus derivados. Se hizo por medio de la técnica de adiciones patrón a una longitud de onda de 300 nm, ya que este método es especialmente apropiado cuando la composición de la muestra es desconocida o compleja y afecta a la señal analítica. El método completo se describe en el numeral 5.2. En la Figura 17 se presenta una curva típica de adiciones patrón.

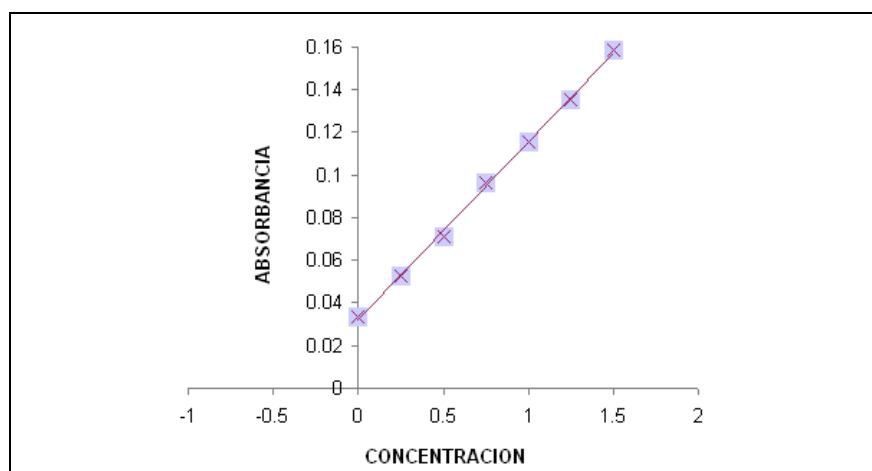


Figura 17. Método de adiciones patrón curva de calibración tipo en agua de proceso.

Para asegurarnos de la validez del método para monitorear al xantato y sus derivados en las concentraciones típicas en las que se emplea en los procesos de flotación,

se determinaron los siguientes parámetros: linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, la precisión y la exactitud, así como el intervalo de trabajo (que depende de cada muestra y va de 1.5 a 3 veces el valor de absorbancia de la misma). En el Cuadro J se resumen los parámetros de desempeño del método.

Cuadro J Parámetros del desempeño del método de adiciones patrón

Parámetros	
Linealidad (r^2)	0.9999
Sensibilidad	0.08
Límite de detección (mg/L)	0.03
Límite de cuantificación (mg/L)	0.10
Precisión (RSD)	0.70 %
Exactitud	98.2 %

De acuerdo con la investigación realizada se acepta como el límite de aprobación < 5 % de la diferencia porcentual relativa entre duplicados para la precisión y una desviación máxima de ± 5 % del valor adicionado para la exactitud.

10.6. Determinación colorimétrica de Metilisobutilcarbinol

En la determinación de MIBC se optó por el método colorimétrico, en primer lugar hay que extraer el MIBC de la muestra con cloroformo y derivatizarla con salicilaldehído para obtener el producto colorido que es el que presenta una banda de absorción en la región visible del espectro electromagnético. Es un método muy sencillo que requiere instrumentación simple, razón por la cual se ha elegido frente a otras posibilidades descritas en la introducción.

Para asegurar de la validez de este método para monitorear al MIBC en las concentraciones típicas en las que se emplea en los procesos de flotación, se determinaron los siguientes parámetros: linealidad, límite de detección y límite de cuantificación, así como la precisión y la exactitud, en el Cuadro K se resumen los parámetros de desempeño del método. En la Figura 18 se muestra la curva de calibración obtenida con el método. De acuerdo con la investigación realizada, se acepta el límite de aprobación como < 5 % de la diferencia porcentual relativa entre duplicados para la precisión y una desviación máxima de ± 10 % del valor adicionado para la exactitud.

Cuadro K Parámetros del desempeño del método colorimétrico para MIBC

Parámetros	
Linealidad (r^2)	0.9991
Sensibilidad	0.5013
Intervalo de trabajo (mg/L)	0.3-40
Límite de detección (mg/L)	0.07
Límite de cuantificación (mg/L)	0.22
Precisión (s)	2.22
Exactitud	91.8

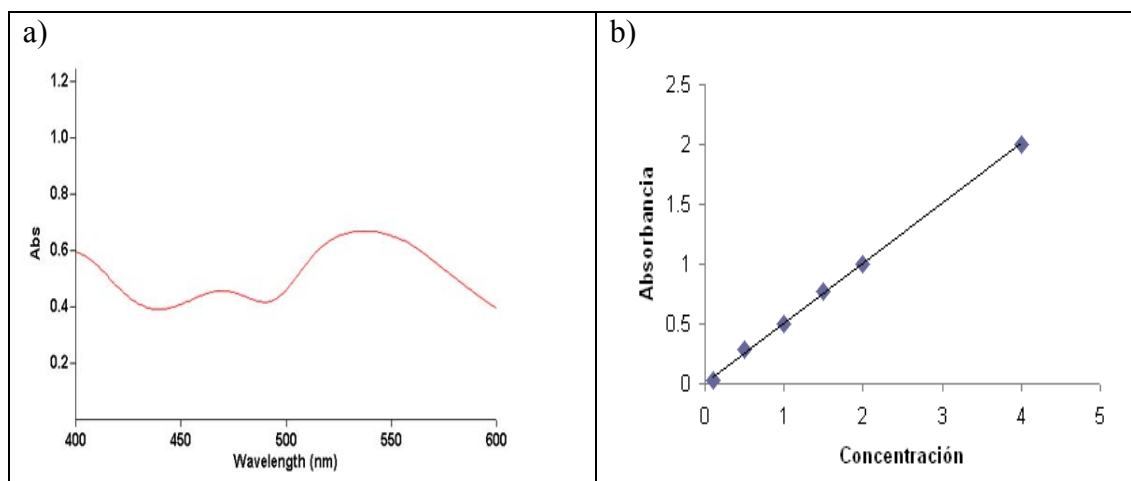


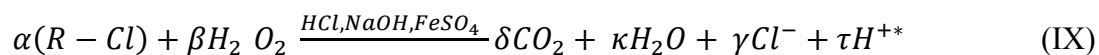
Figura 18. Determinación colorimétrica del MIBC: a) Espectro de UV-VIS) y b) Curva de calibración

10.7 Tratamiento del cloroformo usado en la determinación de MIBC

En el desarrollo de este método se utiliza cloroformo para la extracción del MIBC de la fase acuosa, el cual se encuentra clasificado como reactivo peligroso por la NOM-052-SEMARNAT-2005, con un límite máximo permisible (LMP) de 6 mg/L. Por lo que se buscó la alternativa de tratamiento, lo más recomendable es destilarlo para su recuperación y reutilización. Una segunda opción es tratar el agua con cloroformo para convertirlo en un residuo no peligroso, mediante un proceso Fenton.

El proceso Fenton se aplica para la descomposición de compuestos orgánicos; los compuestos clorados, aunque menos reactivos, es posible degradarlos aumentando los tiempos de reacción, la concentración de reactivo y/o catalizador, las condiciones de pH y

temperatura. El proceso fenton con compuestos clorados se representa en la siguiente expresión química:



Para la degradación de cloroformo se toma una alícuota de 100 mL del agua contaminada y se pone en agitación constante, se añaden 0.05 g de sulfato ferroso para tener una concentración de 0.5 g/L, a continuación se adiciona poco a poco peróxido de hidrógeno al 1 % v/v, y se monitorea el potencial de óxido-reducción (OPR) a cada volumen, hasta alcanzar un OPR alrededor de 400 mV, en la Figura 19, se muestra uno de los gráficos obtenidos experimentalmente, la meseta indica el término del proceso¹.

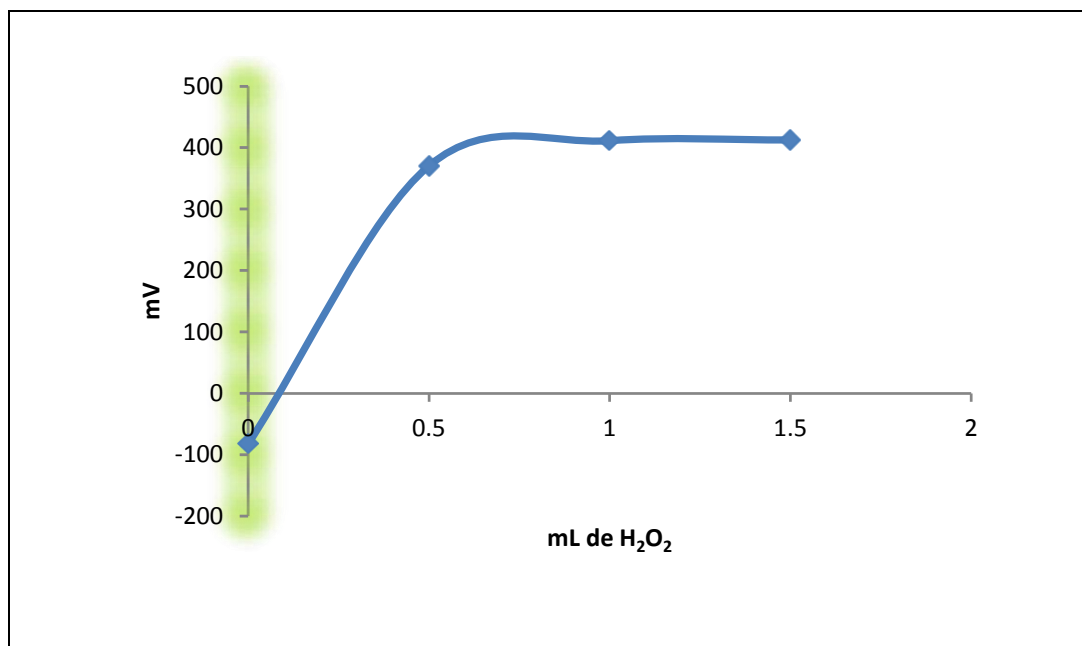


Figura 19. Gráfico del Proceso Fenton para la destrucción de cloroformo.

11. Estudios de estabilidad del XAP y del MIBC

Los estudios de estabilidad se realizaron para ver la permanencia del xantato amílico de potasio y el MIBC. Este análisis se realizó con tres diferentes concentraciones de xantato amílico de potasio a diferentes pH 5, 7 y 9, se realizó de manera consecutiva

¹ En una operación por lotes, la adición de peróxido puede interrumpirse cuando la señal de OPR alcanza un nivel de 350- 400 mV, permitiendo que el tratamiento continúe por algunos minutos. Si en este intervalo, OPR se estabiliza, puede considerarse que el tratamiento ha sido completamente exitoso. Debe de neutralizarse el contenido del reactor antes del desecho del mismo por el drenaje llevándolo a 6.2 <pH<7.8 y con temperaturas que no excedan los 45 °C.

durante un periodo de tiempo que depende de cada muestra, tal como se describe en el apartado 7.3 de la sección experimental.

a. Estabilidad del xantato amílico. La degradación del xantato amílico en el agua de proceso se ajustó a una cinética de primer orden. En la Figura 20a, se muestra la variación con el tiempo de las lecturas de absorbancia a 300 nm de una de las muestras y la representación de $-\ln \text{Abs}$ en función del tiempo. Las medidas realizadas proporcionan un valor de la constante de velocidad de degradación de primer orden de $(0.0017 \pm 0.0009) \text{ hora}^{-1}$, que indica una degradación de 4.1 % al día y tiempo de vida media de aproximadamente 17 días.

