



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

EVALUACIÓN AMBIENTAL DEL USO DE AMINAS EN
PROCESOS DE FLOTACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

Iovalli Ehécatl Sosa Quiroz



MÉXICO, D.F. 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Irma Cruz Gavilán García**

VOCAL: **Profesor: Silvia Citlalli Gama González**

SECRETARIO: **Profesor: Norma Ruth López Santiago**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Minerva Monroy Barreto**

2° SUPLENTE: **Profesor: María de la Paz Orta Pérez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

NORMA RUTH LÓPEZ SANTIAGO

SUPERVISOR TÉCNICO:

Agueda Elena Cenicerros Gómez

SUSTENTANTE:

Iovalli Ehécatl Sosa Quiroz

CONTENIDO

Resumen	1
Introducción	2
Objetivo general	3
Objetivos particulares	3
Primera parte. Antecedentes	4
1 El proceso de flotación	4
1.1 Columnas de flotación	5
1.2 Colectores	5
1.2.1 Colectores catiónicos	6
1.2.2 Colectores aniónicos	6
1.3 Espumantes	7
1.4 Modificadores	7
1.5 Variables del proceso de flotación	8
2 propiedades de las aminas utilizadas como agentes de flotación	9
2.1 Toxicidad de las aminas	9
2.2 Toxicidad de eteraminas	11
2.3 Química de las aminas alifáticas	12
2.3.1 Basicidad de las aminas	12
2.3.2 Reacciones generales	13
2.3.3 Reacciones de óxido-reducción	15
2.4 Métodos de análisis de aminas	15
Segunda parte. Experimentación	17
3 Reactivos, disolventes, materiales y equipos	17
3.1 Reactivos y disolventes	17
3.2 Materiales, accesorios y consumibles de equipos	17
3.3 Equipos	18
4 Muestras	18
5 Preparación de disoluciones y reactivos	18
6 Reacciones	19
6.1 Formación de derivados	19
6.2 Síntesis de MnO ₂	19
7 Caracterización espectroscópica	20

7.1	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.....	20
7.2	Caracterización por espectroscopia UV-Visible.....	20
8	análisis por cromatografía de líquidos de alto rendimiento	20
8.1	Condiciones cromatograficas	20
8.2	Parámetros de retención	20
8.3	Validación del método	21
8.3.1	Intervalo lineal y de trabajo	21
8.3.2	Precisión y exactitud	21
8.4	Análisis cuantitativo	21
8.4.1	Preparación de muestras	21
8.4.2	Preparación de los concentrados para la curva de calibración a dos puntos	22
9	Pruebas de flotación	22
10	Estudio ácido-base	24
10.1	Titulación de los estándares de aminas y los agentes de flotación	24
10.2	Neutralización del <i>AF1</i> con diferentes porcentajes de ácido.....	24
10.3	Caracterización por espectroscopia infrarroja	24
11	Estudio óxido-reducción	24
11.1	Ensayos de oxidación	24
11.2	Caracterización infrarroja	25
Tercera Parte. Resultados y discusión		26
12	Caracterización por Espectroscopia Infrarroja de estándares y de las muestras de los reactivos de flotación 26	
12.1	Espectros de infrarrojo de estándares (C_8 a C_{18})	26
12.2	Espectros de infrarrojo de los agentes de flotación.....	27
13	Caracterización por espectroscopia UV-Visible	29
14	Análisis inicial por Cromatografía de Líquidos de Alto Rendimiento (CLAR)	30
14.1	Parámetros de retención en cromatografía de líquidos de alta eficiencia (CLAR) de los derivados de los estándares de amina-cloro-NDB con cadenas alquílicas de C_8 a C_{18}	30
14.2	Análisis cualitativo por CLAR de las muestras de agentes de flotación: Obtención de los perfiles cromatográficos.....	31
14.3	Parametros de desempeño de la validación del método.....	33
15	Pruebas de flotación	34
15.1	Desarrollo de pruebas piloto de flotación	34
15.2	Análisis de colector <i>AF1</i> residual en las pruebas piloto de flotación	34
16	Estudio acido-base	36
16.1	Titulación de los estándares de aminas alifáticas de cadenas de carbono de C_8 - C_{16}	36

16.2	Titulación de las muestras de los agentes de flotación	37
16.3	Análisis de los experimentos de neutralización de <i>AF1</i> con HCl.....	39
17	Estudio oxido-reducción.....	41
17.1	Pruebas de oxidación en función del tiempo.....	41
17.2	Espectroscopia infrarroja del estudio de óxido-reducción.....	42
Conclusiones		45
Referencias		47
ANEXO 1. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN		50
ANEXO 2. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS.....		57

Lista de Cuadros

Cuadro 1. Colectores.....	7
Cuadro 2. Tipos de aminas más utilizadas en procesos de flotación	9
Cuadro 3. Toxicidad de algunas aminas.....	10
Cuadro 4. agentes derivatizantes para el análisis de aminas.....	16
Cuadro 5 Cantidad de estándar para lograr las concentraciones iniciales	18
Cuadro 6. Cantidades necesarias para la preparación de los niveles de concentración.....	21
Cuadro 7. Condiciones experimentales de pruebas de flotación.....	22
Cuadro 8. Resumen de bandas de los espectros de FT-IR.....	28
Cuadro 9. Parámetros de retención de aminas	31
Cuadro 10. Porcentaje de aminas en la muestra.....	32
Cuadro 11. Parámetros de desempeño de la determinación de AF por CLAR	33
Cuadro 12. Concentración del AF (mg/L) en Lotes de pruebas de flotación *	34
Cuadro 13. Formulas generales de las eteraminas usadas como reactivos de Flotación	38
Cuadro 14. Composición de AF1 y AF2	40
Cuadro 15. Demanda de validación de método analíticos	57
Cuadro 16. Resumen de los parámetros de validación para cromatografía de líquidos.....	60

Lista de Figuras

Figura 1. Proceso de Flotación.....	4
Figura 2. Ejemplo de una columna de flotación.....	5
Figura 3. Algunas reacciones de oxidación de aminas primarias.....	15
Figura 4 Reacción química de una amina alifática con el agente de derivatización.....	20
Figura 5. Proceso industrial piloto, de flotación.....	23
Figura 6. Espectros de Infrarrojo: A. Octilamina, B. Decilamina y C. Dodecilamina.....	26
Figura 7. Espectros de Infrarrojo: A. Tetradecilamina, B. Hexadecilamina y C. Octadecilamina.....	27
Figura 8 Espectros de infrarrojo: A. AF1 y B. AF2.....	28
Figura 9 Espectros de infrarrojo: C. AF3 y D. AF4.....	29
Figura 10. <i>Espectros de ultravioleta-visible de los derivados amino-cloro-NBD de estándares de aminas y la muestra AF1.</i>	30
Figura 11 Cromatograma de la mezcla de derivados de 4-cloro-7-nitrobenzofurazan: Pico 1 octilamina, Pico 2: decilamina, Pico 3 dodecilamina, Pico 4 Tetradecilamina, Pico 5 Hexadecilamina, Pico 6 Octadecilamina.....	30
Figura 12. Curva de log k' vs Cn para aminas alifáticas de C ₈ a C ₁₈	31
Figura 13. Cromatograma: A. AF1, B. AF2.....	32
Figura 14 Cromatograma: A. AF3, B. AF4.....	33
Figura 15 Curva de calibración de la determinación de AF (0.05-1 mg/L).....	34
Figura 16. memoria fotográfica del proceso de flotación.....	35
Figura 17 Curvas de titulación A. octadecilamina B. decilamina C. dodecilamina.....	36
Figura 18 Curvas de titulación D. tetradecilamina E. hexadecilamina.....	37
Figura 19. Curvas de titulación de A: AF1 y B: AF2.....	38
Figura 20. Estudio ácido-base: A. AF3 y B. AF4.....	39
Figura 21. Espectros de FT-IR de: A: Acetato de eteramina publicado en la literatura y B: AF1.....	40
Figura 22. Espectros de FT-IR de: A) Neutralizaciones de una eteramina publicado en la literatura, B) AF1 neutralizado al 50% con HCl, C. AF1 neutralizado al 100% con HCl.....	41
Figura 23 Pruebas de oxidación en función del tiempo.....	42
Figura 24 Espectro de FT-IR de MnO ₂ en la fase acuosa.....	42
Figura 25. Espectro de FT-IR de los experimentos MnO ₂ -C ₁₂ : A. Fase líquida y B. Fase sólida.....	43
Figura 26. Espectro de FT-IR de los experimentos MnO ₂ -AF1: A. Fase líquida y B. Fase sólida.....	44
Figura 27. Sistema cromatográfico.....	51
Figura 28. cromatograma.....	53
Figura 29. Difusión multicanales.....	55
Figura 30. Difusión longitudinal.....	55
Figura 31. Resistencia a la transferencia de masa.....	56

RESUMEN

Una empresa minera (EM) explota, desde hace 38 años una mina de hierro localizada al occidente de la República Mexicana, produce “pellets” de hierro mediante un proceso de separación magnética, el mineral obtenido presenta a menudo impurezas como óxidos de silicio y azufre que disminuyen su calidad. Ante tal situación la EM ha planeado la incorporación de una etapa de eliminación del silicio que acompaña al mineral a través de un sistema de flotación que utiliza mezclas de aminas alifáticas, como agente de flotación, por lo cual se ha planeado un estudio del posible impacto ambiental de este tipo de compuestos. Dicho estudio requiere del desarrollo de metodologías analíticas que permitan la caracterización y cuantificación del agente colector.

En este trabajo se caracterizaron 4 agentes de flotación a través de la siguiente estrategia analítica:

1. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja de estándares y de las muestras de reactivos de flotación.
2. Caracterización por Espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-Vis): Preparación y caracterización de los compuestos derivados, amina-cloro-NDB con cadenas alquílicas de C₈ a C₁₈ y del agente de flotación 1 (AF1).
3. Análisis por Cromatografía de Líquidos de Alto Rendimiento
 - a. Parámetros de retención de los derivados amina-cloro-NDB con cadenas alquílicas de C₈ a C₁₈.
 - b. Análisis cualitativo de las muestras de agentes de flotación: Obtención de los perfiles cromatográficos.
 - c. Análisis cuantitativo por normalización de áreas.

Los resultados obtenidos mostraron que 2 de los agentes de flotación caracterizados son mezclas de aminas alifáticas con la siguiente composición C₈≈3 %, C₁₀≈8 %, C₁₂≈85 %, C₁₄≈2.55% y C₁₆<1%. Y las otras 2 muestras son de una naturaleza distinta.

Así mismo se realizó la evaluación ambiental del uso de aminas en procesos de flotación con estudios ácido-base, redox y CLAR. El estudio ácido-base del agente de flotación (AF) muestra que existe una disociación del reactivo en sus dos componentes (amina-acetato) en función del pH, cuyo riesgo ambiental por su toxicidad es bajo a pH ácidos. En el AF hay dos componentes susceptibles de ser oxidados, la oxidación del acetato conduce a la degradación de la molécula en CO₂ y H₂O; por otro lado la evidencia encontrada indica que la oxidación de la amina conduce a la formación de dos productos uno con un grupo carbonilo y otro con una funcionalidad -NO₂, de acuerdo con lo publicado su toxicidad es menor en comparación con la amina original. Los resultados de la cuantificación por cromatografía de líquidos de alta eficiencia mostró que los diferentes efluentes del proceso de flotación tenían presentes concentraciones promedio de AF de 0.33-0.38 mg/L de amina alifática, de acuerdo con la literatura estos niveles de AF no representan riesgo ambiental; sin embargo puede ocurrir su acumulación lo cual puede cambiar las condiciones en el medio.

INTRODUCCIÓN

Una empresa minera (EM) explota desde hace 38 años una mina de hierro localizada en el municipio de Minatitlán-Colima, sin embargo la composición del mineral –magnetita- cambia dependiendo del frente y profundidad de explotación, disminuyendo su cristalinidad, con un aumento en el contenido de azufre y sílice en formas amorfas. El mineral obtenido presenta frecuentemente impurezas que disminuyen su calidad, de acuerdo a los estándares internacionales, para la comercialización de dicho mineral, uno de los parámetros establecidos es el contenido máximo de silicio presente, el cual no debe exceder el 2% (Houot, 1983), sin embargo este valor puede sobrepasarse dependiendo del banco explotado. Ante tal situación la EM ha planeado la incorporación de una etapa de eliminación del silicio que acompaña al mineral a través de un sistema de flotación que utiliza mezclas de aminas alifáticas, como agente colector, por lo cual se ha planeado un estudio del posible impacto ambiental de este tipo de compuestos, Dicho estudio requiere del desarrollo de metodologías analíticas que permitan la caracterización y cuantificación del agente colector.

Actualmente, la política ambiental de la EM promueve que cualquier modificación a su proceso operativo debe ser evaluada ambientalmente, por tal motivo se realizó este estudio ambiental que permite establecer el impacto ambiental ocasionado por la implementación de un sistema de flotación a partir de aminas alifáticas (Air Products, 2014).

Las aminas disponibles comercialmente para emplearse en los procesos de flotación son fabricadas principalmente a partir de productos naturales, por lo que comúnmente son una mezcla de aminas alifáticas con longitud de cadena de carbono diferente, usualmente entre C_6 – C_{18} , por lo que resulta útil cuantificar la proporción de las aminas diferentes, y sería mucho mejor si el método seleccionado puede ser fácilmente adaptado a la determinación de las aminas en el reactivo original. Los reactivos de amina, en forma pura o comercial, están disponibles en estado líquido o sólido, esto depende de la longitud de la cadena alquílica (Jones & Woodcock, 1988).

Muchos colectores y otros reactivos utilizados en sistemas de flotación de minerales de sulfuro pueden determinarse por absorción UV directamente en una disolución acuosa o después de la extracción en un disolvente orgánico o después de la conversión a un complejo de metal disuelto en un disolvente orgánico (Jones & Woodcock, 1988). Sin embargo, las aminas al ser de naturaleza alifática no permiten su análisis directo con detección espectrofotométrica UV-visible, adicionalmente son una mezcla por lo que se requiere de una separación y posteriormente de su derivatización a un compuesto que absorba energía en el espectro UV-visible.

Varios grupos de investigación han propuesto diferentes métodos de derivatización de aminas alifáticas usando como agentes de derivatización y cuantificación el Cloro-NBD (4-Chloro-7-nitrobenzofurazan) y el fenilisocianato, entre otros; sin embargo, tuvieron éxito solo con aminas de cadena alquílica muy corta (C_1 a C_4) logrando la distinción de las alquilaminas.

Se han desarrollado métodos para la determinación de aminas en colectores de flotación utilizando cloro-NBD para producir derivados de las aminas presentes, es decir aminas alifáticas primarias (C_{10} – C_{20}), la separación se realiza usando cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC por sus siglas en inglés o CLAR en español) acoplada a un detector de ultravioleta-visible para detectar y medir la absorbancia a 460nm y así determinar la concentración de cada amina. Sin embargo, utilizaron metilisobutilcetona (MIBK) para el procedimiento de extracción; lo cual no es práctico para la medición de las concentraciones de aminas en pulpas de flotación (Hao, Lwin, Bruckard, & Woodcock, 2004).

OBJETIVO GENERAL

Estudio ambiental del uso de aminas alifáticas en el proceso de flotación de sílice presente en el concentrado de magnetita producido en la plantas de EM.

Desarrollo y puesta a punto de una metodología analítica que permita el monitoreo, cuantificación y detección de aminas alifáticas utilizadas en procesos de flotación.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Caracterización del reactivo de flotación.
2. Desarrollo y optimización de una metodología analítica que permita el monitoreo de aminas alifáticas utilizadas en procesos de flotación.
3. Cuantificación de aminas alifáticas en las diferentes etapas del proceso de flotación.
4. Estudio ambiental ácido-base y óxido-reducción de los productos de degradación de aminas alifáticas empleadas en el proceso piloto de flotación.

PRIMERA PARTE. ANTECEDENTES

1 EL PROCESO DE FLOTACIÓN

Los compuestos que contienen minerales no deseados, pueden ser separados mediante procesos fisicoquímicos basados en interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas entre un colector y las pulpas acuosas en un medio rico en burbujas de aire, este método de separación se conoce como flotación.

El proceso comienza con el acto de moler el mineral, así se tiene un polvo que contiene partículas finas del mineral y partículas de ganga (material que se descarta del mineral recién extraído), con las mismas características; lo deseable es separarlas mediante un proceso físico, ya que un ataque químico resultaría muy costoso. Para eso se usa el hecho de que la superficie de las partículas del minerales diferente de aquella de las partículas de ganga; por lo que el mineral puede cubrirse con sustancias hidrofobantes, mientras que la ganga permanece accesible a mojarse. Se mezcla el polvo mineral con una disolución acuosa que contiene a las sustancias hidrofobantes, llamadas colectores y se mantiene en agitación la dispersión sólido-líquido. Conjuntamente se hace pasar a través de esta dispersión un flujo de burbujas de gas, a menudo aire. Las partículas hidrofobadas se adhieren a las burbujas de aire, las cuales las arrastran en su movimiento ascendente, mientras que las partículas de ganga permanecen en la dispersión sólido-líquido. Las burbujas cargadas de partículas del mineral terminan por formar una espuma que se recoge por un vertedero. En la Figura 1 se ilustra el proceso de flotación (Salager & Forgiarini de Gutierrez, 2007).

Hay evidencia de que se usaba la flotación como método de enriquecimiento de los minerales de carbonato de cobre en el siglo XV. Sin embargo, su generalización y su aplicación a diferentes procesos son mucho más recientes y corresponden a la Revolución Industrial de la segunda mitad del siglo XIX, cuando la demanda de materias primas metalúrgicas obligó a la gente a utilizar minerales de baja contaminación y a enriquecerlos antes de procesarlos.

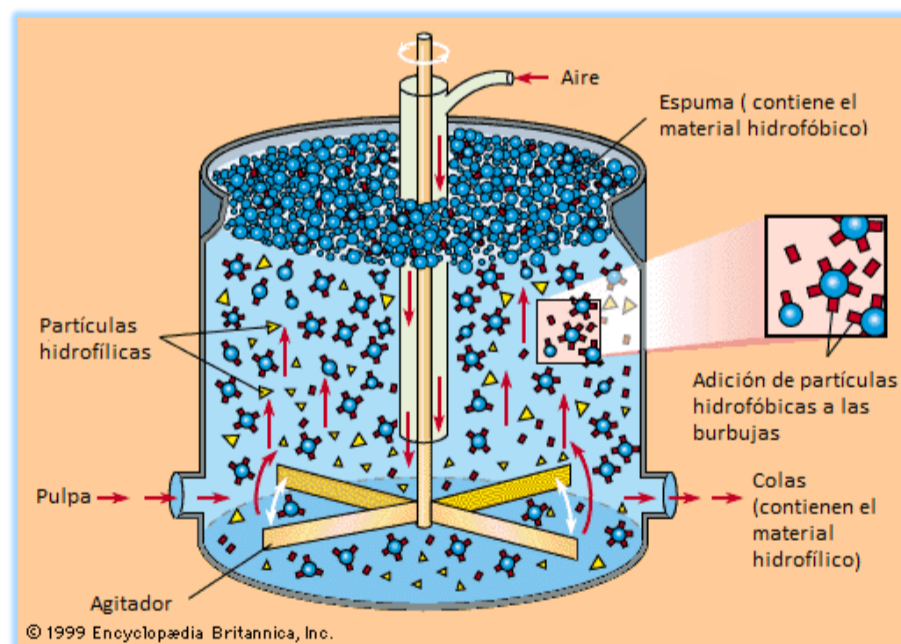


FIGURA 1. PROCESO DE FLOTACIÓN

(TOMADA DE [HTTP://PROCESAMINERALES.BLOGSPOT.MX/2012/09/FLOTACION-MINERALES.HTML](http://procesaminerales.blogspot.mx/2012/09/fLOTACION-MINERALES.HTML))

Al principio se mezclaba el polvo mineral con agua y con aceite (vegetal o mineral). Los minerales de tipo sulfuros tienen tendencia a mojarse con el aceite y por lo tanto a ser arrastrados por las gotas de éste. En este proceso de flotación con aceite se formaban conglomerados que a veces no se separaban. Al usar mucho menos aceite, los conglomerados formados eran de un tamaño adecuado para una separación gravitacional o mediante un tamizaje húmedo.

A finales del siglo pasado se podían separar ciertos minerales de otros: galena (PbS), esfalerita (ZnS) y pirita (FeS) mediante ajustes de pH. A principios del siglo XX se empezó a añadir aire o CO₂ y a recolectar una espuma inestable. El proceso se desarrolló en los primeros años del siglo XX incorporando todas las características actuales: agitación de la

dispersión sólido-líquido con arrastre de aire y muy poco aceite como agente hidrofobante; muy rápidamente la gente se dio cuenta que podía mejorar la separación tanto en cantidad como en selectividad al usar fenoles, alcoholes, grasas o sustancias complejas como aceite de pino o resinas. En los años 20 se patentó el uso de los xantatos y algunos años más tarde se generalizó el uso de otros surfactantes: sulfonatos de petróleo, sales de aminas y otros colectores catiónicos susceptibles de hidrofobar una gran variedad de superficies mediante algún tipo de adsorción (Salager & Forgiarini de Gutierrez, 2007).

1.1 COLUMNAS DE FLOTACIÓN

El tipo de celda más clásico utilizado en los procesos de flotación es aquel que comprende un recipiente de tipo cilíndrico, a menudo con deflectores en las paredes. Al centro se ubica un sistema de agitación por turbina que produce un movimiento centrífugo de la dispersión sólido-líquido y por lo tanto una baja presión en la vecindad del eje. Un tubo concéntrico o cualquier otro dispositivo permite que el aire este aspirado cerca del centro del recipiente. El aire aspirado pasa a la zona turbulenta y forma burbujas. A menudo el agitador posee un sistema de rotor-estator que funciona a la vez por impacto y por cizallamiento para dividir el aire. En estos sistemas se obtienen burbujas de tamaños del orden de 0.5 - 2mm. La zona de espuma puede mantenerse más o menos alta para permitir un drenaje notable del líquido para retornarlo a la celda, o hacia la celda anterior si se trata de un proceso multietapa (Salager & Forgiarini de Gutierrez, 2007). En la Figura 2 se muestran un ejemplo de columna de flotación.

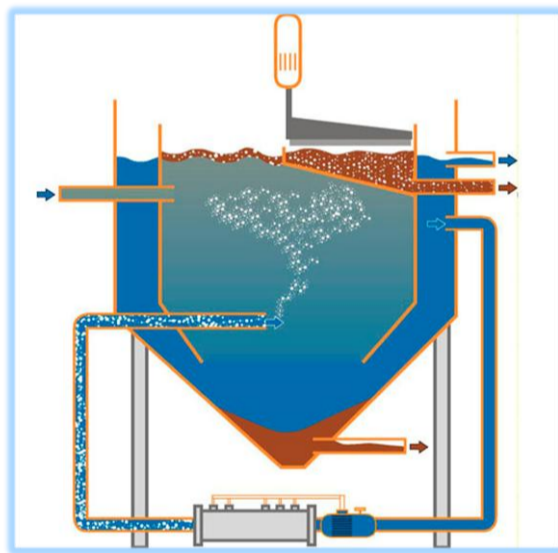


FIGURA 2. EJEMPLO DE UNA COLUMNA DE FLOTACIÓN
(TOMADA DE [HTTP://WWW.TOTAGUA.COM/EQUIPOS-PARA-LA-DEPURACION/EQUIPOS-DE-FLOTACION.HTML](http://www.totagua.com/equipos-para-la-depuracion/equipos-de-flotacion.html))

1.2 COLECTORES

Los colectores son sustancias surfactantes importantes para el proceso de flotación ya que gracias a estas se realiza la separación del mineral de valor y la ganga, se clasifican principalmente en aniónicos y catiónicos. La separación de minerales por flotación se puede producir si los minerales tienen diferentes afinidades entre el aire y el agua. Un mineral puede ser flotado sólo si el trabajo de adhesión entre una partícula mineral y una burbuja de aire es lo suficientemente alto como para evitar la interrupción de la interfaz partícula-burbuja. El trabajo de adhesión entre una partícula y una burbuja de aire aumenta al aumentar el ángulo de contacto en la interfaz de la superficie-aire lo cual implica que la flotabilidad de un mineral mejora a medida que la superficie del mineral se hace más hidrófobo. La mayoría de las superficies minerales son altamente polares y tienen una alta energía de Gibbs, lo que los hace hidrófilos. Para hacer que el mineral flote con las burbujas de aire, la superficie de tales minerales tiene que ser modificada por un colector adecuado con el fin de reducir la energía de Gibbs (Somasundaran, et al 2007).

La adsorción de diferentes especies, así como el pH del agua en el proceso puede alterar la densidad de carga potenciando o reduciendo las interacciones. Otro fenómeno que es altamente dependiente de la densidad de carga de la superficie del mineral es la dispersión de las partículas. Se requiere de alta dispersión para maximizar la recuperación y

selectividad de flotación entre el mineral y el agente colector y así afectar el rendimiento del proceso de flotación. Por lo tanto, es muy importante conocer los efectos que las diversas especies presentes en el medio del proceso pueden tener en la densidad de carga de una superficie mineral.

Uno de los parámetros importantes en flotación que afecta tanto las propiedades de la superficie de los minerales, la especiación de los productos químicos de flotación, así como a las especies de origen natural en el agua del proceso es el pH. La carga neta de una superficie del mineral y la adsorción de los colectores iónicos en la superficie son dependientes del pH, que también se ha demostrado que tienen un cierto efecto sobre la capacidad de humectación natural de minerales (Potapova, Yanga, Grahna, & Holmgren, 2011).

1.2.1 COLECTORES CATIÓNICOS.

Este grupo de reactivos está constituido por aminas y derivados amínicos, al principio se utilizaban en la forma de acetato de amina, estos compuestos eran difíciles de administrar, específicamente en el nivel de producción, por su difícil solubilidad y que el alquilo provenía de cadenas de ácidos grasos oleícos. Sólo las aminas laurílicas mostraron un cierto grado de facilidad de solubilidad, sin embargo la espuma seguía siendo difícil de manipular si el deslamado (lavado) era insuficiente.

La aparición en el mercado de beta aminas y éter aminas ha permitido superar esta situación, ya que han demostrado ser más solubles y por lo tanto más fáciles de dispersar, y, menos sensibles a las variaciones de pH y más tolerantes con respecto a la presencia de partículas muy finas y a un costo monetario idéntico. Aunque las aminas son más caras que los ácidos grasos y aceites de resina, las cantidades necesarias para la flotación son considerablemente más bajas, lo que hace el proceso muy competitivo. Casi todas las plantas que adoptaron el proceso de flotación (parcial o totalmente) como un medio de purificación, funcionan mediante el uso de reactivos catiónicos (Houot, 1983).