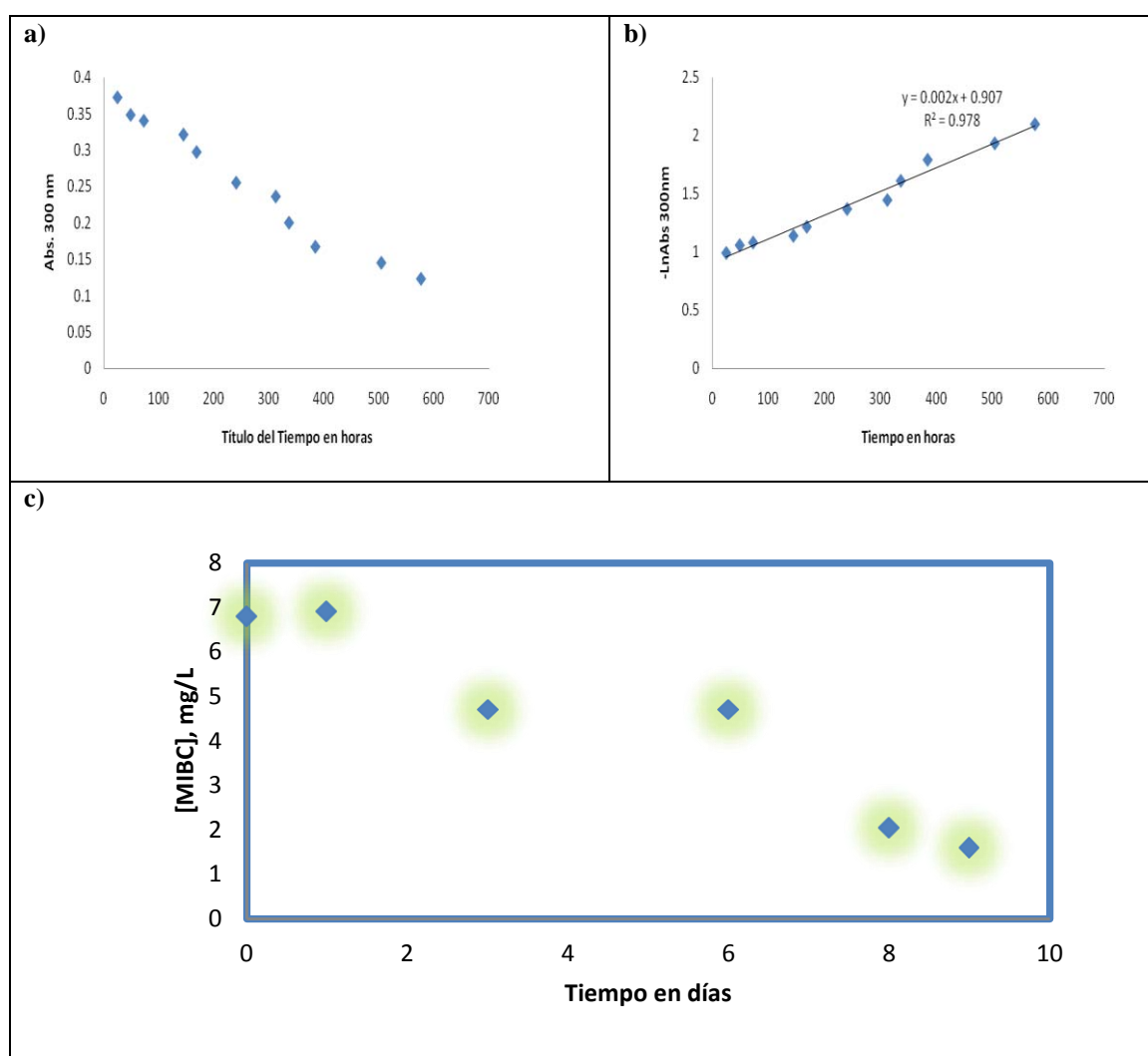


Figura 20. Estudio de estabilidad a) Estudio cinético de degradación de XAP, b) Representación del logaritmo neperiano de la absorbancia frente al tiempo para XAP y c) estudio cinético de degradación de MIBC 6 mg/L en agua de proceso conservada.

b. Estudios de estabilidad del MIBC. Para la evaluación de la cinética de degradación del MIBC se llevaron a cabo paralelamente medidas periódicas de disoluciones de metilisobutilcarbinol abiertas al ambiente y cerradas en frascos, con el fin de evaluar a la vez la influencia de la disminución del reactivo a consecuencia de la evaporación. En la Figura 20c se muestra el estudio cinético de degradación de una disolución de MIBC de 6 mg/L en agua de proceso conservada en frasco cerrado.

12. Determinación de XAP y MIBC en muestras del proceso de flotación

De acuerdo con el proceso empleado para la flotación de sulfuros del consorcio minero a nivel piloto (Figura 6) se obtuvieron 3 muestras (fase acuosa y fase sólida) por cada prueba de flotación realizada, así como muestras de agua de proceso y agua fresca (Cuadro L). Las muestras obtenidas de la celda de columna piloto corresponden a la Alimentación de pulpa (AC), Concentrado de flotación (CF), Concentrado de sulfuros de hierro y finalmente las Colas de flotación (CoF), correspondientes al concentrado de magnetita.

Cuadro L. Relación de muestras y fechas de muestreo

Fecha de muestreo	Punto de toma de muestra	Clave
20 de junio	Alimentación de pulpa	AP-1
	Lote 1 Concentrado de flotación	CF-1
	Colas de flotación	CoF-1
10 de julio	Alimentación de pulpa	AP-2
	Lote 2 Concentrado de flotación	CF-2
	Colas de flotación	CoF-2
6 de agosto	Alimentación de pulpa	AP-3
	Lote 3 Concentrado de flotación	CF-3
	Colas de flotación	CoF-3
24 de septiembre	Alimentación de pulpa	AP-4
	Lote 4 Concentrado de flotación	CF-4
	Colas de flotación	CoF-4
1 de octubre	Alimentación de pulpa	AP-5
	Lotes 5 Concentrado de flotación	CF-5
	Colas de flotación	CoF-5

Nota: Las muestras de Agua de proceso y agua fresca, son los blancos de proceso

Los análisis de las muestras están diseñados para obtener la siguiente información:

- Preservación de las muestras.
- Información preliminar de la(s) especie(s) derivada(s) del xantato presente.
- Evaluar si los xantatos y el MIBC son detectables al mezclarse la fase acuosa del concentrado de flotación con las colas primarias y secundarias (que son enviadas hacia la presa de jales).
- Evaluación periódica de la metodología.
- Gradiente de concentraciones de xantato y de MIBC en los jales.
- Determinar si los xantatos y el MIBC empleados en el proceso de flotación contaminan el agua de la laguna de tulares en la planta peletizadora.

12.1. Lote 1

A. Determinación de xantato y sus derivados

Para evaluar la mejor forma de preservar las muestras para la determinación de xantatos y/o sus derivados en los distintos puntos del proceso, se utilizó el primer lote proveniente de la flotación en la columna piloto del consorcio minero, para lo cual las muestras colectadas de la alimentación, el concentrado de sulfuros y de las colas de la flotación (concentrado de magnetita) fueron filtradas y estabilizadas a pH igual a 10 y en otra serie de muestras no se hizo algún tratamiento; en ambos casos las determinaciones se realizaron 3 días después de la separación de la fase acuosa.

Muestras preservadas

- **Alimentación de pulpa (AP-1).** A la entrada de la columna se detecta el XAP en concentración menor (63.5 %) que la preparada (Figura 21a), Esta disminución puede deberse a la adsorción del xantato en los sulfuros de hierro durante la fase de acondicionamiento de la pulpa en el tanque agitador, ya que la concentración de xantato evaluada únicamente es en la fase acuosa y no en la fase sólida, de hecho en la parte superior de la pulpa dentro del tanque de acondicionamiento se aprecia una capa de sulfuros adheridos a la espuma formada por la turbulencia durante la agitación. Se observa que el máximo aparece un poco desplazado con respecto al espectro de una

disolución estándar de xantato en agua de proceso. Esto podría deberse a la formación de algún producto de reacción del xantato.

- **Concentrado de Flotación (CF-1).** Los máximos de absorción indican la presencia de XAP en la fase acuosa en una concentración de 3.4×10^{-6} M. Teniendo en cuenta el balance de materia, se estima que el xantato amílico encontrado en disolución en el concentrado de sulfuros representa aproximadamente el 4 % de todo el xantato añadido (Figura 21b).
- **Colas de Flotación (CoF-1).** En esta muestra no se observa pico de xantato o sus derivados, pero si un pico pequeño a 241.00 nm (Figura 21c). Este pico pudiera corresponder a hierro disuelto. También se aprecia en el espectro del agua de proceso, comparado con el espectro de la fase acuosa del concentrado de sulfuros y con el espectro de un estándar de hierro disuelto en agua destilada.

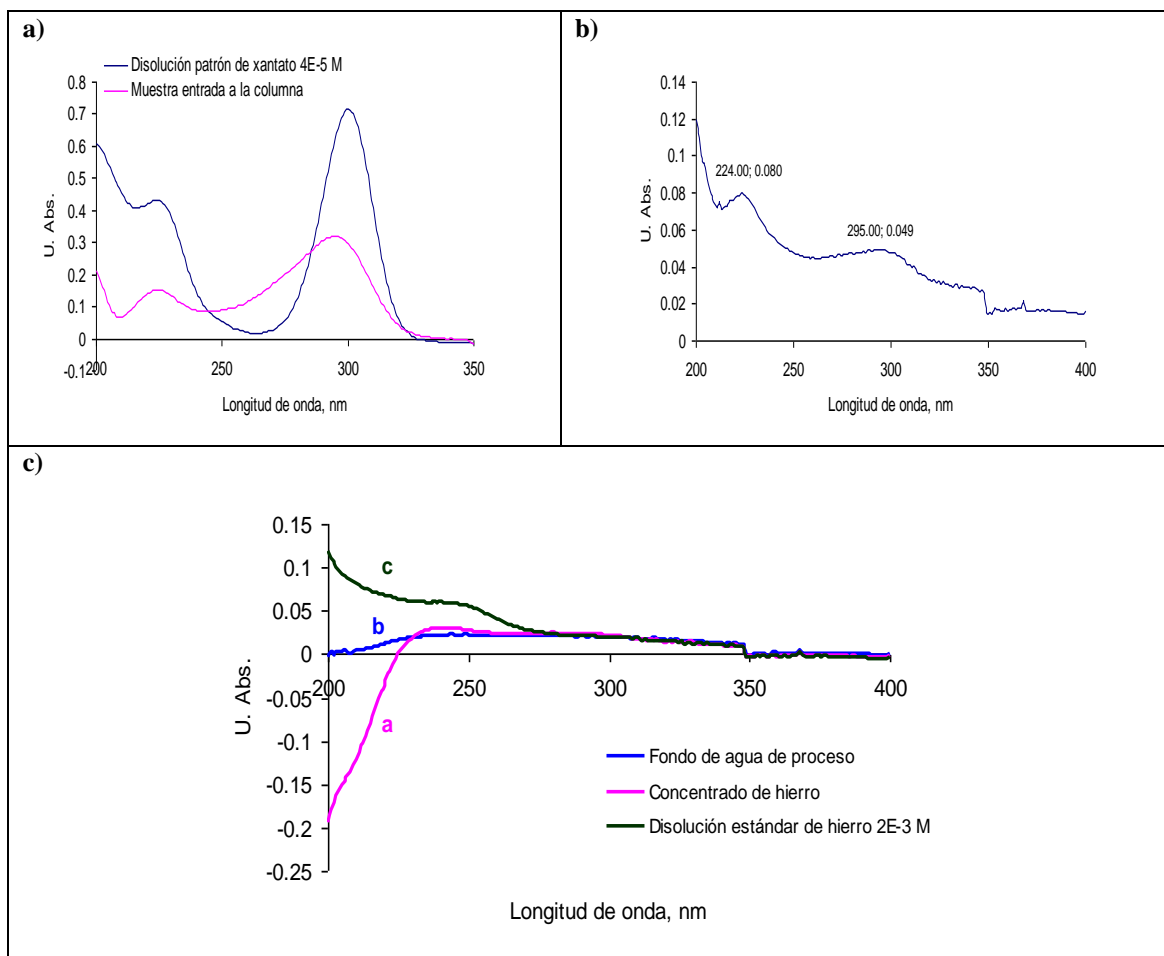


Figura 21. Determinación de xantatos, Lote 1 muestras preservadas, Espectros de UV: a) Muestra AP-01, b) Muestra CF-1 y c) Comparación de los espectros UV de la Muestra CoF-1, el agua de proceso y una disolución patrón de hierro en agua destilada.

Muestras no preservadas

Estas muestras se tomaron el día 20/06/08 y se guardaron sin filtrar (es decir, se conservaron en forma de pulpa fase acuosa y fase sólida juntas) y no se realizó ajuste del pH, almacenándose a 4 °C. En ninguna de las 3 fases acuosas de los productos de la columna de flotación se detectó XAP y se obtuvieron espectros casi idénticos (Figura 22) Estos resultados indican que el tiempo de contacto entre agua (que contiene concentraciones residuales de reactivos) y el sólido ha sido suficiente para que el xantato disuelto sea adsorbido sobre los sulfuros presentes en las muestras en forma de pulpas, incluso en el caso de la muestra a la entrada de la columna, donde la concentración de xantato es alta.