Estos colectores se caracterizan por su fácil adsorción y desorción, como consecuencia de una actuación debida a un mecanismo de atracción electrostático. En general son menos selectivos que los aniónicos, aunque en ciertas flotaciones específicas como la flotación de cuarzo, silicatos y algunos minerales oxidados son mucho más efectivos que los aniónicos. Presentan además la ventaja de no ser muy sensibles a la presencia de iones extraños en la pulpa, por lo que son válidos en tratamientos con agua excesivamente dura. Por otra parte tampoco son muy sensibles a las variaciones de pH (Salager & Forgiarini de Gutierrez, 2007).

1.2.2 COLECTORES ANIÓNICOS

Los colectores aniónicos en función de su estructura química se dividen en:

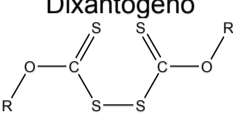
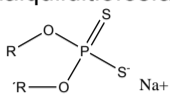
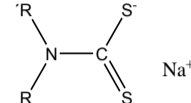
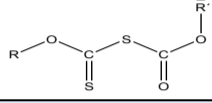
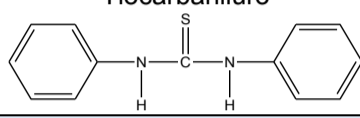
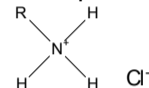
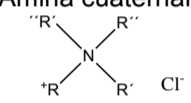
- Tipo oxidrilo: Ácidos grasos, Jabones, Alquil sulfatos.
- Tipo sulfhidrilo o tiol: Xantatos, Ditiófosfatos, otros.

Se les da nombre al tipo de agente colector por el grupo funcional polar que presentan, siendo por ejemplo, los de tipo tiol utilizados para remover impurezas azufradas (Salager & Forgiarini de Gutierrez, 2007).

La flotación de hierro con colectores aniónicos se recoge en la parte inferior de la celda. Los reactivos que se utilizan más comúnmente son gomas, diversos almidones en forma de geles o caustificados y dextrinas. La sílice se flota en un entorno alcalino por acción de un ácido graso después de su activación por una sal de calcio, generalmente cloruro de calcio (Houot, 1983).

En el Cuadro 1 se muestran algunos ejemplos de colectores aniónicos y catiónicos.

CUADRO 1. COLECTORES

Aniónicos		
Alquilmcaptano $R-SH$	Carboxilato de ácido graso $R-C(=O)-O-H^+$	Alquilditiocarbonato $R-O-C(=S)-S^- Na^+$
Dixantógeno 	Dialquilditiofosfato 	Dialquil ditiocarbamato 
Formiatos de xantógeno 	Tiocarbaniluro 	
Catiónicos		
Amina primaria 		Amina cuaternaria 

1.3 ESPUMANTES

Los espumantes son agentes neutros que tienen como propósito la creación de una espuma capaz de mantener las burbujas cargadas de mineral hasta su extracción de las celdas de flotación. Son sustancias tensoactivas heteropolares que pueden adsorberse en la superficie de separación agua-aire. A los espumantes corresponde la creación de una espuma y que por este hecho, permite la separación de las partículas hidrófobas e hidrófilas. El objetivo principal de los espumantes es dar consistencia, rodeando de una capa adsorbida a las pequeñas burbujas de aire que se forman en la pulpa, por agitación o inyección de aire, evitando que se unan entre sí (coalescencia) y que cuando salgan a la superficie no revienten, constituyendo las espumas; además, dar elasticidad, ayudando a las burbujas ascendentes a irrumpir a través de la capa superior del agua, emergiendo intactas en la interfaz agua-aire. En la fase líquida de la pulpa de flotación su acción eleva la resistencia mecánica de las burbujas de aire, favorece su conservación en estado disperso, aumentando de esta forma la superficie de adherencia de las partículas de mineral flotante y la estabilidad de la espuma de flotación. La estabilidad de las espumas constituye la primera cualidad que un espumante debe conferir a una pulpa mineral (Chander & Nagaraj, 2007).

1.4 MODIFICADORES

A diferencia de los colectores, la información de los modificadores está relativamente limitada en la literatura de flotación. La flotación selectiva es posible por el uso de un gran número de modificadores. Su importancia está en relación directa con la complejidad de la mineralogía. La química de los modificadores en las pastas de flotaciónes bastante compleja en comparación con la de los colectores y son aún más complejos en los sistemas no sulfurados que en los que poseen sulfuro.

En vista del hecho que la mayoría de los colectores sin sulfuro son muy poco selectivos y que existe una gran similitud en propiedades de la superficie entre los distintos minerales no sulfurados, los modificadores juegan un papel crítico; de hecho, muchas separaciones de minerales serían prácticamente imposibles si no fuera por el uso de un modificador apropiado. La importancia de los modificadores es mucho mayor en las flotaciones de sistemas no sulfurados de lo que es en la flotación de sulfuro.

Los modificadores utilizados en la industria están dominados por compuestos inorgánicos fácilmente disponibles, baratos y provenientes de productos naturales. Los modificadores se dividen en tres grandes categorías desde el punto de vista

puramente químico: inorgánica, orgánica pequeña, y moléculas poliméricas. La mayoría de los modificadores inorgánicos, fueron desarrollados hace mucho tiempo. Las moléculas pequeñas orgánicas han encontrado un uso comercial limitado; el costo es un factor importante. Hasta principios de la década de 1980, el uso de modificadores poliméricos se limitaba a los polisacáridos y otros productos naturales y subproductos. Varios sintéticos, solubles en agua, polímeros de bajo peso molecular son ahora de uso comercial como depresores para gangas de sulfuro, fosfato, carbonatos y silicatos minerales.

Los modificadores pueden afectar a múltiples factores de forma simultánea en las pastas de flotación y por lo tanto, tener múltiples funciones. Por ejemplo, dependiendo del tipo pueden cambiar el pH, el E_p (potencial de pulpa), la composición de la fase acuosa, composición de la superficie de los minerales y las burbujas. Pueden afectar propiedades de las tres interfaces. También se sabe que afectan a la dispersión y la velocidad de subida de burbujas, y las propiedades de la espuma, pero estos aspectos no se han estudiado adecuadamente. El mismo modificador en diferentes circuitos podría producir resultados muy diferentes de flotación, o diferentes modificadores utilizados para el control de pH en un circuito puede tener resultados muy diferentes al mismo pH.

Además de los modificadores añadidos deliberadamente, hay una significativa cantidad de iones y especies inevitables liberados de los minerales que también están presentes en las pulpas de flotación, y actúan como modificadores, aunque inadvertidamente.

Los iones inevitables y especies formadas de este proceso reaccionan con agua, unos con otros, y con otros reactivos que forman complejos con iones, moléculas y también suspensiones y precipitan. Estas especies a su vez se adsorben sobre, o reaccionan con, las superficies minerales y las burbujas de aire cambiando con ello sus composiciones superficiales, afectando así el resultado de la flotación (Chander & Nagaraj, 2007).

1.5 VARIABLES DEL PROCESO DE FLOTACIÓN.

El proceso de flotación puede sonar simple, sin embargo en el también pueden ocurrir otros subprocesos por ejemplo: el arrastre de partículas de la ganga en la fase espumosa, coalescencia de las burbujas, precipitación de partículas del mineral a extraer desde las burbujas al ingresar en la fase espumosa, etc. La composición de los colectores y el flujo de agua también afectan este proceso. En realidad existen alrededor de 100 variables que afectan el proceso de flotación haciéndolo realmente complicado. Por otra parte las co-interacciones entre estas variables complican aún más los esfuerzos por controlar el proceso. Lo cual convierte al proceso de flotación en un verdadero reto para los científicos que le estudian (Shean & Cilliers, 2011).

Durante el proceso de flotación se tienen diferentes variables clave para tener un buen proceso de flotación (Laurila, Karesvuori, & Tiili, 2002):

- Propiedades de la pulpa (contenido de sólidos y densidad)
- Flujo de la suspensión (tiempos de retención)
- Parámetros electroquímicos (pH, potencial y conductividad)
- Reactivos químicos y sus velocidades de adición (espumantes, colectores, depresores y activadores)
- Flujo de aire
- Propiedades de la espuma (velocidad, distribución de tamaño de las burbujas y la estabilidad de la espuma)
- Propiedades de las partículas (distribución de tamaño, forma y grado de liberación del mineral)
- Composición del mineral
- Concentraciones de los minerales
- Agua de los lavados

2 PROPIEDADES DE LAS AMINAS UTILIZADAS COMO AGENTES DE FLOTACIÓN

Las aminas y sus sales comerciales utilizadas para los procesos de flotación provienen de productos naturales como aceites vegetales o grasas animales, lo cual da como resultado una mezcla de aminas alifáticas con cadenas de carbono variantes entre 6 y 18 carbonos, C₆-C₁₈, (Combs, 1985). En el Cuadro 2 se muestra un resumen del tipo de aminas más utilizadas en procesos de flotación.

CUADRO 2. TIPOS DE AMINAS MÁS UTILIZADAS EN PROCESOS DE FLOTACIÓN

Tipo de amina	Ejemplos	Aplicaciones
Primaria	Aminas, alquilo de soya Aminas, alquilo de cebo Aminas, alquilo de aceite de pino	Emulsificante, aditivos para pigmentos, liberadores para cauchos, colectores catiónicos en minería, anti-apelmazantes, inhibidores de corrosión y suavizantes textiles.
Aminas secundarias	Mezcla de aminas	Emulsionante de asfalto No tienen aplicación en flotación
Aminas terciarias	Triisopropil-aminas	Intermedio en la producción de tensoactivos para la industria cosmética, cemento, inhibidores de corrosión, textiles especiales. Otras aplicaciones, tales como recubrimientos a base de agua, agente antiestático para polímeros, inhibidores de corrosión, lubricantes, papel, dispersión de pigmento y la dispersión de los minerales.
Diaminas	Aminas, N-tall oil (aceite de pino) alquiltrimetilenediaminas	Materias primas para los emulsionantes asfálticos, agentes de flotación de minerales, lubricantes para cadenas, espesantes de grasa e inhibidores de corrosión.
Eteraminas	Derivados de propilaminas Derivados de oxipropilaminas Derivados de Alquiloxilopropilaminas	Inhibidores de corrosión, aditivos de lubricación, aditivo de combustible y agente de flotación de mineral.
Eterdiaminas	Derivados de isodecilo xipropilaminas Derivados de aminas de cebo.	Engrosamiento de ácidos, potencializador de detergentes y ácidos para procesos textiles

Fuentes: Kao Chemicals, 2014; Air Products, 2014.

Las sales de amina son útiles como agentes de flotación (colectores) y actualmente son los colectores catiónicos más importantes utilizados en el proceso de flotación mineral de hierro, el cual básicamente consiste en la separación selectiva de partículas de cuarzo (sílice) de los óxidos de hierro. En este proceso, se añade la amina al sistema que se adsorbe sobre la superficie de cuarzo, y ambos se eliminan del sistema como espuma. Sin embargo, al pH de 10, que es al que se produce este proceso, en caso contrario el rendimiento decrece (Montes-Sotomayor, Houot, & Kongolo, 1998), la sílice y el mineral de hierro están cargados positivamente, por lo cual, la amina puede adherirse al mineral de hierro a pesar de la preferencia natural de las aminas por la sílice, para evitar esto se suele utilizar almidón como depresor (Houot R., 1983; Montes-Sotomayor, Houot, & Kongolo, 1998).

2.1 TOXICIDAD DE LAS AMINAS

Un gran número de aminas se utilizan en productos químicos industriales y aplicaciones agrícolas y se encuentran como constituyentes del entorno natural. Usos comunes de aminas alifáticas en la industria incluyen inhibidores de corrosión, reactivos de desulfurización, reactivos en refinerías de petróleo, antioxidantes, aceleradores en el proceso de vulcanización, plastificantes, productos farmacéuticos, detergentes, colorantes, textiles, pesticidas, agentes de superficie y catalizadores en procesos de dehidrohalogenación (Woei-Long, Sears, Alleman, & Blantchley, 2004). En el Cuadro 3 se muestran datos de toxicidad de algunas aminas.

Metabolismo. Las aminas primarias de cadena $\geq C_6$ se absorben por la piel; sin embargo, la absorción dérmica disminuye conforme aumenta el tamaño de la cadena. En pruebas en animales al administrar vía intravenosa este tipo de compuestos, fueron detectados posteriormente en el pulmón, hígado, riñón, corazón, bazo y el cerebro. El pulmón fue el único órgano en el que una proporción creciente fue encontrada cuando la longitud de la cadena alquílica fue aumentando. Se ha documentado que la biotransformación de las aminas alifáticas, inyectadas a ratas, se lleva a cabo por la oxidación a aldehídos y liberando NH₃. Los aldehídos son metabolizados a su ácido carboxílico correspondiente y posteriormente a CO₂ a través de una β -oxidación. El metabolismo a CO₂ es dependiente de la longitud de cadena,

encontrado una mayor eliminación de CO₂ con C₆ y ahí empieza decrecer conforme aumenta la longitud de la cadena (metabolismo a CO₂ C₁<<<C₆>>>C_n). En el caso de algunas aminos como la etilamina se ha encontrado que la fracción no metabolizada se excreta por la orina (Greim et al, 1998).

CUADRO 3. TOXICIDAD DE ALGUNAS AMINAS

Amina	Toxicidad			
	Aguda Oral rata LD ₅₀ mg/kg	Irritación y sensibilidad	Genotoxicidad (g) Carcinogenicidad (C)	Toxicidad Reproductiva
Metilamina	689 (molecular) 1600-3200 (clorhidrato)	Irritante a los ojos y corrosiva con la piel	No mutagénico	No teratógeno, no fetotóxico
Etilamina	400 (molecular) >3200 (clorhidrato)	Irritante a los ojos y corrosiva con la piel	Pruebas <i>in vitro</i> predominantemente negativas. Pruebas <i>in vivo</i> negativas	S/I
Propilamina	370-570	Irritante a los ojos y corrosiva con la piel	Pruebas <i>in vitro</i> predominantemente negativas.	S/I
Butilamina	336-720	Irritante a los ojos y corrosiva con la piel	Pruebas <i>in vitro</i> negativas. Pruebas <i>in vivo</i> negativas	S/I
Isopropilamina	550	Irritante a los ojos y corrosiva con la piel	Pruebas <i>in vitro</i> negativas.	S/I
Sec-butilamina	545	Irritante a los ojos y corrosiva con la piel	Prueba <i>in vitro</i> predominantemente negativas.	Hasta la 3era generación en ratas no hay efectos en exposiciones entre 0- 2500 ppm
Octilamina	200-500 LD ₅₀ Intraperitoneal - ratón - 100 mg/kg LD ₅₀ Intravenoso - ratón - 18 mg/kg	Muy corrosivo para la piel	Negativas	S/I
Decilamina	280 mg/kg LD ₅₀ Cutáneo - conejo - 277 mg/kg	Muy corrosivo para la piel	S/I	S/I
Dodecilamina	1020 mg/kg LD ₅₀ Oral - rata - 1,020 mg/kg	Corrosivo para la piel	S/I	S/I
Tetradecilamina	200-2000 mg/kg	Muy alta para piel y ojos	S/I	S/I
Hexadecilamina	S/I	S/I	No mutagénico	S/I
Octadecilamina	>2000 mg/kg LD ₅₀ Oral - rata - 2,395 mg/kg	Piel y ojos	No mutagénico	S/I

Fuente: Greim et al, 1998; Sigma-Aldrich, 2013.

Toxicidad aguda. La toxicidad aguda oral LD₅₀ de casi todas las aminos alifáticas primarias en ratas se encuentra dentro del intervalo de toxicidad nociva para la salud (LD₅₀: aprox. 200-1.000 mg/kg) cuando se encuentra de forma ionizada; sin embargo, cuando se encuentran en forma neutra o molecular la toxicidad disminuye notablemente (LD₅₀ oral rata: 1.600-3.200 mg/kg). La toxicidad aguda de aminos primarias es causada principalmente por su basicidad pronunciada, que da lugar a compuestos irritantes. Sin embargo, se encuentra reportado que la toxicidad de la dodecilamina en agua de mar no es la misma si la especie se encuentra en su forma ionizada o no ionizada. En general Finlay y su grupo (Finlay & Callow, 2009) de investigación encontraron que la toxicidad de aminos primarias en la *Artemia salina*¹, se incrementa conforme se incrementa el pH es decir conforme la especie se encuentra en su forma molecular, esto es, es más tóxica mientras menos ionizada se encuentra. Por otra parte, en la especie *Amphora coffeaeformis*² la toxicidad de aminos del intervalo medio (C₁₀-C₁₂) se incrementa con el pH pero con aminos de cadena alquílica más corta no se ve afectada de forma tan marcada (Finlay & Callow, 2009). Las aminos primarias con una longitud de cadena alquil muy larga, e.g. coco alquil aminos, sebo alquil aminos y octadecilamina, mostraron toxicidad moderada (LD₅₀ oral rata: > 2.000 mg/kg) (Greim et al, 1998).

¹*Artemia salina* es una especie de crustáceo branquiópodo del orden Anostraca propia de aguas continentales.

²Diatomea marina que se suele ocupar para bioensayos.

Irritación de ojos y piel. De manera general se ha observado que las aminas alifáticas primarias tienen un efecto corrosivo en la piel y son irritantes para los ojos (Greim et al, 1998).

Toxicidad crónica, subaguda, subcrónica. Las aminas primarias causan, después de uso repetido, principalmente efectos locales en los órganos de aplicación (tracto respiratorio, piel, estómago) obviamente debido a la irritación, no se observaron efectos tóxicos pronunciados. Los resultados de experimentos sobre el efecto de la irritación sensorial (RD_{50} ³) pueden utilizarse para estimar un grado umbral de irritación en las vías respiratorias, los valores umbral pueden derivarse para los seres humanos de la RD_{50} de los valores encontrados para ratones (en los que se ha reportado una disminución en la tasa de respiración de alrededor del 50%). Estos valores se pueden utilizar como una guía para concentraciones umbrales tolerables de exposiciones locales o sensoriales a sustancias irritantes. Se han estimado RD_{50} de 0.28 mg/L para sec-butilamina y un RD_{50} de 0.151 mL/L para etilamina en pruebas con ratones (Greim et al, 1998).

Sensibilización de la piel. Un estudio sobre el potencial de sensibilización de la piel con butilamina dió resultados negativos; sin embargo, una exposición prolongada puede causar irritación (Greim, Bury, Klimisch, Oeben-Negele, & Ziegler-Skylakakis, 1998).

Genotoxicidad/Carcinogenicidad. La gran mayoría de las pruebas de genotoxicidad in vitro e in vivo no dieron ninguna indicación de un potencial genotóxico para las aminas alifáticas primarias. Estudios de carcinogenicidad con ciclohexilamina, sec-butilamina y octadecilamina no mostraron ningún potencial tumorigeno (Greim, Bury, Klimisch, Oeben-Negele, & Ziegler-Skylakakis, 1998).

Toxicidad reproductiva. Las pruebas existentes (con metilamina y sec-butilamina) revelaron que no hay riesgo potencial de efectos reproductivos tóxicos/teratogénicos (Greim, Bury, Klimisch, Oeben-Negele, & Ziegler-Skylakakis, 1998).

Otros efectos. Las aminas alifáticas grasas poseen un efecto liberador de histamina, que aumenta con el aumento de longitud de la cadena (Greim, Bury, Klimisch, Oeben-Negele, & Ziegler-Skylakakis, 1998).

En el Cuadro 3 se recogen algunos datos toxicológicos de aminas primarias alifáticas (Greim, Bury, Klimisch, Oeben-Negele, & Ziegler-Skylakakis, 1998; Sigma-Aldrich, 2012; Sigma-Aldrich, 2013).

Aunque se encuentran los reportes mencionados anteriormente de estudios de toxicidad, cabe señalar que no se encontró información que indique su regulación en México.

2.2 TOXICIDAD DE ÉTERAMINAS

Las éter aminas son producidas por la reacción de un alcohol alifático con acrilonitrilo. Las éteraminas primarias se pueden utilizar como aditivos o bloques de construcción para muchos otros tensoactivos con amplias aplicaciones. Los éter aminas tienen excelente liquidez a baja temperatura.

Toxicidad aguda. La toxicidad aguda oral LD_{50} de casi todas las éteraminas alifáticas primarias en ratas se encuentra dentro del intervalo de toxicidad nociva para la salud (LD_{50} : aprox. 500-1.000 mg/kg). No hay información para intoxicación por inhalación o cutánea.

Efectos sobre la salud. Puede causar severas quemaduras de los ojos, la piel y en las vías respiratorias. Riesgo de efectos graves para los pulmones (por inhalación). Puede causar irritación en la nariz, la garganta y los pulmones. Si es

³ Disminución de la frecuencia respiratoria (respiratory rate decrease)

ingerido, provoca quemaduras severas de la boca y la garganta, así como peligro de perforación del esófago y del estómago.

Efectos crónicos. Causan, después de uso repetido, principalmente efectos locales en los órganos de aplicación (tracto respiratorio, piel, estómago) obviamente debido a la irritación, no se observaron efectos tóxicos pronunciados.

Genotoxicidad/Carcinogenicidad. Las éter aminas no contienen carcinógenos listados de acuerdo con la IARC, ACGIH, NTP y / o OSHA en concentraciones de 0.1 % o mayor.

Productos de descomposición peligrosa. Monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), Óxidos de nitrógeno (NO_x) el óxido de nitrógeno puede reaccionar con los vapores de agua para formar ácido nítrico corrosivo, amoniaco, aldehídos y fragmentos de hidrocarburos inflamables.

Efectos Ecotoxicológicos. Se encontró una LD₅₀ a las 96 horas, en una concentración de 0.033 mg/L en *Pimephales promelas*⁴.

Persistencia y degradabilidad. Intrínsecamente biodegradable. No hay datos de bioacumulación (Air Products, 2014).

2.3 QUÍMICA DE LAS AMINAS ALIFÁTICAS

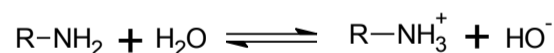
Las aminas son derivados orgánicos del amoniaco de la misma manera en la que los alcoholes y los éteres son derivados orgánicos del agua. El enlace en las alquilaminas es similar al enlace en el amoniaco. El átomo de nitrógeno tiene hibridación *sp*³, con los tres sustituyentes ocupando tres vértices de un tetraedro y el par de electrones no enlazado ocupando el cuarto vértice.

Como los alcoholes, las aminas con menos de cinco átomos de carbono son por lo general solubles en agua, al igual que los alcoholes, las aminas primarias y secundarias forman enlaces por puente de hidrógeno y están altamente asociadas; como resultado, las aminas tienen puntos de ebullición más altos que los alcanos de masa molecular similar.

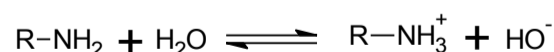
La química de las aminas está dominada por el par de electrones no enlazado en el nitrógeno, lo que hace a las aminas básicas y nucleofílicas; reaccionan con ácidos para formar sales ácido-base, y con electrófilos en muchas reacciones (McMurry, 2008).

2.3.1 BASICIDAD DE LAS AMINAS

Las aminas son bases mucho más fuertes que los alcoholes y los éteres, sus análogos que contienen oxígeno. Cuando una amina se disuelve en agua, se establece un equilibrio en el que el agua actúa como un ácido y transfiere un protón a la amina.



Como las aminas son bases fuertes, sus disoluciones acuosas son básicas. Una amina puede sustraer un protón del agua, formando un ion amonio y un ion hidroxilo. La constante de equilibrio de esta reacción se llama constante de basicidad de la amina y se representa por *K_b*.



$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

⁴*Pimephales promelas*: Es una especie de peces de agua dulce Cypriniformes de la familia Cyprinidae.

Los valores de K_b para la mayoría de las aminas son del orden de 10^{-3} , es decir que el equilibrio de la reacción se encuentra desplazado hacia la izquierda. Las alquilaminas son bases más fuertes que el amoníaco. Por ejemplo la metilamina (amina primaria, $pK_b = 3.36$) es más básica que el amoníaco ($pK_b = 4.76$).

La diferencia de basicidad entre la metilamina y el amoníaco se explica por el efecto electrón-dador de los grupos alquilo. En el caso de la metilamina, el grupo metilo ayuda a estabilizar la carga positiva del nitrógeno, lo que provoca una disminución de la energía potencial del catión metilamonio y desplaza el equilibrio hacia la derecha.

Siguiendo el anterior razonamiento, se debería esperar que las aminas secundarias fuesen bases más fuertes que las aminas primarias, y las aminas terciarias fuesen bases más fuertes que las aminas secundarias. La situación real es más complicada debido a la solvatación. Como los iones amonio tienen carga positiva, están fuertemente solvatados por el agua y la energía de solvatación contribuye a aumentar su estabilidad. Si el átomo de nitrógeno en el catión amonio presenta muchos grupos alquilo, caso de las aminas secundarias y terciarias, la solvatación se ve dificultada porque las moléculas de agua no se pueden acercar al átomo de nitrógeno que porta la carga positiva.

Por tanto, los grupos alquilo sobre los átomos de nitrógeno en las aminas ejercen dos efectos contrapuestos: por una parte estabilizan al catión amonio por efecto inductivo electrón-dador, pero por otra desestabilizan al catión amonio al impedir una buena solvatación. Como resultado de todo ello, las aminas primarias, secundarias y terciarias muestran valores semejantes de basicidad (Gutsche & Pasto, 1979; Morrison & Boyd, 1998).

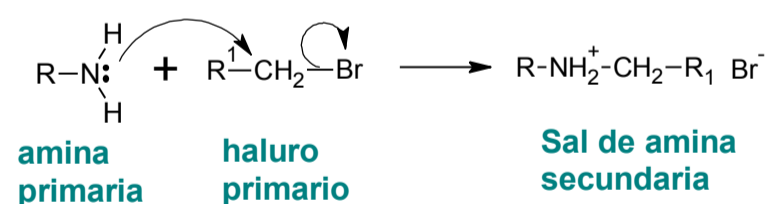
Las aminas aromáticas son bases mucho más débiles que las aminas alifáticas. Esta disminución de la basicidad se debe a la deslocalización por resonancia de los electrones no enlazantes de la amina.