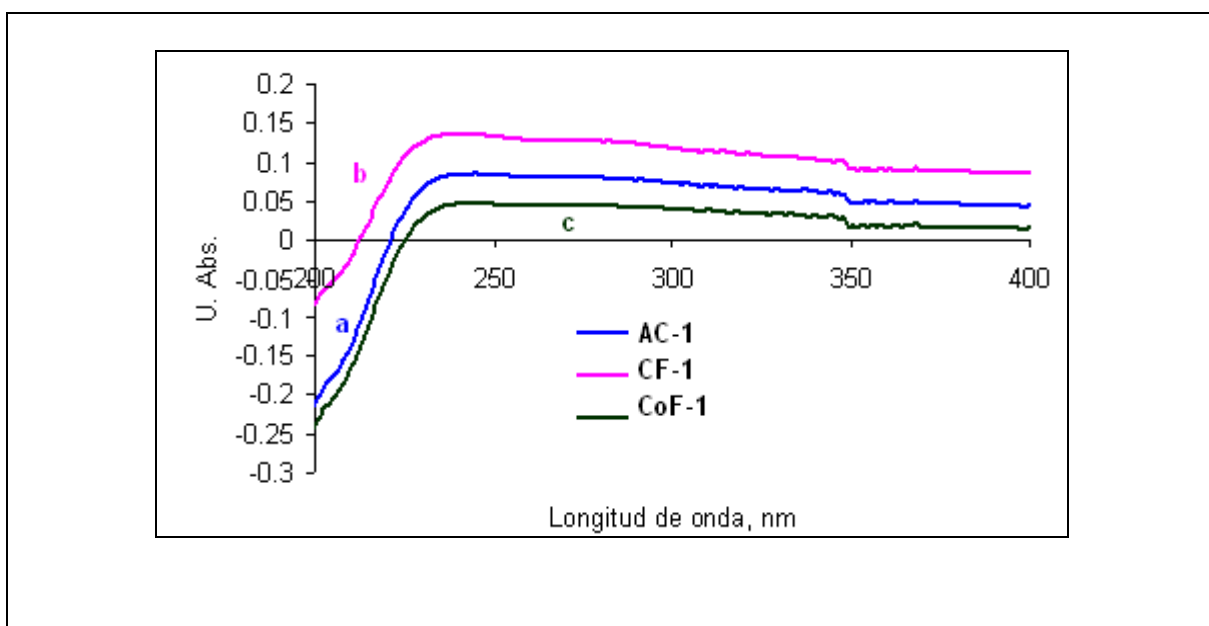


Figura 22. Espectros UV, Muestras del Lote I, sin preservar

B. Medida de MIBC

En lo que se refiere al MIBC se procedió de manera similar a la descrita en el apartado 6.3, los resultados se describen a continuación:

- **Muestras preservadas.** A la entrada de la columna se detecta sólo el 44 % del MIBC introducido, posiblemente por adsorción inespecífica a la pulpa, o al eliminarse por evaporación; de acuerdo con el valor teórico de evaporación es muy probable que la disminución de la concentración sea por esta vía o degradación. En el concentrado de

flotación (CF-1) se detecta poco MIBC (5.8 mg/L, que representa el 7.1 % de lo que se introduce en la columna), hasta no ser detectado después de dos días del proceso de flotación. En las colas de flotación (CoF-1) se detecta aproximadamente la misma concentración de MIBC que la encontrada en la entrada (7.2 mg/L, que corresponde con el 43 % del MIBC añadido). El MIBC en esta muestra disminuye un 66 % después de 3 días.

- **Muestras no preservadas.** El MIBC detectado el primer día corresponde al descrito para las muestras filtradas. Tras 3 días de almacenamiento, se obtienen unos valores del 6 %, < LD y 37 % en la muestra a la entrada de la columna, en el concentrado de sulfuros y en el concentrado de hierro, respectivamente. La disminución de los niveles sigue el mismo comportamiento en las muestras filtradas y en las no filtradas, por lo que la disminución parece deberse a procesos de evaporación y no a adsorción sobre el material sólido.

Los resultados obtenidos de la experimentación relacionada con la preservación de la muestras nos llevan a concluir que la degradación del xantato se debe principalmente a su interacción con la pulpa. En el Cuadro M se resumen los resultados obtenidos para las muestras del Lote 1.

Cuadro M. Muestras del Lote 1.

Clave	pH (27.4 °c)	Preservadas		Sin Preservar	
		Xantatos	MIBC	Xantatos	MIBC
AP-1	7.66	63.5 % (menos de la inicial)	7.2 mg/L	63.5 % (menos de la inicial)	7.2 mg/L
CF-1	7.55	3.4×10^{-6} M	5.8 mg/L	3.4×10^{-6} M	5.8 mg/L
CoF-1	7.61	<LD	7.2 mg/L	<LD	7.2 mg/L

*LD: Límite de detección

C. Evolución del xantato amílico y del MIBC con el tiempo

Tras los análisis de las muestras recibidas por parte del Consorcio minero, se procedió a mezclarlas, reproduciendo las condiciones del proceso de beneficio, de acuerdo a las proporciones indicadas en el balance de materia del Anexo II. El concentrado de sulfuros (espumas) se mezcló con las colas primarias, secundarias y agua de proceso, en las proporciones que se describen en el Cuadro N. El concentrado de hierro (colas) se espesó (se dejó decantar la muestra y se eliminó parte del volumen sobrenadante, que se añadió a la mezcla de sulfuros con las colas primarias y secundarias), según el balance descrito en el

Anexo II. Estas muestras así preparadas fueron periódicamente analizadas para observar la evolución del xantato amílico y del MIBC con el tiempo.

Cuadro N. Proporciones empleadas para preparar la muestra de jales.

Muestra	CF-1	CoF-1	Colas de sulfuros			Agua de proceso
			Primarias	Secundarias	Terciarias	
Parte sólida, g	1.1	--	19.8	10.4	--	
Parte líquida, mL	14.8	56.3	282.2	623.0	351.5*	1279.1

* Agua de proceso.

En el caso de la muestra CF-1, ésta se mezcló con un volumen de disolución procedente del espesamiento de las colas de concentrado de hierro, así como con sólidos de las colas primarias y secundarias y agua de proceso (las colas terciarias no se consideran por ser poco significativas en cuanto a cantidad de sólido, por lo que el volumen de líquido procedente de las colas terciarias se sustituye por agua de proceso). Con dicha mezcla, ya no es posible detectar ningún xantato residual, ya que la dilución que ocurre por condiciones propias del proceso de beneficio hace que la concentración esté por debajo del límite de detección de los métodos analíticos. Lo mismo ocurre para el MIBC, aunque la concentración inicial de esta sustancia no es la real ya que se fue evaporando ésta con los días. Siguiendo el esquema del Anexo II, la mezcla se dejó espesar, y la muestra espesada se utilizó en los estudios de desorción del xantato de los sulfuros.

Con respecto a las colas de flotación o concentrado de hierro (CoF-1), parte del volumen de la disolución se utilizó para mezclarse con las espumas o concentrado de sulfuros y con las colas de sulfuro, el resto fue enviado a peletizado por el ferroaducto, después de cierto tiempo de almacenamiento (indeterminado), y de unas 8 horas de recorrido. Una vez en el peletizado, parte del agua utilizada para el transporte de la magnetita, es descargada directamente en la laguna de tulares, mientras que el resto de la disolución con la pulpa va al horno de cocción, por lo que cualquier concentración residual de las sustancias en estudio se destruye. El nivel de MIBC va disminuyendo con el tiempo.

12.2. Lote 2

La prueba de flotación se llevó a cabo el 10 de julio de 2008 en las instalaciones del Consorcio minero. Las muestras colectadas de cada uno de los flujos de la celda de columna fueron filtradas al vacío para separar la fase acuosa de la sólida, para

posteriormente preservarlas a 4 °C con hielo y enviarlas al laboratorio para sus análisis y estudios, las cuales fueron recibidas el 11 de julio de 2008.

Análisis de xantato amílico. Cada fase acuosa se analizó a temperatura ambiente (20° C). En la Figura 23 se muestran los espectros UV obtenidos, los cuales se comparan con el espectro para xantato amílico en agua de proceso a un nivel de concentración de 2×10^{-5} M, que es el nivel de concentración introducido a la celda de columna.

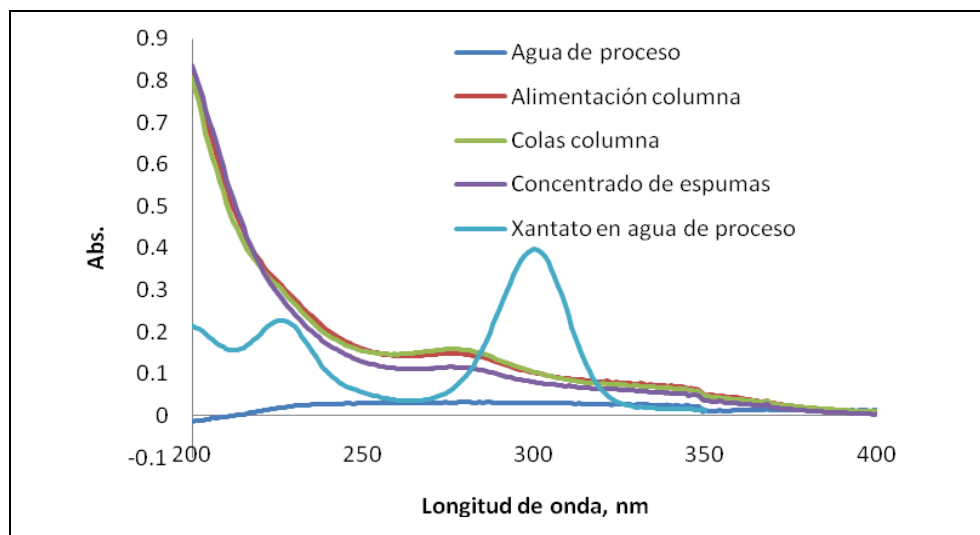


Figura 23. Espectros UV. de la fase acuosa de cada uno de los flujos de la celda de flotación correspondientes al Lote 2

En los espectros mostrados se observa que en ninguna de las muestras, ni siquiera en la muestra de Alimentación de pulpa, se observa xantato amílico en niveles apreciables, lo que hace pensar que en todos los casos se ha producido adsorción del mismo en el sulfuro de hierro presente en el concentrado de magnetita durante el acondicionamiento de la pulpa y durante el tiempo de contacto dentro de la celda de columna. Los espectros obtenidos de las muestras de AP-2 y de CoF-2 son muy similares, siendo el obtenido para la muestra de CF-2 cualitativamente igual, aunque con absorbancias menores. La forma de los espectros indica que tenemos presentes en la fase acuosa una mezcla de sustancias diferentes al xantato amílico.

Una vez analizadas cada una de las fases acuosas de los productos de la flotación correspondientes al lote 2, tanto el concentrado de sulfuros como las colas de flotación se mezclaron con sus respectivas fases sólidas; posteriormente se realizaron las mezclas que permitieran simular los flujos del proceso de beneficio de acuerdo al diagrama de flujo mostrado en el Anexo II, en donde el concentrado de sulfuros junto con las colas primarias

y secundarias serían enviados hacia la presa de jales y las colas de la flotación (concentrado de magnetita), después de ser espesadas, se enviarían hacia la planta peletizadora a través del ferroaducto. Estas mezclas, fueron analizadas a diferentes intervalos de tiempo para evaluar la degradación de los reactivos residuales en sus respectivas fases acuosas y mediante la cual se predecirán las concentraciones residuales de los reactivos tanto en la presa de jales como en la planta peletizadora. En la Figura 24 se muestran los resultados obtenidos de estas pruebas y el espectro de la fase acuosa obtenida en el concentrado de flotación. Como puede observarse, el espectro de la mezcla del concentrado de flotación junto con las colas primarias y secundarias es idéntico al del agua de proceso, por lo que los productos residuales están por debajo de los límites de detección del método (<0.05 mg/L), muy probablemente se encuentren adsorbidos en su totalidad sobre la superficie de los sulfuros de hierro presentes en las colas primarias y secundarias provenientes de la separación magnética, los cuales representan una superficie reactiva fresca que permite la adsorción del xantato residual presente en la fase acuosa. Por otro lado, en lo que respecta a las colas de flotación (concentrado de magnetita), una vez que se llevó a cabo la mezcla con su respectiva fase sólida se observó una disminución de las absorbancias a longitudes de onda bajas, lo que puede deberse a que determinadas sustancias se adsorben sobre los materiales sólidos, o también a la eliminación de disulfuro de carbono por volatilización durante la mezcla.