2.3.2 REACCIONES GENERALES

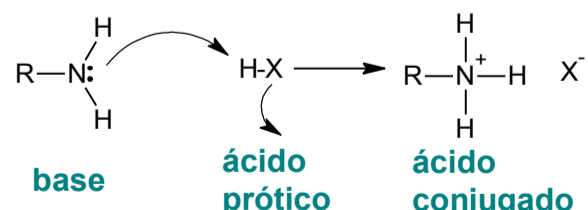
La química de las aminas es básicamente la consecuencia de los pares de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno, debido a su presencia las aminas son bases de Lewis (nucleófilos) y reaccionan con electrófilos, tales como haluros de alquilo y compuestos carbonílicos (Gutsche & Pasto, 1979; Morrison & Boyd, 1998).

a. Formación de haluros de amonio alquilados

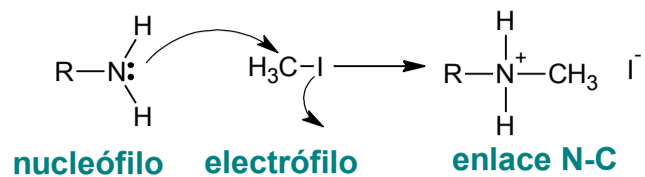
Las aminas reaccionan con haluros de alquilo primarios para dar lugar a haluros de amonio alquilados, la polialquilación es un problema cuando se alquilan las aminas a través de este método (McMurry, 2008).



Las aminas muestran tendencias a aceptar protones, formando sales en consecuencia, pudiendo reaccionar con ácidos de distintas naturalezas y formando sales (Morrison & Boyd, 1998).

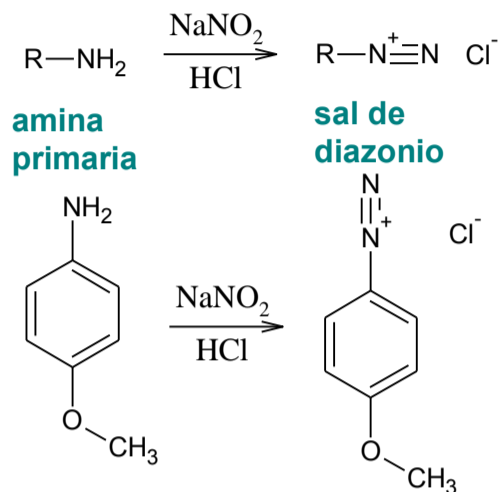


Las aminas también muestran tendencias nucleofílicas formando enlaces N-C



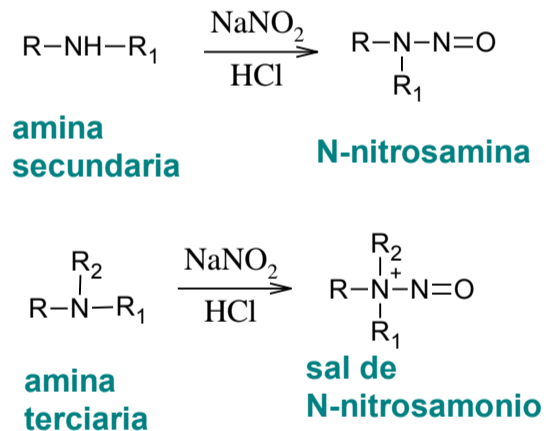
b. **Reacciones de las aminas con ácido nitroso (Reacción de diazotación)**

Esta reacción de diazotación ocurre con las aminas primarias y desde el punto de vista sintético solo tienen interés las sales de diazonio aromáticas ya que las sales de diazonio alifáticas se descomponen.



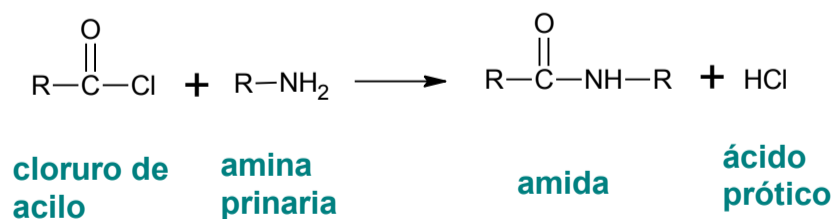
c. **Formación de nitrosaminas**

Las nitrosaminas son compuestos orgánicos que generalmente se originan debido a la reacción de una amina secundaria con nitritos en un medio muy ácido. Las temperaturas moderadamente altas también pueden desencadenar la formación de nitrosaminas. En el caso de realizarse con una amina terciaria se formará la sal de nitrosamonio correspondiente.

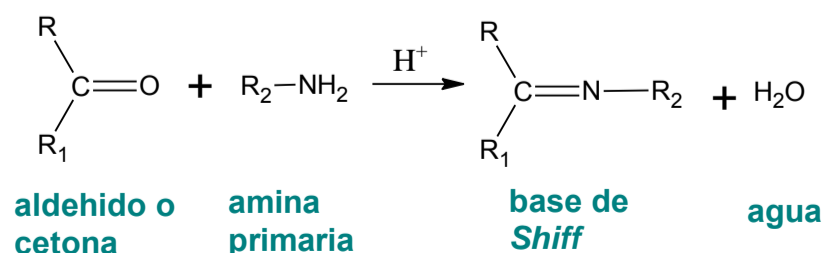


d. **Reacciones de conversión a amidas.**

Las aminas reaccionan con los derivados reactivos de los ácidos carboxílicos dando las respectivas amidas.



e. **Reacciones con aldehídos y cetonas para dar Bases de Schiff.**



2.3.3 REACCIONES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN

Para las aminas existe más de una posibilidad de oxidación, ya que pueden formarse compuestos de aminas secundarias, nitro, nitrilos o incluso compuestos con un grupo carbonilo, lo cual dependerá de la naturaleza tanto del agente oxidante como de la amina, y si trata de una amina alifática o aromática, en la Figura 3 se muestran algunas reacciones de oxidación de aminas primarias encontradas en la literatura (Blaschko, 1953; Adenier, Chehimi, Gallardo, Pinson, & Vila, 2004; Kumar, Jaiswal, Singh, & Singh, 2009; Encyclopædia Britannica, Inc, 2013; Transweb Global Inc., 2013)

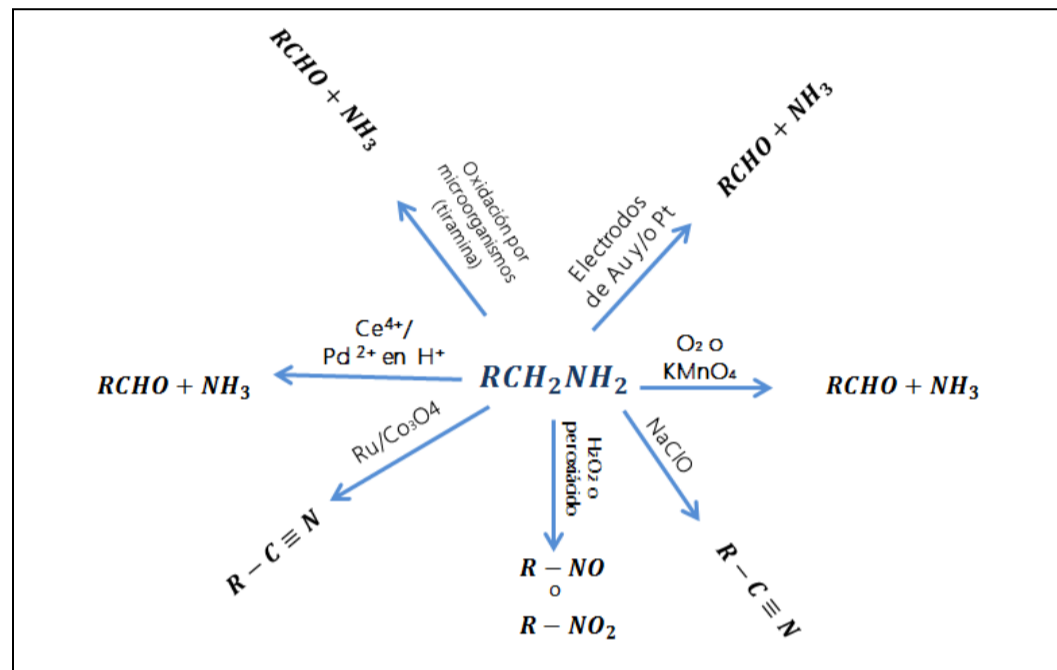


FIGURA 3. ALGUNAS REACCIONES DE OXIDACIÓN DE AMINAS PRIMARIAS

2.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS DE AMINAS

Las aminas son una amplia clase de compuestos orgánicos de fórmula general RNH_2 (primarias), $RR'NH$ (secundarias), y $RR'R''N$ (terciarias). Las propiedades químicas y cromatográficas de estos compuestos se determinan por la presencia de un grupo funcional básico y un átomo de hidrógeno activo(s) en la molécula. Las aminas de cadena alquílica son comúnmente utilizadas para la flotación de minerales sin sulfuros, sin embargo las aminas se añaden empíricamente, ya que, no existe un método analítico que determine la concentración de aminas directamente en la disolución.

Los métodos más comúnmente utilizados para la identificación de aminas en muestras acuosas son: la cromatografía de gases y la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR). La cromatografía de gases es más complicada dadas las características de alta polaridad de las aminas y sus propiedades de formar puente de hidrógeno que se traduce en una distorsión de los resultados. Además, las aminas alifáticas presentan un pobre rendimiento cromatográfico y no tienen ninguna característica estructural que pueda permitir su detección sin una reacción de derivatización previa.

El análisis vía CLAR también posee dificultades dada la baja absorptividad de las aminas alifáticas en el intervalo del espectro UV-Visible y tampoco es viable la fluorescencia ya que carecen de esta propiedad. Con el objetivo de modificar las propiedades citadas de las aminas, se han diseñado muchos métodos para la detección de aminas vía cromatografía de gases y CLAR que contienen en sus procedimientos la derivatización de las aminas como un paso previo al análisis cromatográfico. En el caso de la cromatografía de gases, que es preferida para muestras ambientales que contengan aminas, dada su selectividad y sensibilidad, se realiza una extracción líquido-líquido y una extracción en fase sólida, con el fin de concentrar y aislar a las aminas alifáticas en una fase orgánica ya sea antes o después del proceso de derivatización. La microextracción en fase sólida es un procedimiento desarrollado en los 90's y es capaz de incorporar la extracción y la concentración en un solo paso, ofreciendo varias ventajas, por ejemplo, la técnica no utiliza solvente y es

eficiente, teniendo un alto intervalo de concentración, es sencilla de realizar y se puede automatizar(Llop, Pocerull, & Borrull, 2010).

Es conveniente poder cuantificar cada una de las aminos existentes en los colectores amínicos de flotación. Los reactivos de aminos, en forma pura o comercial, están disponibles en forma líquida o sólida, dependiendo de la longitud de cadena de carbono, ya sea como aminos o como amino acetatos(Hao, Lwin, Bruckard, & Woodcock, 2004).

Una investigación que tuvo como objetivo la identificación de N-nitrosaminas utilizó HBr para desnitrosar las N-nitrosaminas y después se le hizo reaccionar con cloro-NBD para obtener los derivados y así estudiarlos, sin embargo no se podía distinguir entre las diferentes aminos. Años después desarrollaron un método para la identificación de varias aminos de procesos de flotación para sales de potasio, utilizando derivados de cloro-NBD de las aminos presentes (C₁₀-C₂₀) y CLAR para separarlos(Hao, Lwin, Bruckard, & Woodcock, 2004).

Existen distintos agentes derivatizantes, preferidos según el tipo de análisis que se les quiera realizar, ya sea análisis CLAR, cromatografía de gases, fluorescencia, técnicas mezcladas como detecciones cromato-amperométricas(Lamba, Pandit, Kumar, & Gowri, 2008), espectrometría de masas con ionización química(You, y otros, 2010), etc. La selección del agente dependerá principalmente de la longitud de la cadena de carbonos, teniendo derivatizantes específicos para cadenas largas y cortas y también dependiendo de las capacidades de cada laboratorio para realizar los análisis. En el Cuadro 4 se presentan algunos agentes derivatizantes, su utilidad en el estudio de las aminos y bajo que métodos fueron utilizados.

CUADRO 4. AGENTES DERIVATIZANTES PARA EL ANÁLISIS DE AMINAS

Agente derivatizante	Utilidad	Método	Referencia
o-ftalaldehido (OPA)	Análisis de aminoácidos y aminos biogénicas	CLAR	(Hanczko, Jambor, Perl, & Molnar-Perl, 2007)
Cloruro de dansilo (Dns-Cl)	Determinación de neurotransmisores amínicos	Micro cromatografía de líquidos de alta resolución	(Kenji & Yoshito, 1983)
Cloroformiato de 9-fluorenilmetilo (FMOC)	Determinación de aminos de cadena corta con microextracción	Microextracción-CLAR	(Herráez-Hernández, Cháfer-Pericás, Verdú-Andrés, & Campíns-Falcó, 2006)
Fluorescamina (floram)	Determinación de aminos de cadena corta en muestras ambientales	CLAR	(Djozan & Faraj-Zadeh, 1996)
N-hidroxisuccinimidil fluoresceína-O-acetato	Síntesis de derivatizante para pruebas en muestras ambientales	CLAR con detección de luminiscencia	(Wang, Li, Liu, & Zhang, 2000)
7-fluoro-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole	Determinación de aminoácidos	Determinación fluorimétrica	(Imai & Watanabe, 1981)
4-cloro-7-nitrobenzofurazan	Colector en sistemas de flotación	CLAR	(Hao, Lwin, Bruckard, & Woodcock, 2004)

SEGUNDA PARTE. EXPERIMENTACIÓN

3 REACTIVOS, DISOLVENTES, MATERIALES Y EQUIPOS

3.1 REACTIVOS Y DISOLVENTES

Estándares de aminas alifáticas Sigma Aldrich con una pureza igual o mayor de 98%: Octilamina (C₈), Decilamina (C₁₀), Dodecilamina (C₁₂), Tetradecilamina (C₁₄), Hexadecilamina (C₁₆) y Octadecilamina (C₁₈).

4-cloro-7-nitrobenzofurazan Sigma Aldrich con una pureza del 98%.

“Borax” Tetraborato de sodio (Na₂B₄O₇·10H₂O) comercial.

Bicarbonato de sodio de Fermont con una pureza del 100.2%

Ácido acético glacial de J.T. Baker con una pureza del 99.7%

Hidróxido de sodio de Civeq con una pureza del 98.8%

Metanol (MetOH) J.T. Baker grado CLAR.

Acetonitrilo (ACN) J.T. Baker grado CLAR.

Agua desionizada de un Sistema NANOpure

Permanganato de potasio (KMnO₄) con una pureza del 97%

Cloruro de manganeso (MnCl₂) de Sigma Aldrich con una pureza de 97%

Carbonato de sodio (Para estandarizar el HCl) de J.T. Baker con una pureza del 99.63%

Ácido clorhídrico (HCl) J.T. Baker 36.50%

3.2 MATERIALES, ACCESORIOS Y CONSUMIBLES DE EQUIPOS

Micropipetas de volumen variable (500-5000 µL, 100-1000 µL, 20-200 µL) Pippet-Lite XLS

Viales de vidrio de diferente volumen (4, 8, 12 y 28 mL).

Vasos de precipitados (10, 25 y 100 mL) Pyrex

Matraz erlenmeyer (1000 mL)

Matraces volumétricos (10, 25, 50 y 100 mL) Pyrex

Buretas (25, 100 y 1000 mL)

Pizeta

Papel filtro

Embudo de filtración rápida

Embudo buchner

Matraz kitazato

Agitadores magnéticos (distintos tamaños)

Microjeringa Hamilton (100 µL)

Espátulas

Varilla de vidrio

Columna Hypersil Gold de 150x4.6 mm.

Electrodo para mediciones ORP y de pH HANNA.

3.3 EQUIPOS

Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de Thermo Nicolet, modelo 1510, celda de ATR.

Espectrofotómetro UV-Vis Hewlett Packard, Modelo 8453 con control de temperatura, Hewlett Packard Modelo 89090A.

Sistema de bombeo Waters 410.

Controlador Water Automated Gradient Controller Modelo 680.

Detector de Ultravioleta-Visible, Spectra Focus de Thermo separation Products.

Balanza analítica Sartorius modelo 1416MP8.

Sistema de agua nanopura NANOpure modelo D4741.

Parrilla de agitación convencional

Potenciómetro HANNA instruments HI 2211.

Calentador de multi-bloques Barnstead International modelo 2052

4 MUESTRAS

La EM proporcionó para la caracterización cuatro muestras comerciales de agentes de flotación: *AF1*, *AF2*, *AF3* y *AF4*. Las cuales, de acuerdo a las hojas técnicas del proveedor, son mezclas de aminas alifáticas.

Las muestras proporcionadas *AF1* y *AF2*, son líquidos viscosos, color amarillo ámbar, translúcidos y de un aroma orgánico característico.

La muestra *AF3* es un líquido amarillo, más claro que las demás muestras, de aroma similar y con menor viscosidad.

La muestra *AF4* es similar a *AF1* y *AF2*, sin embargo, posee una segunda fase líquida rojiza y viscosa.

5 PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES Y REACTIVOS

a. Disoluciones madre de los estándares de aminas alifáticas. Para la preparación de las disoluciones madres de los estándares se tomaron las cantidades indicadas en el Cuadro 5. Se disolvieron en una mezcla metanol-agua (MetOH:H₂O, 50:50) y se completó el aforo a 25 mL con la misma mezcla. Las disoluciones madre se almacenaron en, viales ámbara 4 °C.

CUADRO 5 CANTIDAD DE ESTÁNDAR PARA LOGRAR LAS CONCENTRACIONES INICIALES

Estándar	Cantidad	Concentración(mM)
C ₈	0.2500mL	6.24
C ₁₀	0.2500mL	5.00
C ₁₂	0.02042g	4.31
C ₁₄	0.02192g	4.19
C ₁₆	0.02466g	4.17
C ₁₈	0.02730g	5.75

b. Disoluciones madre y de trabajo de los agentes de flotación. La preparación de las disoluciones madre de los diferentes agentes de flotación (*AF*), se llevaron a cabo haciendo una dilución de 1:50 de *AF*-(MetOH-H₂O, 50:50).

c. Preparación del *AF1* al 0.4% a partir del *AF1* al 50%. La dilución consta de utilizar 0.2mL del *AF1* al 50% y diluirla en 25mL de agua utilizando para ello la siguiente operación:

$$50\% \left(\frac{0.2\text{mL}(50\%)}{25\text{mL}(\text{agua})} \right) = 0.4\%$$

d. **Preparación del AF1 al 0.002% a partir del AF1 al 0.4%.** La dilución consta de utilizar 0.125 mL del AF1 al 0.4% y diluirla en 25mL de agua utilizando para ello la siguiente operación:

$$0.4\% \left(\frac{0.125(0.4\%)}{25\text{mL}(\text{agua})} \right) = 0.002\%$$

e. **Disolución amortiguadora de pH.** Se prepararon disoluciones amortiguadoras de carbonatos y boratos a pH aproximado de 9.5, y se ajustó el pH con ayuda del potenciómetro marca Fischer utilizando el electrodo de medición de pH.

f. **Preparación del reactivo derivatizante.** Para la preparación del derivatizante, se pesaron, 0.4 g de 4-cloro-7-nitrobenzofurazan, y llevando a aforo de 100 mL con metanol (grado CLAR), la disolución se almacena en un recipiente de vidrio ámbar, pudiendo conservarlo por aproximadamente 10 días en refrigeración.

g. **Preparación de la fase móvil.** Se preparó una fase móvil de Acetonitrilo-Agua, en proporción 85:15 % en una probeta de 1000mL. Utilizando como buffer ácido acético 40mM, añadiendo la cantidad de ácido hasta alcanzar un pH de 4.5 medido con potenciómetro

h. **Ácido clorhídrico 0.05 M.** Se Preparó un litro de solución de HCl añadiendo 4.2mL de HCl J.T. Beker a un matraz aforado de 1L. y se llegó al punto de aforo con agua desionizada.

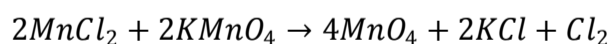
6 REACCIONES

6.1 FORMACIÓN DE DERIVADOS

- Poner a calentar el dispositivo multibloques a 70 °C
- Estándares para la curva de calibración.** En un vial de 12 mL colocar el volumen de la disolución de trabajo correspondiente para tener la concentración de amina o AF del nivel correspondiente, adicionar 2.5 mL del reactivo de derivatización, 2.5 mL de disolución de bórax a pH 9.5 y completar a 10mL con agua. Seguir en d.
- Muestras.** En un vial de 12 mL colocar 5mL de muestra pretratada (ver 8.4.1), 2.5 mL de disolución de derivatizante y 2.5 mL de disolución de bórax a pH 9, para un total de 10mL. Seguir en d.
- Colocar en el calentador de multi-bloques a 70 ° C por 60 minutos.
- Dejar que las muestras alcancen la temperatura ambiente.
- Ajustar el volumen a 10 mL con metanol.

6.2 SÍNTESIS DE MnO₂

El proceso de síntesis de óxido de manganeso se realizó siguiendo la reacción:



Pesar 5.8g de MnCl₂ y 2.9g de KMnO₄ (calculados para obtener un aproximado de 8g de MnO₂) y se disolvió utilizando la menor cantidad de agua posible, utilizando un matraz Kitazato (1000mL) para el KMnO₄ y un vaso de precipitados para el MnCl₂.

Utilizando un agitador magnético en el matraz Kitazato, dar agitación rápida a la solución de permanganato de potasio y con ayuda de la varilla de vidrio verter muy lentamente, casi a goteo, el cloruro de manganeso. Se deja esta agitación por toda una noche para asegurar la reacción completa del cloruro de manganeso y el permanganato de potasio.

El sólido formado se filtra al vacío, haciéndole lavados con agua destilada y un lavado final con metanol, se dejará secar con alto vacío por unas 6 hrs. Cubriéndolo con papel aluminio y guardándolo en un vial ámbar de 28mL etiquetado y se refrigerará mientras no esté en uso.

7 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

7.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

Los espectros de estándares y muestras se obtuvieron con un equipo de Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) de Thermo Nicolet Modelo 1510, película sobre celda de ATR.

7.2 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

El método base seleccionado para la investigación, implica la formación de un derivado de cada amina con 4-cloro-7-nitrobenzofurazan a través de la reacción mostrada a continuación (Hao, Lwin, Bruckard, & Woodcock, 2004). La formación de los compuestos derivados es necesaria debido a que las aminas alifáticas no absorben en el espectro ultravioleta-visible.

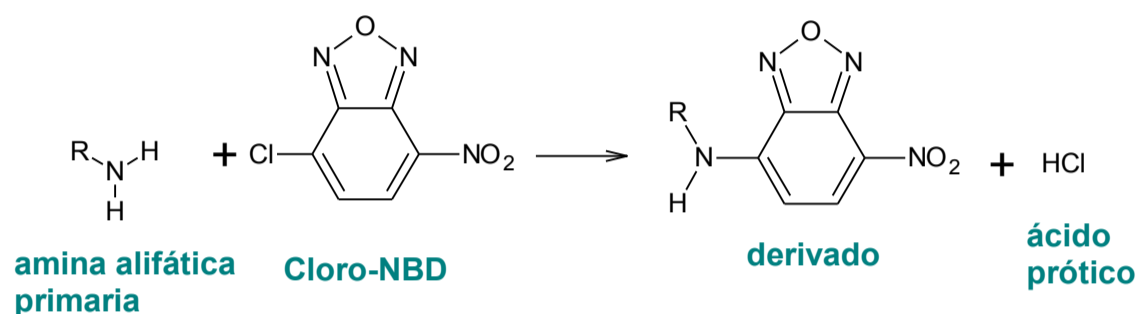


FIGURA 4 REACCIÓN QUÍMICA DE UNA AMINA ALIFÁTICA CON EL AGENTE DE DERIVATIZACIÓN.

Se prepararon las muestras para la caracterización UV-Vis de acuerdo a lo descrito en 6.1. Para la obtención de los espectros de absorción ultravioleta se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Hewlett Packard, Modelo 8453 con control de temperatura, Hewlett Packard Modelo 89090A, Utilizando para todas las muestras celdas de cuarzo de 1cm de paso óptico y se hizo un barrido de 250 a 600 nm.

8 ANÁLISIS POR CROMATOGRFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTO RENDIMIENTO

8.1 CONDICIONES CROMATOGRAFICAS

Para la separación analítica se utilizó una Columna Hypersil Gold de 150x4.6 mm y un sistema de bombeo Waters 410 con un controlador Water Automated Gradient Controller acoplados a un detector de Ultravioleta-Visible, Spectra Focus de Thermo separation Products, se detectó a 470 nm. La fase móvil fue Acetonitrilo-Agua (pH 4.5 con ácido acético 40mM) en proporción 85:15. Se inyectó un volumen de 20 μ L.

8.2 PARÁMETROS DE RETENCIÓN

Para la obtención de los parámetros de retención se preparó una mezcla de estándares a partir de las disoluciones madre, la cual se sometió al proceso de derivatización descrito en 6.1. Para obtener los tiempos de retención se inyectaron 20 μ L de la mezcla de estándares, concluyendo en un tiempo total de 25 minutos, a una longitud de onda de 470nm.

Para la obtención de los parámetros de retención se graficó el $\log k'$ vs C_n , donde C_n es el número de carbonos de la cadena alquílica. Se calcularon los parámetros de retención a partir de los valores del tiempo de retención (t_r) de cada derivado amino-cloro-DBN y tomando el tiempo de retención del 1er pico como el tiempo muerto (t_m) el cual se debe al exceso de derivatizante utilizado, se calcularon los factores de capacidad de cada compuesto con la siguiente ecuación:

$$k' = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

Se obtuvo la ecuación de ajuste lineal por el Método de Mínimos Cuadrados para obtener una ecuación que nos permita predecir el tiempo de retención de las aminas con C_n no entre C_8 y C_{18} .

8.3 VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Para la validación se utilizó el *AF1* como estándar.

Para realizar la cuantificación de agente de flotación en los diferentes lotes de muestras se preparó una curva de calibración con el agente de flotación *AF1* como estándar, inyectando 200 μ L de cada concentración con el fin de observar mejor los resultados y aumentando la cantidad total a 10mL.

Se hizo una validación parcial en el intervalo de concentración de 0.05-1 mg/L y se obtuvieron los siguientes parámetros de desempeño del método: linealidad, intervalo de trabajo, el recobro

8.3.1 INTERVALO LINEAL Y DE TRABAJO

Se prepararon siete niveles de concentración del *AF1* a partir del *AF1* con concentración de 0.002%. Los cuales fueron inyectados de forma independiente al cromatógrafo con las condiciones descritas en 8.1.

Preparación de las concentraciones del *AF1*. Cada uno de los niveles de concentración se preparó de la siguiente forma:

- a. Tomar la cantidad indicada en el Cuadro 6 de *AF1* y verterla en el vial.
- b. Tomar la cantidad necesaria para obtener 5mL totales en el vial de una disolución de metanol-agua 50:50%.
- c. Tomar 2.5mL de disolución de 4-cloro-7-nitrobenzofurazan (0.4%) y añadirla al vial.
- d. Tomar 2.5mL de disolución de Borax (pH 9.5) y añadirla al vial.
- e. Realizar el procedimiento de derivatización.