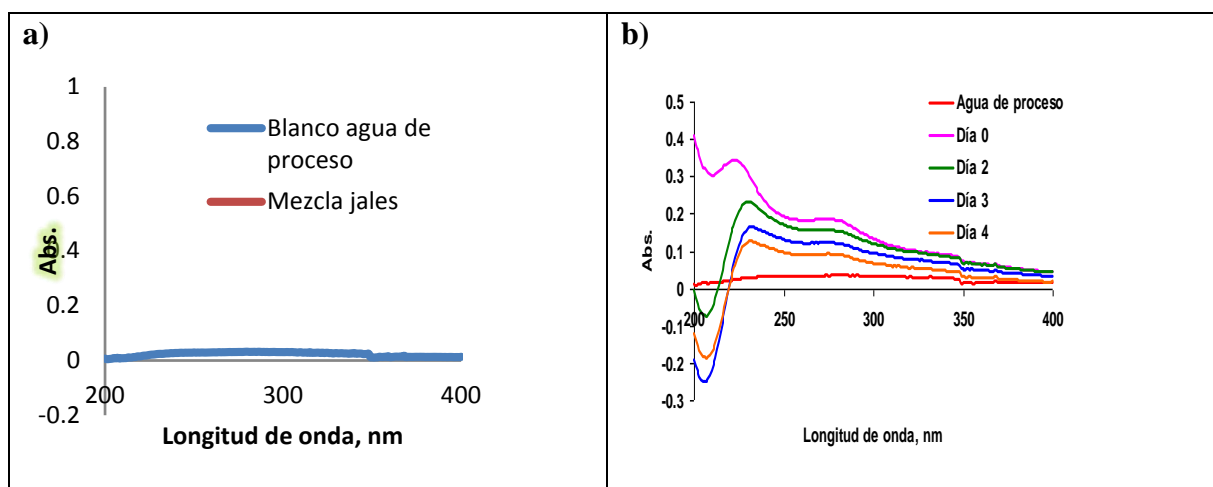


Figura 24. Lote 2: a) Espectros UV obtenidos para las mezclas realizadas para simular los jales las colas de flotación (concentrado magnetita) b) Espectros UV obtenidos para la muestra del concentrado de flotación (sulfuros) en función del tiempo

Análisis de MIBC. Los resultados obtenidos para el MIBC en la fase acuosa de AP-2, CoF-2 y en CF-2 fueron de 3.8 mg/L, 3.3 mg/L y 3.2 mg/L respectivamente. En la entrada de la columna se detectó sólo 10.68 mg de MIBC (teóricamente, entre la entrada a

columna y el Sparger se introducen 37.3 mg). En el concentrado de sulfuros se detectan 0.75 mg de MIBC, y en las colas de hierro 9.16 mg de MIBC. En principio, una concentración homogénea de MIBC en todos los puntos del proceso es esperable, ya que después de realizada la mezcla, el MIBC se distribuye homogéneamente. Sin embargo, como en los resultados de la prueba del 20 de junio de 2008, sólo se detecta una parte del MIBC introducido y es muy probable que esto se deba a que durante la fase de acondicionamiento, previo a la alimentación de la pulpa a la celda de columna, la turbulencia generada por el agitador produce espuma y esto pudiera estar reduciendo en alguna medida la cantidad de MIBC a la entrada de la columna piloto.

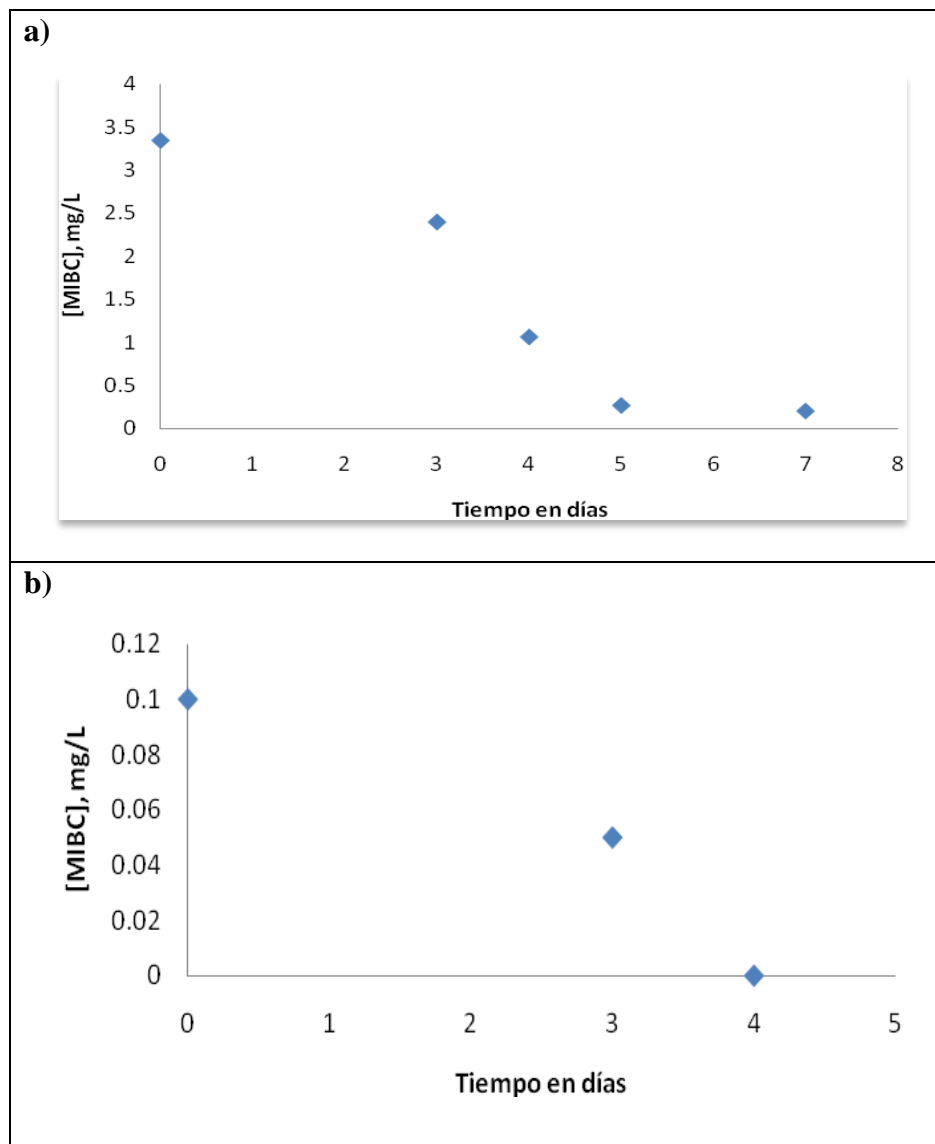


Figura 25. a) Concentración de MIBC en función del tiempo en el concentrado de magnetita espesado (colas de flotación) y b) Concentración de MIBC en función del tiempo en la muestra CF-2 que sería enviada hacia la presa de jales.

Las mezclas realizadas para simular los flujos del proceso de beneficio tanto para el concentrado de magnetita como la mezcla de las colas primarias y secundarias provenientes de la separación magnética con el concentrado de sulfuros de la flotación, fueron analizadas diariamente para determinar la concentración residual del MIBC. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 25.

Como puede observarse la concentración del MIBC en la fase acuosa se degrada rápidamente a través del tiempo, lo cual puede ser atribuido a su posible evaporación y a su degradación. Los resultados obtenidos a partir de los análisis realizados en los productos de la flotación ponen de manifiesto que no es posible detectar concentraciones residuales de xantato ni de MIBC en las colas de flotación que serían enviados hacia la presa de jales.

En el Cuadro O se muestra un resumen con los resultados obtenidos en la fase acuosa de cada uno de los productos de la flotación piloto correspondientes al Lote 2.

Cuadro O. Muestras del Lote 2

Clave	pH (18.4 °C)	Xantatos (mg/L)	MIBC (mg/L)
AP-2	7.70	<LD	3.8
CF-2	7.68	<LD	3.2
CoF-2	7.78	<LD	3.3

*LD. Límite de detección

12.3. Lote 3

El 6 de agosto de 2008 se corrió la tercera prueba de flotación correspondiente al Lote 3 utilizando concentrado producido por las plantas de beneficio. Estas muestras, al igual que las del Lote 2, fueron filtradas al vacío para separar de cada una, los productos de la celda de columna en sus respectivas fases (acuosa y sólida), posteriormente fueron preservadas en hielo a 4 °C y enviadas al laboratorio para sus análisis y estudios. Se recibieron tanto muestras acuosas como sólidos.

Análisis de xantato amílico. Las fracciones acuosas fueron analizadas a temperatura ambiente (20 °C). En la Figura 26 se muestran los espectros UV obtenidos y se observa que en ninguna de las muestras se detecta xantato amílico, al igual que con el Lote de muestras 2, razón por la cual se piensa que en todos los casos se ha producido adsorción del mismo durante la fase de acondicionamiento previo a la flotación de sulfuros.

Análisis de MIBC. Los resultados obtenidos para el MIBC en la fase acuosa de AP-3, CoF-3 y CF-3 fueron de 7.2 mg/L, 4.7 mg/L y 6.6 mg/L respectivamente. Se observa que las concentraciones de MIBC en el concentrado y colas de flotación son menores a la obtenida en la alimentación de pulpa. En el Cuadro P, se muestran los resultados obtenidos con el Lote 3.

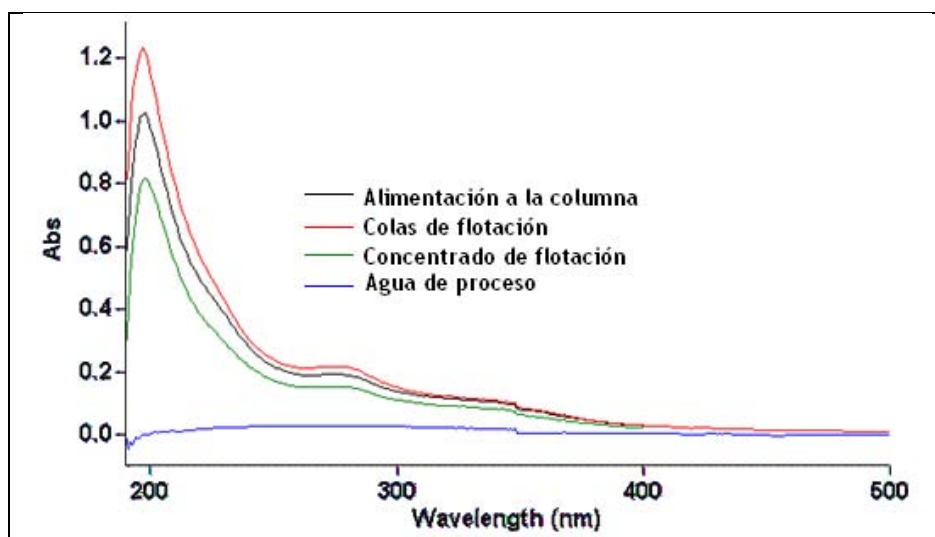


Figura 26. Espectros UV en la fase acuosa de las muestras correspondientes al Lote 3.

Cuadro P. Muestras del Lote 3

Clave	Xantatos (mg/L)	MIBC(mg/L)
AP-3	<LD	4.03
CF-3	<LD	1.68
CoF-3	<LD	0.41

*LD. Límite de detección

12.4. Lote 4

El 24 de septiembre de 2008 se corrió la cuarta prueba de flotación correspondiente al Lote 4 utilizando concentrado producido por las plantas de beneficio. Estas muestras, al igual que las de los lotes anteriores, fueron filtradas al vacío para separar de cada una, los productos de la columna. Posteriormente fueron preservadas en hielo a 4 °C y enviadas al laboratorio para sus análisis y estudios. Se recibieron tanto muestras acuosas como muestras de sólidos.

Análisis de xantato amílico. Las fracciones acuosas de cada una de las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente (20° C). En la Figura 27 se muestran los

espectros UV obtenidos, en la cual se aprecia que en ninguna de las muestras, inclusive en la muestra de alimentación de pulpa, se observa xantato amílico en niveles apreciables, al igual que con los lotes de muestras 2 y 3, por lo que se piensa que en todos los casos se ha producido adsorción del mismo a la pulpa durante el acondicionamiento previo a la flotación con la celda de columna piloto.

Análisis de MIBC. Los resultados obtenidos para el MIBC en la fracción acuosa de AP-4, CoF-4 y CF-4 fueron de 7.2 mg/L, 6.6 mg/L y 4.7 mg/L respectivamente. Las concentraciones de MIBC en las fracciones acuosas tanto del concentrado de flotación como en las colas de flotación, son menores que las medida en la entrada de la celda de columna.

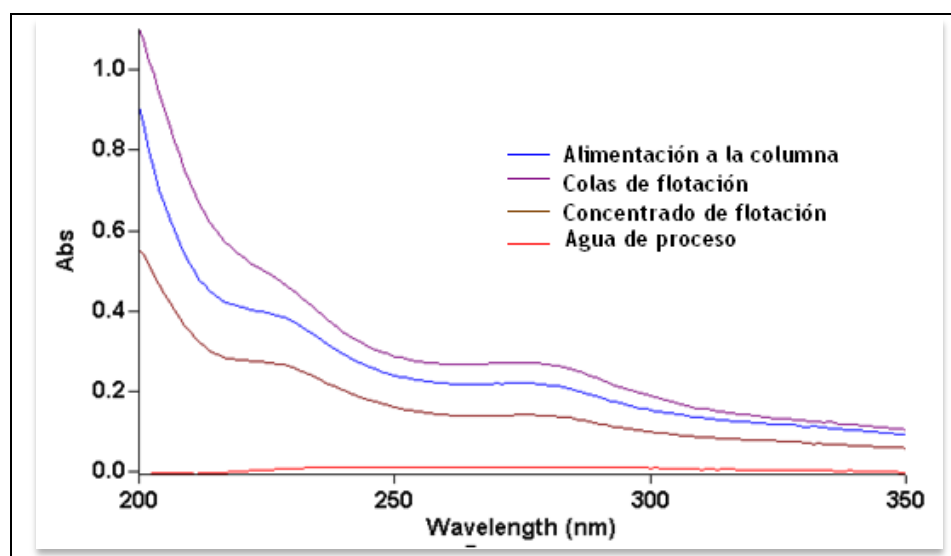


Figura 27. Espectros UV. Fracción líquida de las Muestras del Lote 4.

En el Cuadro Q se resumen los resultados del Lote 4.

Cuadro Q. Muestras del Lote 4			
Clave	pH (°C)	Xantatos (mg/L)	MIBC(mg/L)
AP-3	7.05	<LD	7.2
CF-3	7.36	<LD	4.7
CoF-3	7.40	<LD	6.6

*LD. Límite de detección

12.5. Lote 5

El 1 de octubre de 2008 se efectuó otra prueba de flotación con la columna piloto del consorcio minero. En esta prueba cada uno de los productos de la columna fueron filtrados al vacío para separar la fase acuosa de la fase sólida, las cuales fueron preservadas en hielo a 4 °C y posteriormente enviadas al laboratorio para sus análisis.

Análisis de xantato amílico. Las fracciones acuosas de cada uno de los productos de la celda de flotación piloto se analizaron a temperatura ambiente (20 °C). En la Figura 35, se muestran los espectros UV obtenidos.

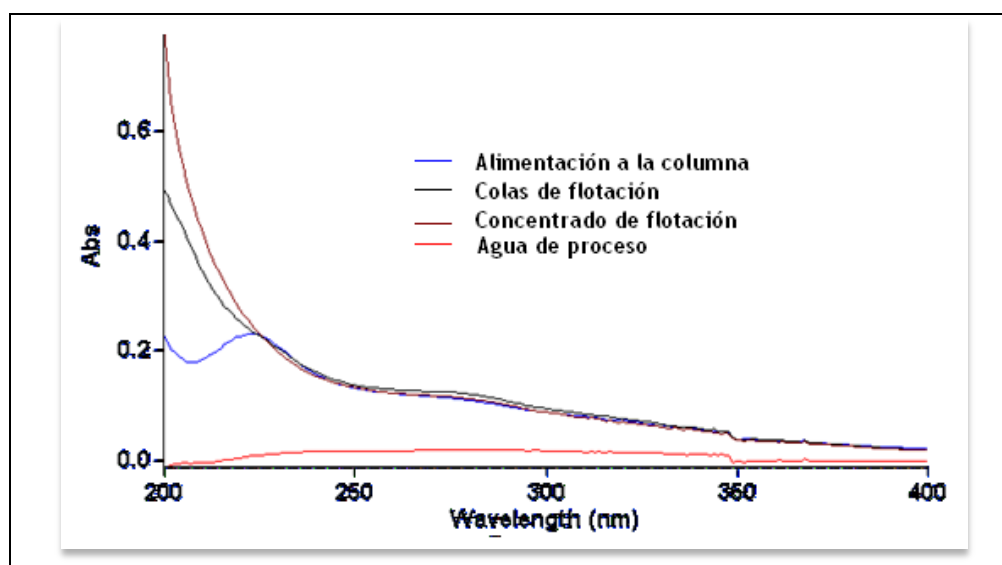


Figura 28. Espectros UV. Fracción acuosa de las muestras correspondientes del Lote 5.

En los espectros UV mostrados en la Figura 28 se aprecia que el máximo se encuentra aproximadamente en 275 nm, los productos presentes no tienen una similitud con los espectros del xantato y sus derivados. Solo el espectro de la fase acuosa correspondiente a la alimentación de pulpa de flotación presenta un pico aproximadamente en 225 nm, pero no es muy relevante este hecho, ya que es antes de que entre al proceso de flotación y una parte del XAP se adsorbe a la superficie de los sulfuros de hierro durante el acondicionamiento.

Análisis de MIBC. Los resultados obtenidos para el MIBC en la fase acuosa de los productos AP-5, CoF-5 y CF-5 fueron de 3.38 mg/L, 3.46 mg/L y 2.51 mg/L

respectivamente. Se observa que las concentraciones de MIBC tanto en la fase acuosa del concentrado de flotación como en las colas de flotación fueron menores a la obtenida en la alimentación de pulpa. En el Cuadro R, se resumen los resultados del Lote 5.

Cuadro R. Muestras del Lote 5.

Clave	pH (18.5 °C)	Xantatos (mg/L)	MIBC (mg/L)
AP-3	7.16	ND	3.38
CF-3	6.98	ND	2.51
CoF-3	7.01	ND	3.46

*ND. No detectados

13. Desorción de xantatos.

Ante la inquietud acerca de la posible desorción del XAP de la superficie del concentrado de flotación (sulfuros de hierro), se realizaron pruebas de desorción utilizando agua de lluvia de la zona de Minatitlán, lugar donde está ubicado el Consorcio minero y su presa de jales, cuyo pH fue de 5.64 a una temperatura de 20.1 °C.

Las fases sólidas de los concentrados de sulfuros de los lotes 4 y 5 se pusieron en contacto con agua de lluvia para evaluar la posible desorción del xantato, para lo cual se colocaron en recipientes de aproximadamente un litro y se les agregó agua de lluvia en exceso, se mantuvieron en agitación por 10 min, y se dejaron sedimentar. Se obtuvo el espectro UV de la parte acuosa de cada muestra, en un intervalo de longitud de onda de 200 a 400 nm, tomando como blanco agua de lluvia (Figura 29). Como se puede apreciar, en ningún caso ocurre la desorción de xantato por el agua de lluvia, lo cual es congruente con lo reportado en la literatura de que no ocurre desorción de xantato a $\text{pH} < 11$, Cuadro S.

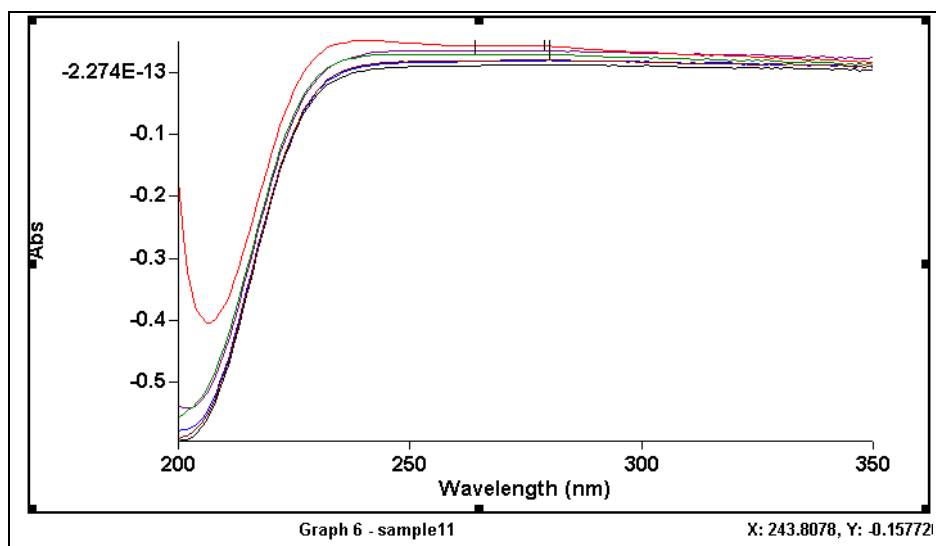


Figura 29. Espectros de desorción del XAP de los concentrados de sulfuros (fase sólida) de los Lotes 4 y 5.

14. Peligro potencial de toxicidad de las descargas del proceso de flotación

En las secciones anteriores, se presentaron y discutieron los resultados obtenidos durante la Investigación. Como se puede apreciar en el Cuadro S, solo en el Lote 1, se detectó XAP en dos muestras (0.7 mg/L) y en el resto de las muestras se informa con < LD (valor menor al límite de detección, en este caso 0.047 mg/L), es decir, si hubiera XAP presente en cada una de las muestras la concentración sería inferior a 0.047 mg/L. Las muestras analizadas en los diferentes Lotes incluyen las muestras de agua que se envían por el ferroaducto a la planta peletizadora y, adicionalmente, se analizó una muestra tomada de la Laguna Tular, todos los casos presentan concentraciones < 0.047 mg/L (valor menor al límite de detección para el método analítico de la determinación de xantato), a excepción de las 2 muestras que ya se mencionaron. Estudios detallados realizados en operaciones mineras han llegado a la conclusión de que la descarga de xantatos al medio ambiente no parece presentar problemas ecológicos (Trudgett, 2005). Una gran proporción de los reactivos nunca alcanza el destino final, ya que la biodegradación aparece como el método más común para su eliminación.

Cuadro S. Concentrado de resultados

Lote	Clave	T (° C)	pH	XAP (mg/L)	MIBC (mg/L)
1	AP-1		7.66	63.5 % (< inicial)	7.2
	CF-1	27.4	7.55	0.7	5.8
	CoF-1		7.61	<LD	7.2L
	Lagunas Tulares			<LD	
	AP-2		7.70	<LD	3.8
2	CF-2	18.4	7.68	<LD	3.2
	CoF-2		7.78	<LD	3.3
3	AP-3		7.3	<LD	4.03
	CF-3	18.1	7.34	<LD	1.68
	CoF-3		7.39	<LD	0.41
	AP-4		7.05	<LD	7.2
4	CF-4	17.5	7.36	<LD	4.7
	CoF-4		7.40	<LD	6.6
5	AP-5		7.16	<LD	3.38
	CF-5	18.5	6.98	<LD	2.51
	CoF-5		7.01	<LD	3.46

Alimentación de pulpa (AP), Concentrado de Flotación (CF) y Colas de Flotación (CoF), < LD: por abajo del Límite de detección, para XAP (0.047 mg/L).

Xu, Lay y Korte (1988) reporta que a niveles por debajo de 20-25 mg/L los xantatos son biodegradables, estas concentraciones son 400 veces superiores a 0.047 mg/L. Bajo condiciones ambientales normales, la vida media de los xantatos es de aproximadamente 4 días. Xu, Lay y Korte (1988) sugieren que “los alquilxantatos” pueden clasificarse como

microcontaminantes dañinos para sistemas acuáticos en concentraciones superiores a 2 mg/L (la cual es ≈ 40 mayor a 0.047 mg/L).

Webb, Ruber y Leduc (1976) llevaron a cabo estudios de toxicidad a corto plazo sobre truchas; de estos estudios se obtuvieron valores de LC_{50} de entre 0.5 y 2 mg/L durante un período de 28 días para etil-, isopropil- y amilxantatos (concentraciones 10 y 40 veces mayores a 0.047 mg/L).

En relación a las concentraciones de MIBC encontradas en las muestras, incluyendo las muestras de agua que se envían por el ferroaducto a la planta peletizadora, y en la muestra tomada de la Laguna Tular (máxima de 7.2 mg/L, en muestras de alimentación a columna), los valores de toxicidad encontrados en la literatura para ratas y ratones (Rata LC_{83} : 2000 mg/L y raton LC_{60} : 4600 mg/L), son 270 y 638 veces mayores a la máxima concentración encontrada en muestras. Gingell y su grupo de investigación (2003), después de estudiar el metabolismo del MIBC en ratas concluyeron que es muy improbable que el MIBC cause algún tipo de toxicidad (ver sección 3.2 para más detalles).