CUADRO 6. CANTIDADES NECESARIAS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS NIVELES DE CONCENTRACIÓN

mL de <i>AF1</i>	Concentración mg/L
0.0250	0.05
0.0375	0.075
0.0500	0.10
0.1250	0.25
0.2500	0.50
0.3750	0.75
0.5000	1.00

8.3.2 PRECISIÓN Y EXACTITUD

Para evaluar la precisión y la exactitud del método se prepararon, tres disoluciones en concentración de 0.65 mg/L. Cada disolución se inyectó por triplicado y realizando el procedimiento completo también por triplicado.

8.4 ANÁLISIS CUANTITATIVO

Se llevó el análisis de distintas muestras tomadas de distintas partes del proceso piloto de flotación que lleva la EM, utilizando como patrón el *AF1*, realizando para esto una curva de calibración a dos puntos e inyectando 200 μ L de las muestras y disoluciones preparadas.

8.4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para la preparación de las muestras se siguieron los siguientes pasos:

- 1) Se toman x mL de muestra y se amortigua el pH a 9 utilizando borax.
- 2) Se toman 5mL de la disolución de muestra amortiguada (1) y se colocan en un vial ámbar de 12mL.
- 3) Se añaden 2.5mL de la solución de borax ajustada a pH 9.
- 4) Se añaden 2.5mL de disolución de 4-cloro-7-nitrobenzofurazan al 0.4%.
- 5) Realizar el procedimiento de derivatización descrito en 6.1

8.4.2 PREPARACIÓN DE LOS CONCENTRADOS PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN A DOS PUNTOS

Para la preparación de los estándares en ppm (mg/L) se utilizó la disolución de 0.002% preparada previamente, se definieron los volúmenes a utilizar por dilución en 10mL, en viales de 20mL como se describe en 6.1.

Para la determinación de la cantidad del AF1 se utiliza la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{mgAF1}{L}\right)\left(\frac{0.1L}{0.002}\right)\left(\frac{1g}{1000mg}\right)\left(\frac{0.01L}{L}\right)\left(\frac{1000mL}{L}\right) = \text{mL necesarios para cada punto de la gráfica.}$$

Sustituyendo el primer término con las concentraciones en ppm deseadas se obtienen los siguientes datos:

$$0.5 \text{ mg/L} = 0.25\text{mL} = 250\mu\text{L.}$$

$$0.25 \text{ mg/L} = 0.125\text{mL} = 125\mu\text{L.}$$

9 PRUEBAS DE FLOTACIÓN

Se realizaron 6 pruebas piloto de flotación en la EM, 5 de ellos con las mismas condiciones (27.93 mg/L de AF1) y uno más al que se varió la cantidad adicionada de AF1, sin embargo este último no presento espuma, en el Cuadro 7 se resumen las condiciones experimentales de las pruebas de flotación.

CUADRO 7. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE PRUEBAS DE FLOTACIÓN

Experimento	Concentrado de magnetita	H ₂ O	Relación Agente colector:Mineral:Agua	Colector adicionado (5.7 mL de AF/100 mL de H ₂ O)
1	500 g	2 L	250 g colector(AF1):	2.5 mL
2	500 g	2 L	1Ton de mineral: 5 Ton Agua	2.5 mL
3	500 g	2 L		2.5 mL
4	500 g	2 L		2.5 mL
5	500 g	2 L		2.5 mL
6	500 g	2 L	80 g colector(AF1): 1Ton de mineral: 5 Ton Agua	0.8 mL

El procedimiento que se siguió para todas las pruebas se presenta a continuación:

1. Se pesaron 500g de concentrado y se adicionaron a una celda de vidrio.
2. Se agregaron 2L de agua a la celda de vidrio.
3. Posteriormente se agregó agente de flotación, 2.5 mL (AF1: 5.7 mL en 100 mL H₂O pH 8.47)
4. La mezcla se dejó por 3 minutos en etapa de acondicionamiento, agitación sin inyección de aire
5. De la mezcla acondicionada se tomó una muestra representativa (**M1**)
6. Posteriormente se inyectó aire al sistema, manteniendo la agitación por un periodo de 10 minutos. La parte que flotó se separó manualmente. Aproximadamente el 40% del mineral pasa con el agente de flotación y el silicio.
7. Se realizaron una serie de 5 lavados para separar el mineral del agente colector.
8. Al término del proceso de flotación, se tienen dos fracciones:
 - 8.1 "Colas de flotación", las cuales presentan un pH de 8.2, formadas principalmente por el mineral (**M2**).
 - 8.1.1 Las colas de flotación se filtraron para recuperar el H₂O que regresa al proceso (**M4**), y
 - 8.1.2 El mineral filtrado se enviará por ferroaducto a la peletizadora (**M5**)
 - 8.2 Mineral de flotación (**M3**).
 - 8.2.1 El mineral de flotación se separa en dos fases, la líquida que se incorpora al proceso (**M6**), y
 - 8.2.2 La sólida que contiene mineral, agente de flotación y la sílice. Esta muestra tiene aproximadamente un 70 % de sólidos (**M7**)

Como ya ha sido mencionado este procedimiento se realizó 5 veces, con las mismas condiciones. El sexto proceso se realizó cambiando la proporción agente de flotación/mineral. Sin embargo, se canceló debido a que no formó espuma. El diagrama del proceso a nivel industrial se muestra en la Figura 5.A las muestras **M1** a **M7** se les realizó un análisis cuantitativo por medio de CLAR.

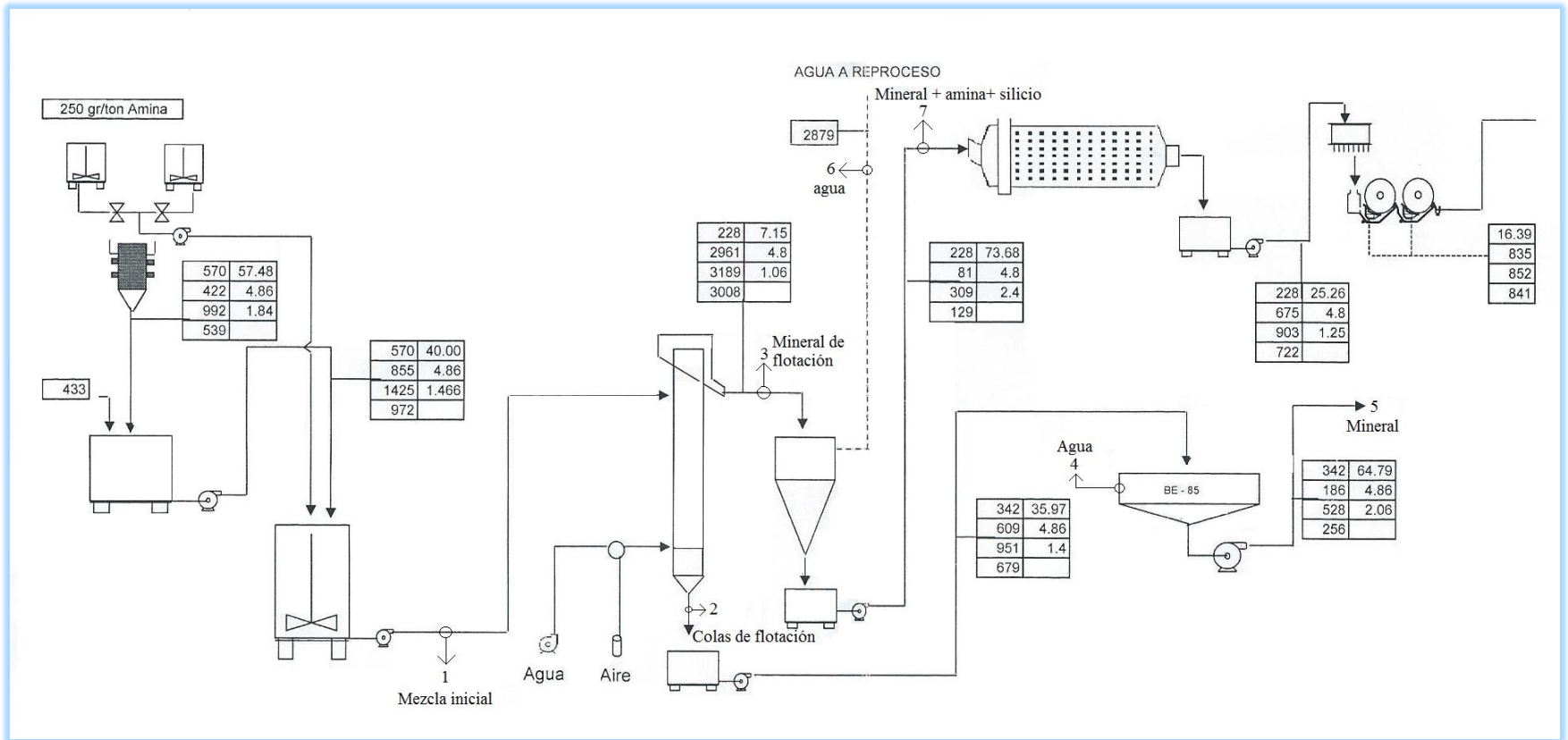


FIGURA 5. PROCESO INDUSTRIAL PILOTO, DE FLOTACIÓN

10 ESTUDIO ÁCIDO-BASE

Se realizaron titulaciones con disoluciones de ácido clorhídrico previamente normalizadas con carbonato de sodio como patrón primario.

10.1 TITULACIÓN DE LOS ESTÁNDARES DE AMINAS Y LOS AGENTES DE FLOTACIÓN

Se realizó la titulación potenciométrica de los estándares de las aminas con una disolución de HCl 0.1M previamente valorada.

La titulación potenciométrica de los agentes de flotación se llevó a cabo con una disolución de HCl 0.05M.

10.2 NEUTRALIZACIÓN DEL AF1 CON DIFERENTES PORCENTAJES DE ÁCIDO

Se neutralizaron al 50% y al 100% dos alícuotas de 5mL del AF1 al 1% y se caracterizaron espectroscópicamente para analizar sus modificaciones ante estas proporciones ácidas.

Neutralización al 50%. Para la neutralización al 50% del AF1 se añadió a un vial de 8mL una cantidad de 0.09mL del AF1 y posteriormente se añadieron 2.3mL de ácido clorhídrico 0.05M.

Neutralización al 100%. Para la neutralización al 100% del AF1 se añadió a un vial de 8mL una cantidad de 0.09mL del AF1 y posteriormente se añadieron 4.6mL de ácido clorhídrico 0.05M.

10.3 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Para caracterizar las disoluciones de neutralizadas en 10.2 se obtuvieron los espectros de infrarrojo, en celda de ATR.

11 ESTUDIO ÓXIDO-REDUCCIÓN

Para llevar a cabo los estudios cinéticos de óxido-reducción se realizaron pruebas de oxidación utilizando como oxidante MnO_2 , ya que este oxidante se encuentra presente en el proceso de flotación, tanto con una amina (dodecilamina) y el agente de flotación AF1.

11.1 ENSAYOS DE OXIDACIÓN

Prueba de AF1. Se prepararon 20mL de una disolución de AF1 al 0.5% y se midió su potencial redox. Para realizar la disolución se emplearon 0.09082g de AF1 (0.1mL) en 20mL de agua, posteriormente a la medición inicial del potencial se añadieron 0.18164g de MnO_2 , y se mantuvo bajo agitación. Se midió el potencial de la disolución durante 2.4 horas tomando registro cada 15 minutos, después de dicho tiempo, se dejó toda la noche en reposo en un vial ámbar de 18mL, después de aproximadamente 16 horas se midió nuevamente su potencial.

Prueba de C_{12} . Se prepararon 20mL de una disolución de la amina C_{12} al 0.5% y se midió su potencial redox. Para la preparación de la disolución se emplearon 0.10155g de C_{12} y 20mL de agua. Se añadieron 0.20144g de MnO_2 y se mantuvo bajo agitación. Se midió el potencial de la disolución durante 2.4 horas tomando registro cada 15 minutos, después de dicho tiempo, se dejó toda la noche en reposo en un vial ámbar de 18mL, después de aproximadamente 16 horas se midió nuevamente su potencial.

Prueba del blanco de MnO_2 . Se tomaron 20mL de agua y se registró su potencial inicial, después se añadieron 0.30648g de MnO_2 y se mantuvo bajo agitación. Se midió el potencial de la disolución durante 2.4 horas tomando registro cada 15 minutos, después de dicho tiempo, se dejó toda la noche en reposo en un vial ámbar de 18mL, después de aproximadamente 16 horas se midió nuevamente su potencial.

11.2 CARACTERIZACIÓN INFRARROJA

Para efectuar la caracterización por espectroscopía infrarroja de los experimentos de óxido-reducción para cada experimento se separaron la fase líquida y sólida, teniendo entonces tres sólidos y tres fases líquidas provenientes de las pruebas del *AF1*, de C_{12} y del blanco de MnO_2 .

Los espectros de estándares y muestras se obtuvieron con un equipo de Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) de Thermo Nicolet Modelo 1510, en celda de ATR.

TERCERA PARTE. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

12 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE ESTÁNDARES Y DE LAS MUESTRAS DE LOS REACTIVOS DE FLOTACIÓN

Los espectros de las aminas estándar y las diferentes muestras de reactivos de flotación se obtuvieron con un equipo de Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) marca Thermo Nicolet Modelo 1510, por medio de película en celda de ATR.

12.1 ESPECTROS DE INFRARROJO DE ESTÁNDARES (C_8 A C_{18})

En las Figura 6 y Figura 7 se presentan los espectros de FT-IR de los estándares de las aminas de cadena alquílica de C_8 - C_{18} y en el

Cuadro 1, se resumen los números de onda de las bandas espectrales de cada amina, así como de las muestras.