Conclusiones

Las conclusiones que se establecen de acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio son las siguientes:

- La metodología desarrollada permite hacer un análisis cualitativo, por medio de mediciones espectrofotométricas UV y FT-IR, para monitorear al xantato amílico y/o sus derivados.
- Los métodos desarrollados permiten la cuantificación de forma independiente del xantato amílico, perxantato y dixantógeno, así como la cuantificación en forma conjunta del xantato amílico y sus derivados.
- Los límites de detección de los métodos desarrollados son para cada caso (xantato, perxantato y determinación conjunta) menores a 0.12 mg/L, mientras que para el dixantógeno es de 1 mg/L, y tienen una precisión mayor al 95 %, para los 3 primeros casos y mayor a 90 % para el dixantógeno.
- La aplicación de la metodología desarrollada a 5 lotes del proceso de flotación efectuado con la columna piloto del CMPC, mostraron que no existe evidencia de la presencia de xantato amílico o alguno de sus derivados en las muestras de concentrados de flotación (concentrado de sulfuros de hierro) y de las colas de flotación (concentrado de magnetita).
- Las muestras analizadas en los diferentes lotes, incluyen las muestras de agua que se envían por el ferroaducto a la planta peletizadora, y en la muestra tomada de la Laguna Tular, en todos los casos se presentan concentraciones menores a 0.047 mg/L (valor menor al límite de detección para el método analítico de la determinación de xantato).
- El método colorimétrico para la determinación de MIBC tomado de la literatura se mejoró y adecuó a la matriz.
- El límite de detección del método colorimétrico para MIBC desarrollado es de 0.07 mg/L y tiene una precisión mayor al 95 %.
- Con la aplicación de la metodología desarrollada se demostró que no existe evidencia de la presencia de MIBC en el concentrado de sulfuros ni en las colas de flotación en concentraciones mayores a 5 mg/L; sin embargo, se

recomienda el monitoreo de forma periódica en los sitios de interés una vez que el proceso de flotación se instale a escala industrial.

- En las muestras analizadas en los diferentes Lotes del proceso de flotación, se concluyó que de encontrarse presentes, los xantatos o sus derivados estarían en concentraciones menores a 0.047 mg/L. Las concentraciones de XAP encontradas en las descargas que serán enviadas a la planta peletizadora o a la laguna Tular son 40 veces inferiores a las concentraciones reportadas para considerar a los xantatos microcontaminantes dañinos para sistemas acuáticos (se consideran dañinos en concentraciones superiores a 2 mg/L), esto sin considerar la dilución que se espera ocurra como parte del proceso mismo.
- Las concentraciones de MIBC encontradas en las muestras (muestras de agua que se envían por el ferroaducto a la planta peletizadora y a la laguna Tular), presentan una concentración máxima de 7.2 mg/L. Esta concentración es entre 270 y 638 veces menor a los valores de toxicidad encontrados en la literatura para ratas y ratones (Rata LC83: 2000 mg/L y ratón LC60:4600 mg/L); y esto sin considerar la dilución que se espera ocurra como parte del proceso mismo.
- No existe evidencia de desorción de xantato o sus derivados por agua de lluvia en los concentrados de flotación.
- No existe evidencia de que pudiera ocurrir la desorción de MIBC por agua de lluvia de los concentrados de flotación.

Referencias

- Boening, D.W. (1998) "Aquatic toxicity and environmental fate of xanthates" *Mining Engineering* **50(9)** 65
- Borg, K., Gottofrey, G. y Tjalve, H. (1988) "Effects of some chelating agents on the uptake and distribution of 2Hg^{2+} in the brown trout (*Salmo trutta*): studies on ethyl- and isopropylxanthate, diethyl and isopropylthiophosphate, dimethyl- and diethyldithiocarbamate and pyridinethione" *Archives of Toxicology* **62** 387-391
- Bunton, C.A., Ng, P. and Sepulveda, L. (1974) "Acid-catalyzed hydrolysis of monoalkyl xanthates" *J. Org. Chem.* **39(8)** 1130-1134
- Cabrera, W.J., Maldonado E.S. and Ríos H.E. (2001) "Effect of Dodecyl Alcohol on the Potentiometric Response of an Isopropyl Xanthate Ion-Selective Electrode", *Journal of Colloid and Interface Science* **237(1)** 76-79.
- Cases J.M. y P. De Donato (1991). "FTIR analysis of sulphide mineral surfaces before and after collection: galena". *International Journal of Mineral Processing*, 33, 49-65.
- Celanese Chemicals (2003) "Ficha de Datos de Seguridad CE" Versión 5/E
- Chang, Yi-Kuo, Juu-En Chang and Li-Choung Chiang (2003) "Leaching behavior and chemical stability of copper butyl xanthate complex under acidic conditions" *Chemosphere* **52(6)** 1089-1094
- Chockalingam, E., Subramanian, S., Natarajan K.A. (2003) "Studies on biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa*" *Hydrometallurgy* **71** 249-256
- Dautzenberg, H. et al. (1985) "Decomposition of xanthates in flotation solutions" *Reagents in the Mineral Industry*, ed. M.J. Jones y R. Ohlatt, London: The Inst. Min. Metall. 47-48
- De Donato, P., Cases, J.M., Kongolo, M., Carrier, A. and Rivail, J.L. (1989) "Stability of the amyloxanthate ion as a function of pH: modelling and comparison with the ethylxanthate ion" *Int. J. Min. Process.* **25** 1-16
- Deo, N. and Natarajan, K.A. (1998) "Biological removal of some flotation collector reagents from aqueous solutions and mineral surfaces" *Minerals Engineering* **11(8)** 717-738
- Domínguez, P. (1997) "Estudio ambiental del xantato utilizado en un proceso de flotación" *Tesis para obtener el grado de Maestría en Ingeniería*, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México
- Fontenele, R.S., P. Hidalgo, I.G.R. Gutz, J.J. Pedrotti (2007) "Flow injection analysis of ethyl xanthate by in-line dialysis and UV spectrophotometric detection" *Talanta* **72** 1017-1022

- Fronk, N.G., 1982, The Dow Chemical Company, private communication, según se cita en Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, Vol 24, 2a Ed, pp 645-661, John Wiley & Sons, 1984
- Full Public Report (1995) "Sodium ethyl xanthate, priority existing chemical" *Australian Government Publishing Service*
- Gélinas, S., Finch J.A. (2007) "Frother analysis: Some plant experiences" *Minerals Engineering* **20** 1303–1308
- Gingell, R., Régnier, J.-F., Wilson, D.M., Guillaumat, P.-O., Appelqvist, T. (2003) "Comparative metabolism of methyl isobutyl carbinol and methyl isobutyl ketone in male rats" *Toxicology Letters* **136** 199-204
- Gottofrey, J., Bjoerklund, I. and Tjalve, H. (1988) "Effects of sodium isopropylxanthate, potassium amyloxanthate and sodium diethyldithiocarbamate on the uptake and distribution of cadmium in the brown trout (*Salmo trutta*)" *Aquatic Toxicology* **12** 171-184
- Hao, F.P., Silvester, E. y Senior, G.D. (2000) "Spectroscopic characterization of ethyl xanthate oxidation products and analysis by ion interaction chromatography" *Anal. Chem.* **72(20)** 4836-4845
- Harris J. y P. Finkelstein (1975). "Interactions between sulphide minerals and xanthates, I. The formation of monothiocarbonate at galena and Pyrite surfaces". *Int. J. Miner. Process*, **2**, 77—100.
- Hasebe y Osteryoung (1975) "Differential pulse polarographic determination of some carcinogenic nitrosamines" *Anal. Chem.* **47** 2412-2417
- Hasty, R.A. (1976) "Determination of dixanthogen by high-performance liquid chromatography" *Analyst* **101** 828-829
- Hasty, R.A. (1977) "Identification and determination of alkyl xanthate mixtures" *Analyst* **102** 519-524
- Hissner, F., Daus, B., Mattush, J. and Heinig, K. (1999) "Determination of flotation reagents used in tin-mining by capillary electrophoresis" *J. Chromatogr. A* **853** 497-502
- Hope, G. A., F. M. Buckley, C. G. Munce and R. Woods (2007) "Gold enhanced spectroelectrochemical investigation of 2-mercaptobenzothiazole, isopropyl xanthate and butylethoxycarbonylthiourea adsorption on minerals" *Minerals Engineering* **20(10)** 964-969
- Huynh, T.K.X. and 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

- Iwasaki, I. and Cooke, S.R.B. (1958) "The decomposition of xanthate in acid solution" *J. Am. Chem. Soc.* **80** 285-288
- Jasim, S. y Tjalve, H. (1986) "Mobilization of nickel by potassium ethylxanthate in mice: comparison with sodium diethyldithiocarbamate and effect of intravenous versus oral administration" *Toxicol. Lett.* **31** 249-255
- Jones M.H. y Woodcock J.T. (1978) "Perxanthates - a new factor in the theory and practice of flotation" *International Journal of Mineral Processing* **5** 285—296
- Jones, M.H. and Woodcock, J.T. (1979) "Perxanthate determination in flotation solutions by ultraviolet spectrophotometry" *Talanta* **26** 815—820.
- Jones, M.H. and Woodcock, J.T. (1981) "**Formation and recognition of alkyl xanthyl thiosulphates in sulphide ore flotation liquors**" *International Journal of Mineral Processing*, **8** 125—145.
- Jones, M.H. and Woodcock, J.T. (1983) "Descomposition of alkyl dixanthogens in aqueous solutions" *Int. J. Miner. Process.* **10** 1-24
- Jones, M.H. and Woodcock, J.T. (1986) "Dixanthogen determination in flotation liquors by solvent extraction and ultraviolet spectrometry" *Anal. Chem.* **58** 588-591
http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=CA9140605723&JournalCode=CA
- Kékedy, L. and Kovács, I. (1976) "Polarographic investigation of the decomposition of xanthates in acid medium" *Revue Romaine de Chimie* **21(1)** 121-126
- Leja J. (1982). *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Plenum Press. Estados Unidos de América, pp. 228-259, 493-517 y
- Lascelles, D., Finch J.A. (2005) "A technique for quantification of adsorbed collectors: xanthate" *Minerals Engineering* **18** (2005) 257–262
- Little, L.H., Poling, G.W. y Leja, J. (1961) "Infrared spectra of xanthate compounds. II. Assignment of vibrational frequencies", *Can. J. Chem.* **39** 745-754
- Millican, R.J. and Sauers, C.K. (1979) "General acid-catalyzed decomposition of alkyl xanthates" *J. Org. Chem.* **44(10)** 1664-1669
- NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, METHOD: 1402, Issue 2
- Noskov, A.M. y Vorotnikova, V.A. (1976) "A spectroscopic study of the kinetics of the decomposition of aqueous solutions of potassium butyl xanthate with and without U.V. radiation" *Russian Journal of Physical Chemistry* **50(11)** 1697-1699
- Pomianowski, A. y Leja, J. (1963) "Spectrophotometric study of xanthate and dixanthogen solutions" *Canadian Journal of Chemistry* **41** 2219-2230

- Silva, L.I.B., Rocha-Santosa, T.A.P. y Duarte, A.C. (2008) "Comparison of a gas chromatography-optical fibre (GC-OF) detector with a gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID) for determination of alcoholic compounds in industrial atmospheres" *Talanta* **76** 395–399
- Souto, R.M., Laz, M.M. and González, S. (1997) "X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical studies on the interaction of potassium ethyl xanthate with metallic copper" *J. Phys. Chem. B* **101** 508-511
- Trudgett, M. (2005) "The ultra-trace level analysis of xanthates by high performance liquid chromatography" *Thesis for the degree of Master of Science, University of Western Sydney*
- Vermaak, M.K.G., P.C. Pistorius, J.A. Venter (2005) "Electrochemical and Raman spectroscopic studies of the interaction of ethyl xanthate with Pd–Bi–Te" *Minerals Engineering* **18** 575–584
- Vreugdenhil, A.J., Brienne, S.H.R., Markwell, R.D., Butler, I.S. and Finch, J.A. (1997) "Headspace analysis gas-phase infrared spectroscopy: a study of xanthate decomposition on mineral surfaces" *J. Molecular. Struct.* **405** 67-77
- Webb, M., H. Ruber, and G. Leduc (1976) "The Toxicity of Various Mining Flotation Reagents to Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*)" *Water Res.* **10(4)** 303-306
- Xu, Y., Lay, J.P. and Korte, F. (1988) "Fate and effects of xanthates in laboratory freshwater systems" *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **41** 683-689
- Zhou, C., Bahr, A. and Schwedt, G. (1990) "Separation and determination of xanthates in mixtures as dioxanthogens by normal-phase HPLC on a diol-phase" *Fresenius Z Anal. Chem.* **338** 908-911

Anexo I
HOJA DE SEGURIDAD

METILISOBUTILCARBINOL

1. Identificación

Nombre:	Metilisobutilcarbinol
Nombre comercial:	Metilisobutilcarbinol
Familia química:	Alcoholes
Sinónimos:	Alcohol metilamílico, 4-metil-2-pentanol

2. Composición e información de sus componentes

Componente	No. de CAS	% en peso	Peligroso
4-metil-2-pentanol	108-11-2	99	Peligroso

3. Identificación de peligros

Resumen de emergencia:

- Líquido y vapor inflamables
- Puede causar irritación del tracto respiratorio y ojos
- Puede causar irritación en la piel
- Es posible que el contacto prolongado o repetido seque la piel y ocasione irritación
- El material crea un peligro especial porque flota en agua

Posibles efectos a la salud

Vías de exposición: Piel, ojos, inhalación, ingestión

Efectos inmediatos

Piel:

Es posible que ocasione irritación dérmica. Es posible que el contacto prolongado o repetido seque la piel y ocasione irritación. Es posible que sea nocivo si se absorbe por la piel. Es posible que los síntomas de exposición incluyan: depresión del sistema nervioso central con dolor de cabeza, estupor, conducta no coordinada o extraña, o pérdida del conocimiento. piel seca, agrietada o inflamada.

Ojos:

Exposición a vapores y líquido ocasiona irritación en los ojos. Es posible que los síntomas de exposición incluyan: irritación, ardor, dolor, lagrimeo en los ojos y/o cambios en la visión.

Inhalación:

Ocasiona irritación en las vías respiratorias. Nocivo si se inhala. Es posible que los síntomas de exposición incluyan: depresión del sistema nervioso central con náusea, mareo, dolor de cabeza, estupor, conducta no coordinada o extraña, o pérdida del conocimiento, secreción nasal, ronquera, tos, dolor de pecho y dificultad para respirar.

Ingestión:

Posiblemente sea nocivo si se traga. Es posible que los síntomas de exposición incluyan: náusea, vómitos, pérdida de apetito, irritación gastrointestinal y/o diarrea. Depresión del sistema nervioso central con náusea, dolores de cabeza y lentitud mental.

Mutágeno:

No muestra potencial mutágeno en la mayoría de las pruebas *in vitro*.

Efectos en los órganos blancos:

Sobre exposición (exposición prolongada o repetida) puede causar: daño renal, depresión en el sistema nervioso central, daño a los ojos, irritación de las vías respiratorias, irritación de vías digestivas o resequedad de la piel.

Condiciones médicas para las cuales generalmente si reconoce un emperoramiento debido a la exposición:

Exposición significativa a este químico puede perjudicar a las personas con enfermedades agudas o crónicas de: las vías respiratorias, la piel, los ojos, los riñones, el sistema nervioso central y las vías digestivas.

4. Medidas de primeros auxilios

Piel:

Lavar la piel inmediatamente con abundante agua. Remover la ropa y los zapatos contaminados. Llamar a un médico si surge y persiste irritación. Lavar la ropa antes de volver a usarla. Limpiar los zapatos meticulosamente antes de volver a usarlos.

Ojos:

Lavar los ojos inmediatamente con abundante agua durante por lo menos 15 minutos. Si se usan lentes de contacto, removerlos si se puede hacer con facilidad. Obtener atención médica inmediatamente.

Inhalación:

Llevar a la víctima al aire fresco. Si no está respirando, dar respiración artificial. Si tiene dificultad para respirar dar oxígeno, obtener información médica.

Ingestión:

NO inducir el vómito. Obtener atención médica inmediatamente. Si la víctima esta

plenamente conciente, dar taza de agua. No dar nunca nada por la boca a una persona que ha perdido el conocimiento.

5. Medidas para combatir incendios

NFPA:	Salud: 2 Fuego: 2 Reactividad: 0
Punto de inflamación:	42.4 °C (108 °F)
Límites inflamables, en aire, % por volumen:	Superior: 5.5 %, Inferior: 1 %
Temperatura de autoignición:	360.3 °C (680 °F)
Productos de la combustión:	Monóxido De Carbono
Medios de extinción:	Usar CO ₂ o un agente químico seco para incendios pequeños. Usar una espuma formadora de capa acuosa tipo alcohol para incendios grandes.
Instrucciones de la lucha contra el fuego:	Deberá usarse agua rociada para enfriar las estructuras y los recipientes expuestos al fuego. Mantener el personal alejado y viento arriba del fuego. Si existe la posibilidad de la exposición a vapores o productos de combustión, usar el equipo completo para combatir incendios y un aparato respiratorio autónomo aprobado por NIOSH. Es posible que sustancias químicas oxidantes aceleren la velocidad de quema en una situación de incendio.
Preocupaciones Ambientales de la lucha contra el fuego:	Descontaminar los equipos de búnker y otros equipos para combatir incendios antes de volver a usarlos.

6. Medidas en caso de liberación accidental

Instrucciones en caso de fuga o derrame:	Eliminar las fuentes de ignición. Ver la Sección 8 para los equipos de protección personal apropiados. Contener el derrame con diques de tierra o absorbente no inflamable para minimizar el área contaminada. Si existe la posibilidad de incendio, inertizar el derrame con espuma que forma película de tipo alcohólico o usar un chorro de agua nebulizada para dispersar los vapores. Evitar el escurrimiento en el drenaje pluvial y las zanjas que conducen a vías fluviales. De requerirse, notificar a las autoridades estatales y locales. Colocar los recipientes con pérdidas en un área bien ventilada. Limpiar los derrames pequeños utilizando un absorbente no inflamable o lavándolos con pequeñas cantidades de agua. Contener los derrames más grandes con diques o absorbentes no inflamables. Limpiar aspirando o barriendo. Mantener alejadas a las personas no prescindibles; aislar el área de peligro y negar la entrada. Mantenerse viento arriba; evitar las áreas bajas. Aisle 800 metros ó 0.5 millas en todas las direcciones si un tanque, un vagón de tren, o un camión tanque está envuelto en fuego. El material crea un peligro especial porque flota en agua. Evaluar la situación del derrame, ya que es posible que el derrame no involucre grandes cantidades de contaminantes aéreos peligrosos en muchas situaciones de derrames al aire libre. Tal vez sea aconsejable en algunos casos un simple monitoreo de la situación hasta que se remueva el producto derramado.
---	---

7. Manejo y almacenamiento

Manejo:	Usar con ventilación adecuada. Mantener cerrados los recipientes cuando no están en uso. Abrir los recipientes siempre lentamente para permitir la ventilación de toda presión excedente. No respirar el vapor. Evitar el contacto con los ojos, la piel o la ropa. Lavarse meticulosamente con jabón y agua después del manejo. Descontaminar la ropa sucia meticulosamente antes de volver a usarla. Destruir la ropa de cuero contaminada. Es posible que este producto genere una carga estática. Aterrizar /poner a tierra los equipos al transferir el material para evitar una acumulación estática. En los Estados Unidos, los equipos eléctricos y los circuitos en todo el almacenamiento y manejo deberán conformarse a los requisitos del Código Eléctrico Nacional (Artículos 500 y 501) para una ubicación peligrosa.
Almacenamiento:	Mantener todos los recipientes herméticamente cerrados cuando no están en uso. Almacenar fuera de la luz solar directa, sobre un piso impermeable. No almacenar con materiales incompatibles. Ver Sección 10. Estabilidad y reactividad.

8. Controles de exposición/protección personal

Controles de ingeniería	Con frecuencia la ventilación general o por dilución es insuficiente como medio único para controlar la exposición de los empleados. Por lo general se prefiere ventilación local.
Equipos de protección personal	Una regadera y un lavajojos de seguridad deben estar fácilmente disponibles
Protección dérmica:	Usar ropa y guantes impermeables para evitar el contacto. Se recomienda caucho de butilo. Se podrá usar otro material protector, según la situación, si hay datos adecuados sobre la degradación y la permeabilidad disponibles. Si se utilizan otras sustancias químicas junto con esta sustancia química, la selección del material deberá basarse en la protección contra todas las sustancias químicas presentes.

Protección ocular/facial:

Usar goggles para salpicaduras químicas cuando hay una posibilidad razonable de contacto con los ojos.

Protección respiratoria:

Según el nivel de contaminantes en el lugar de trabajo y los límites de trabajo del respirador, usar un respirador aprobado por NIOSH. El siguiente es el equipo mínimo recomendado para un nivel de exposición ocupacional. Para calcular un nivel de exposición ocupacional ver la Sección 3, Sección 8 y Sección 11.

Para concentraciones >1 y <10 veces el nivel de exposición ocupacional: Usar un respirador purificador de aire de cara completa y cartucho(s) de vapor orgánico o un respirador de cara completa con canister de vapor orgánico o un respirador purificador de aire de potencia de cara completa equipado con cartucho(s) de vapor orgánico. El elemento purificador de aire deberá tener un indicador de fin de la vida de servicio, o se deberá establecer un régimen de cambio documentado. De lo contrario, usar suministro de aire.

Para concentraciones mas de 10 veces mayor que el nivel de exposición ocupacional y menores a 100 veces el nivel de exposición ocupacional o el IPVS (IDLH): Usar un respirador con suministro de aire de cara completa, tipo C operado en la modalidad de demanda a presión o flujo continuo.

Para concentraciones > 100 veces el nivel de exposición ocupacional o mayor que el nivel de IPVS (IDLH) o concentraciones desconocidas (como en emergencias): Usar un aparato respiratorio autónomo con máscara completa en la modalidad de demanda a presión o un respirador de cara completa con suministro de aire a presión positiva, tipo C, con un sistema de escape auxiliar de aparato respiratorio autónomo a presión positiva.

Para escape: Usar un aparato respiratorio autónomo con máscara completa o cualquier respirador específicamente aprobado para escapar.

Guías para la exposición

Componente	No. de CAS	% en peso	ACGIH TWA	ACGIH STEL	ACGIH CEILING	OSHA TWA:	OSHA STEL:	OSHA CEILING
4-metil-2-pentanol	108-11-2	99	25 ppm piel	40 ppm piel	-	25 ppm	-	-

Componente	No. de CAS	% en peso	STPS PPT	STPS CT	STPS TECHO	Umbral de olor
4-metil-2-pentanol	108-11-2	99	25 ppm piel	40 ppm piel	-	0.01 a 1 ppm

Componente	No. de CAS	% en peso	IPVS (DLH) 1990 NIOSH (Reconocido por OSHA)	IPVS (DLH) 1994 NIOSH
4-metil-2-pentanol	108-11-2	99	2000 ppm	400 ppm

9. Propiedades físicas y químicas

Aspecto:	Líquido móvil transparente, incoloro
Olor:	Ligeramente irritante a alcohol
Presión de vapor:	4.7 mm Hg a 20 °C
Densidad de vapor (aire =1 @ 20 °C)	3.53
Temperatura de ebullición (760 mm Hg):	132 °C (269.6 ° F)
Temperatura de fusión	<-50 °C (<-58 °F)
Solubilidad en agua @ 20 °C	1.82 g/ 100 g de H ₂ O
Gravedad específica:	0.808 a 20 °C
Peso molecular:	102.2 g/mol
Velocidad de evaporación (acetato de n-butilo=1):	0.26
Reactividad con agua:	No

10. Estabilidad y reactividad

Estabilidad:	Estable.
Condiciones a evitarse:	Evite el calor, las llamas, las chispas y otras fuentes de incendio.
Materiales a evitarse:	Mantener lejos de ácido sulfúrico y otros ácidos inorgánicos fuertes, aluminio o plomo (incluyendo equipos fabricados con estos metales) y agentes oxidantes como peróxidos, ácido nítrico, ácido perclórico o trióxido de cromo.
Combustión o productos de descomposición peligrosos:	Productos de descomposición térmica pueden incluir óxidos de carbono.
Polimerización peligrosa:	No habrá polimerización peligrosa.

11. Información toxicológica

Exposición aguda:	Excesiva exposición conduce a depresión del sistema nervioso central lo cual es generalmente reversible y es mostrado por dolor de cabeza, mareo, somnolencia, pérdida de coordinación e inconciencia.
DL50 Oral:	2.6g/kg (ratas); ligeramente tóxico a animales. Nausea, vomito, irritación gastrointestinal y diarrea pueden ocurrir.
CL50 Inhalación:	>3776 ppm (ratas; vapor; 4hrs.); ligeramente tóxico a animales. Los vapores son irritantes al tracto respiratorio.
Piel:	Repetido o prolongado contacto puede causar resequedad de la piel, dermatitis. Moderadamente irritante a piel de conejos. Ligeramente tóxico (DL50 Piel, conejo:2.9g/kg).
Ojos:	Líquido causa moderada a severa irritación en ojos de conejo. Los vapores son irritantes a los ojos.
Mutagenicidad:	No mutagénico en bacterias, levadura y celular del hígado de ratas en ensayos in vitro, incluyendo la prueba de Ames.
Carcinogenicidad:	Ninguna información.
Efectos reproductivos/desarrollo:	Ninguna información.
Otros:	Metilisobutilcarbinol ha potencializado la toxicidad en el hígado por disolventes halogenados (ejemplo, cloroformo y tetracloruro de carbono) en animales experimentales a dosis orales de 570 mg/kg o más altas.
Exposición repetida:	Macho y Hembra expuestas por 6hr/día, 5 días/semana por 6 semanas a 211, 825 ó 3698 mg/m ³ no mostraron señales de toxicidad, efectos en parámetros de sangre o relacionados al compuesto basados en exámenes microscópicos de los tejidos. Incremento del peso del riñón fue observado en los machos a la dosis alta. Efectos en parámetros de la orina fueron notados a todos los niveles de dosis excepto para los machos en dosis bajas. Hay varios otros estudios de calidad limitada y con detalles limitados. En un estudio de inhalación de 90 días, efectos en el riñón fueron reportados en ratas a 0.425 mg/l, pero no en cambios o perros. El efecto en ratas fue reversible después de suspendida la exposición. En ratones expuestos 12 veces por 4 horas a aire saturado de vapor (aproximadamente 20 mg/l), un efecto anestésico fue reportado, pero no mortalidad. En conejos expuestos dérmicamente 5 veces sobre un periodo de 15-21 días a 2.5 g/kg, ningún efecto sistémico fue observado.

12. Información ecológica

Ecotoxicidad:	Metilisobutilcarbinol exhibe baja toxicidad aguda a especies acuáticas. La CL50 - 96 horas para Pez (<i>Pimephales promelas</i>) fue más grande que 92.4 ppm. No hubo mortalidad en este nivel. La CL50 - 24 horas para Pez (<i>Carassius auratus</i>) es 360 ppm. La CL50 - 24 horas para camarón (<i>Artemia salina</i>) es 370 ppm. La CL50 - 48 horas para el clawed toad (<i>Xenopus laevis</i>) es 656 ppm. La CE50 - 3 horas por inhibición de bacteria fue más grande que 100 ppm en la prueba de inhibición de respiración de lodos activados.
----------------------	---

13. Consideraciones acerca de la eliminación

Eliminar el material derramado según los reglamentos estatales y locales para los residuos peligrosos. Los métodos recomendados son incineración o tratamiento biológico en un establecimiento de eliminación autorizado federal o estatal. Nótese que esta información se aplica al material según lo fabricado; es posible que el procesamiento, el uso o la contaminación hagan que esta información se vuelva inapropiada, inexacta o incompleta. Nótese que es posible que esta información sobre el manejo y la eliminación también se aplique a recipientes vacíos, revestimientos y enjuagues. Los reglamentos o restricciones estatales y locales son complejos y pueden ser diferentes a los reglamentos federales. Esta información tiene la intención de ser una ayuda en el manejo y la eliminación correctas; la responsabilidad final por el manejo y la eliminación es del propietario de los residuos. Ver Sección 9 Propiedades físicas y químicas.

Código(s) de residuos peligrosos de EPA: D001

14. Información acerca del transporte

Departamento de Transportación de USA	
Nombre del embarque:	METILISOBUTILCARBINOL
Clase de Riesgo:	3
Número UN/NA:	UN 2053
Grupo de empaque:	PG III
Guía de Respuesta en emergencia 2004:	129

Secretaría de Comunicaciones y Transporte de México

Nombre del embarque: METILISOBUTILCARBINOL
Clase de Riesgo: 3
Número UN/NA: 2053
Grupo de empaque: III

ICAO/IATA

Nombre del embarque: METILISOBUTILCARBINOL
Clase de Riesgo: 3
Número UN/NA: 2053
Grupo de empaque: III
Etiqueta (Líquido Inflamable)

IMDG

Nombre del embarque: METILISOBUTILCARBINOL
Clase de Riesgo: 3
Número UN Marítimo Internacional: 2053
Grupo de empaque: III
Punto de inflamación: 42.4°C (108°F)
Información de Tratado Código B 2905.19.0020
Programa (exportación):

15. Información reglamentaria

Reglamentos estatales estadounidenses

Químicos asociados con el producto los cuales están sujetos a regulaciones estatales del derecho a saber están listados junto con el estado(s) aplicable:

4-Metil-2-Pentanol 108-11-2

Pennsylvania Listado

New Jersey Listado

Illinois Listado

Massachusetts Listado

REGULACIONES FEDERALES U.S.

Inventario TSCA: Nosotros certificamos que todos los componentes están en el inventario TSCA o están calificados para una excepción.

Regulaciones ambientales:

4-Metil-2-Pentanol 108-11-2

SARA 311:

Salud Agudo: Si

Salud Crónico: No

Fuego: Si

Emisión de presión repentina: No

Reactivo: No

REGULACIONES INTERNACIONALES

Inventarios químicos:

Listado en los inventarios químicos de los siguientes países o calificados para excepción:

AUSTRALIA, CHINA, CANADA, EUROPA, KOREA, FILIPINAS, JAPON

16. Información adicional

Clasificaciones de peligro Esta información está destinada exclusivamente para el uso de personas capacitadas en los sistemas de NFPA y/o HMIS.

NFPA: Salud: 2 Fuego: 2 Reactividad: 0

HMIS: Salud: 2 Fuego: 2 Reactividad: 0

**HOJA DE SEGURIDAD
XANTATO AMILICO DE POTASIO**

1. Identificación

Nombre: Xantato amílico de potasio
Nombre comercial: Xantato amílico de potasio
Familia química: Ditiocarbonatos
Sinónimos: Amil ditiocarbonato de potasio

2. Composición e información de sus componentes

Componente	No. de CAS	% en peso	Peligroso
Xantato amílico de potasio	36.551-21-0	90-92	Peligroso

3. Identificación de peligros

Posibles efectos a la salud

Vías de exposición: Piel, ojos, inhalación, ingestión

Efectos inmediatos

Piel: Es posible que ocasione irritación dérmica leve

Ojos: Exposición a vapores y líquido ocasiona irritación en los ojos. Es posible que los síntomas de exposición incluyan: irritación, ardor, dolor, lagrimeo en los ojos y/o cambios en la visión.

Inhalación: No

Ingestión: Posiblemente sea nocivo si se traga. Es posible que los síntomas de exposición incluyan: náusea, vómitos, pérdida de apetito, irritación gastrointestinal y/o diarrea.

Mutágeno: No muestra potencial mutágeno

4. Medidas de primeros auxilios

Piel: Lavar la piel inmediatamente con abundante agua y jabón neutro. Remover la ropa y los zapatos contaminados. Llamar a un médico si surge y persiste irritación. Lavar la ropa antes de volver a usarla. Limpiar los zapatos meticulosamente antes de volver a usarlos.

Ojos: Lavar los ojos inmediatamente con abundante agua durante por lo menos 15 minutos. Si se usan lentes de contacto, removerlos si se puede hacer con facilidad. Obtener atención médica inmediatamente.

Inhalación: Llevar a la víctima al aire fresco. Si no está respirando, dar respiración artificial. Si tiene dificultad para respirar dar oxígeno, obtener información médica. Evitar el contacto con el polvo

Ingestión: Tomar abundante agua y prestar ayuda médica inmediata.

5. Medidas para combatir incendios

NFPA: Salud: 1 Fuego: 1 Reactividad: 1

Punto de inflamación: - 30 °C

Temperatura de autoignición: 100 °C

Productos de la combustión: Bisulfuro de Carbono, CS₂

Medios de extinción: Usar CO₂ o polvo químico.

Instrucciones de la lucha contra el fuego: Deberá usarse agua rociada para enfriar las estructuras y los recipientes expuestos al fuego. Mantener el personal alejado y viento arriba del fuego. Si existe la posibilidad de la exposición a vapores o productos de combustión, usar el equipo completo para combatir incendios y un aparato respiratorio autónomo aprobado por NIOSH. Es posible que sustancias químicas oxidantes aceleren la velocidad de quema en una situación de incendio.

Preocupaciones Ambientales de la lucha contra el fuego: Descontaminar los equipos de búnker y otros equipos para combatir incendios antes de volver a usarlos.

6. Medidas en caso de liberación accidental

Instrucciones en caso de fuga o derrame: En el caso de sólidos reembolsar y cerrar bien las cosas. En el caso de disoluciones acuosas adsorber derrames pequeños con arena o tierra. En grandes derrames cubrir de igual modo y transferir a un estanque de emergencia. Confinar el agua para evitar que se alcancen suministros de agua domiciliarios.

7. Manejo y almacenamiento

Manejo: Usar con ventilación adecuada. Mantener cerrados los recipientes cuando no están en uso. Abrir los recipientes siempre lentamente para permitir la ventilación de toda presión excedente. Evitar el contacto con los ojos, la piel o la ropa. Lavarse meticulosamente con jabón y agua después del manejo. Descontaminar la ropa sucia meticulosamente antes de volver a usarla. Destruir la ropa de cuero contaminada.

Almacenamiento: Mantener todos los recipientes herméticamente cerrados cuando no están en uso.

Almacenar en un área fresca, seca, ventilada y bajo techo. No almacenar con materiales incompatibles. Ver Sección 10. Estabilidad y reactividad

8. Controles de exposición/protección personal

Controles de ingeniería	Con frecuencia la ventilación general o por dilución es insuficiente como medio único para controlar la exposición de los empleados. Por lo general se prefiere ventilación local.
Equipos de protección personal	Una regadera y un lavaojos de seguridad deben estar fácilmente disponible
Protección dérmica:	Usar ropa y guantes impermeables para evitar el contacto. Se recomienda caucho de butilo. Se podrá usar otro material protector, según la situación, si hay datos adecuados sobre la degradación y la permeabilidad disponibles. Si se utilizan otras sustancias químicas junto con esta sustancia química, la selección del material deberá basarse en la protección contra todas las sustancias químicas presentes.
Protección ocular/facial:	Usar goggles para salpicaduras químicas cuando hay una posibilidad razonable de contacto con los ojos.
Protección respiratoria:	Usar respirador para polvos.

Guías para la exposición

Componente	No. de CAS	% en peso	ACGIH TWA	ACGIH STEL	ACGIH CEILING	OSHA TWA:	OSHA STEL:	OSHA CEILING
Xantato amílico de potasio	36.551-21-0	90-92	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D

Componente	No. de CAS	% en peso	STPS PPT	STPS CT	STPS TECHO	Umbral de olor
Xantato amílico de potasio	36.551-21-0	90-92	N/D	N/D	N/D	N/D

Componente	No. de CAS	% en peso	IPVS (DLH) 1990 NIOSH (Reconocido por OSHA)	IPVS (DLH) 1994 NIOSH
Xantato amílico de potasio	36.551-21-0	90-92	N/D	N/D

9. Propiedades físicas y químicas

Aspecto:	Sólido blanquecino a amarillo.
Olor:	Olor a azufre
Densidad aparente:	0.47 (pelet)
pH (disolución al 5%):	10.8
Solubilidad en agua @ 20 °C:	Completa
Punto de fusión:	124 °C
Peso molecular:	202.37 g/mol
Reactividad con agua:	No

10. Estabilidad y reactividad

Estabilidad:	Estable.
Condiciones a evitarse:	Evite almacenar y mezclar con ácidos
Materiales a evitarse:	Evitar usarlo en pulpas ácidas durante la flotación.
Combustión o productos de descomposición peligrosos:	Productos de descomposición térmica pueden incluir óxidos de carbono, bisulfuro de carbono, alcohol amílico.
Productos de la combustión:	Gases sulfhídricos.
Polimerización peligrosa:	No habrá polimerización peligrosa.

11. Información toxicológica

Exposición aguda:	Los xantatos son considerados de baja toxicidad oral aguda.
DL50 Oral:	2000 g/kg (ratas)

12. Información ecológica

Ecotoxicidad:	Los xantatos tienen baja toxicidad aguda y oral, como lo indican las LD ₅₀ , que son las dosis a las que mueren el 50 % de los animales de prueba. El amil xantato de potasio causa dolor y lesión ligera en la córnea del ojo y puede quemar la piel por contacto prolongado. En un estudio de toxicidad crónica de este xantato, se aplicó un aerosol acuoso a perros, conejos, ratas y ratones. No hubo efectos negativos en los tres últimos a 23 mg/m ³ , pero en los perros expuestos a este nivel hubo daños al hígado. Dado que sólo se probó una dosis, no se determinó un nivel sin efecto
----------------------	--

13. Consideraciones acerca de la eliminación

Eliminar el material derramado según los reglamentos estatales y locales para los residuos peligrosos.

14. Información acerca del transporte

Transportación terrestre

Nombre del embarque: Xantato
Clase de Riesgo: 4.2
Número UN/NA: 3342
Grupo de empaque: III

Internacional (Marítimo)

Nombre del embarque: Xantato
Clase de Riesgo: 4.2
Número UN/NA: 3342
Grupo de empaque: III

Internacional aéreo

Nombre del embarque: Xantato
Clase de Riesgo: 4.2
Número UN/NA: 3342
Grupo de empaque: III

15. Información reglamentaria

Información de riesgo y seguridad.

Inflamable

Ocasiona irritación a los ojos

Mantener alejado del calor, chispas y llama

Mantener cerrado el envase

Lávese con abundante agua luego de manipularlo

16. Información adicional

Uso del producto: Flotación de minerales

Anexo II

Diagrama de flujo del cribado del concentrado final

(Solo parte de flotación)