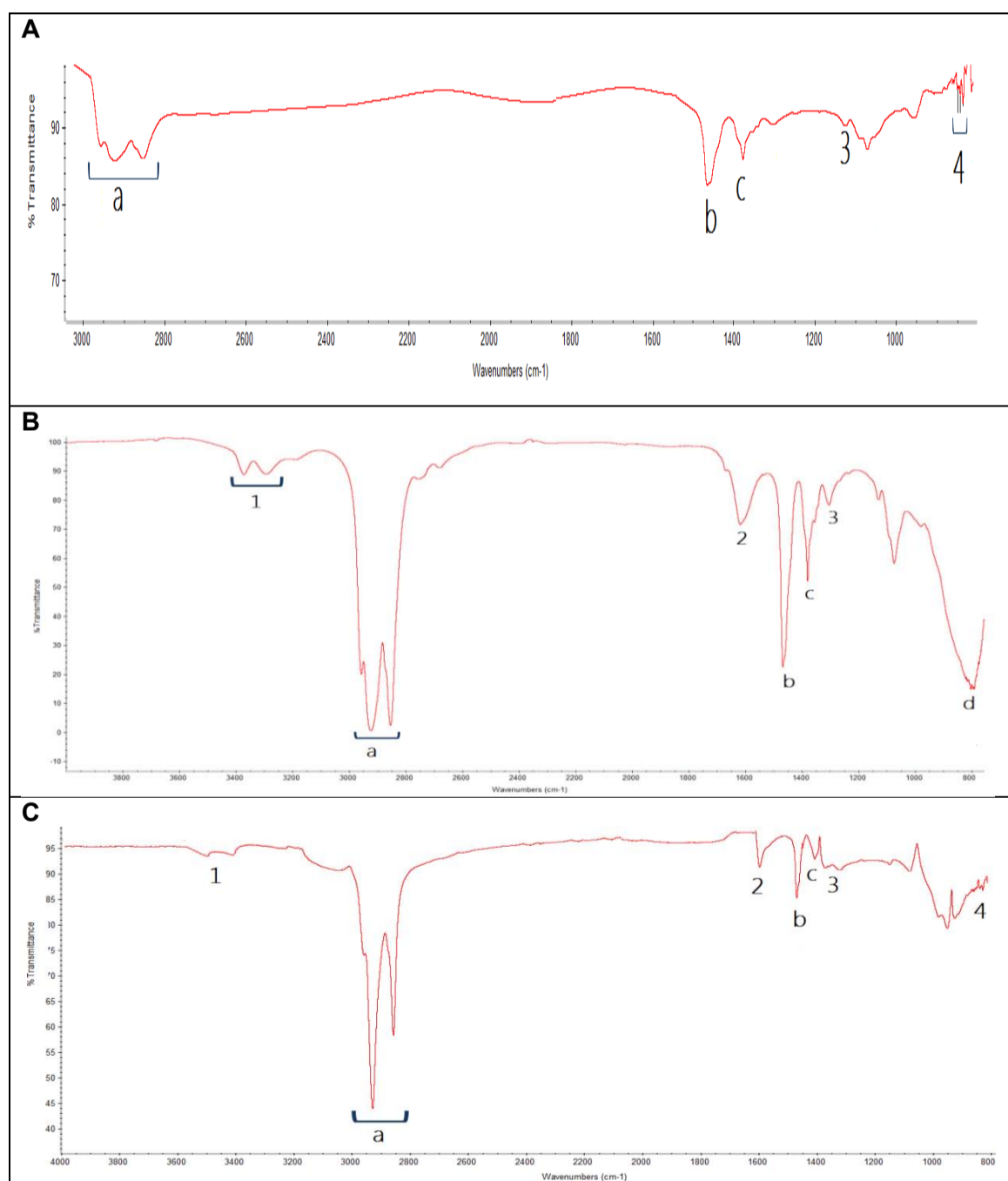


FIGURA 6. ESPECTROS DE INFRARROJO: A. OCTILAMINA, B. DECILAMINA Y C. DODECILAMINA

Las bandas características de las aminas alifáticas son:

Banda 1. $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ (débil) del estiramiento simétrico y asimétrico del enlace N-H.

Banda 2. $1660-1670\text{ cm}^{-1}$, banda débil del tijereteo de $-\text{NH}_2$.

Banda 3. 1276 cm^{-1} hay un banda (intensidad media) del enlace C-N en aminas primarias y se desplaza entre $1080\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ en aminas secundarias.

Banda 4. Región de $830\text{--}740\text{ cm}^{-1}$, bandas de intensidad bajas generalmente cubiertas por otras bandas debido a la agitación de -NH_2 (aminas primarias) y -NH (aminas secundarias).

En lo que refiere a la cadena alquílica las bandas características son:

Banda a. $2960\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$, de las tensiones de metilos y metilenos (-CH_3 y $\text{-CH}_2\text{-}$).

Banda b. $1470\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$, de la deformación asimétrica de -CH_3 y de $\text{-CH}_2\text{-}$.

Banda c. 1380 cm^{-1} , debida la deformación simétrica de -CH_3 .

Banda d. $725\text{--}720\text{ cm}^{-1}$, del balanceo de $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ cuando son cadenas con $n > 4$.

Los espectros obtenidos para los estándares de aminas alifáticas con cadena alquílica de C_8 a C_{18} están en concordancia con los espectros publicados (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, s.f.).

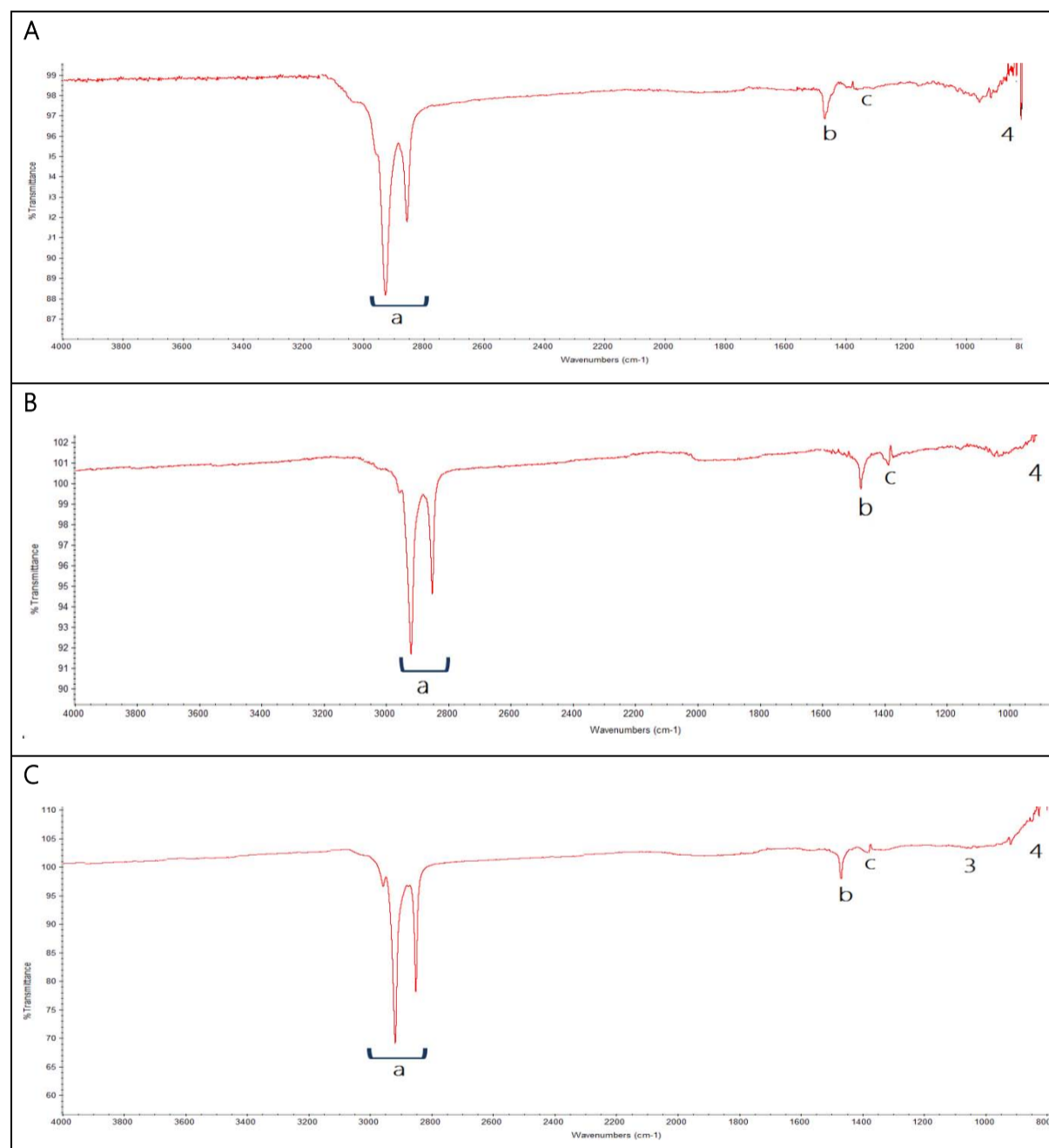


FIGURA 7. ESPECTROS DE INFRARROJO: A. TETRADECILAMINA, B. HEXADECILAMINA Y C. OCTADECILAMINA

12.2 ESPECTROS DE INFRARROJO DE LOS AGENTES DE FLOTACIÓN.

Se analizaron 4 muestras de reactivos de flotación: *AF1*, *AF2*, *AF3* y *AF4*. En la

Figura 8 se muestran los espectros de infrarrojo de los agentes de flotación *AF1* y *AF2*; en la Figura 9 se presentan los espectros de infrarrojo de *AF3* y *AF4*.

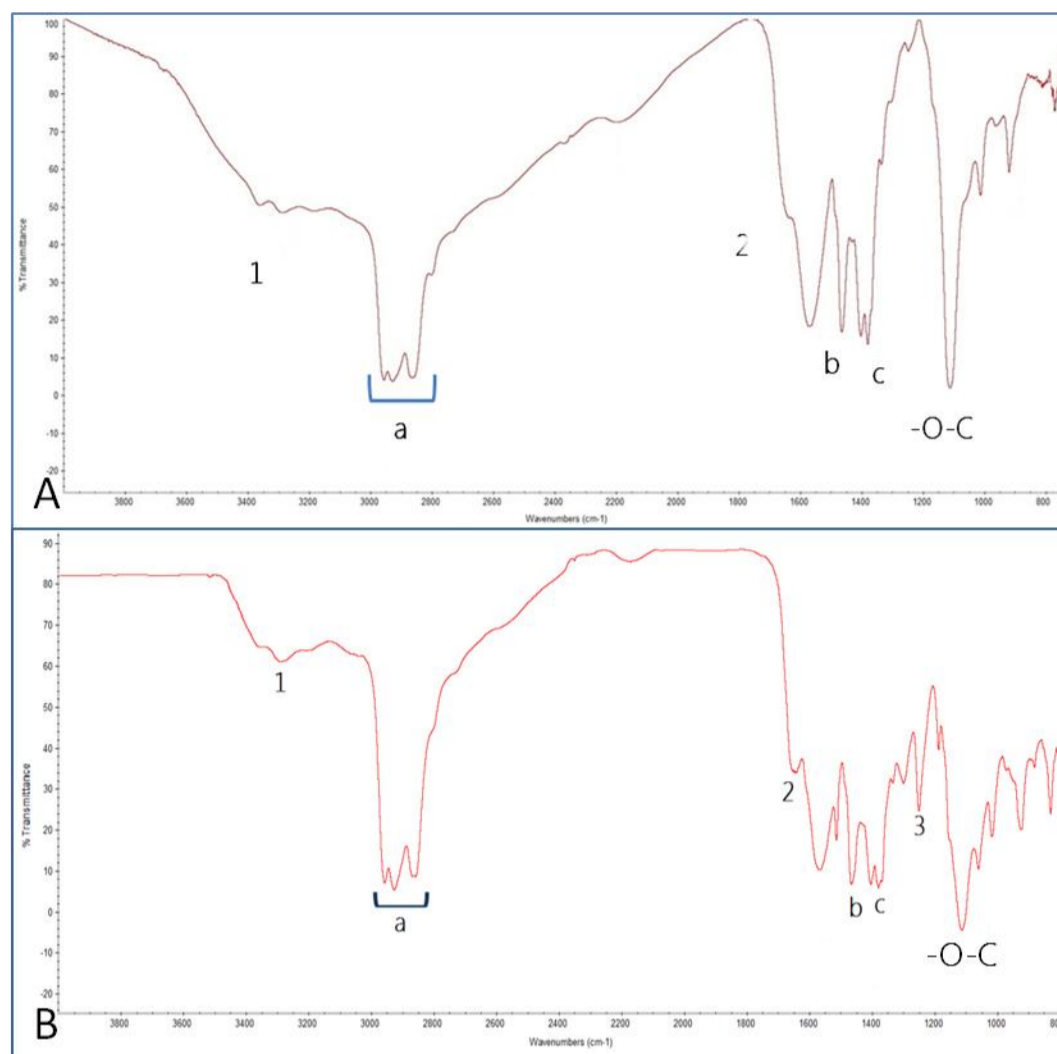


Figura 8 Espectros de infrarrojo: A. AF1 y B. AF2.

CUADRO 8. RESUMEN DE BANDAS DE LOS ESPECTROS DE FT-IR

Estándar o Muestras /Banda cm^{-1}	1	2	3	4	a	b	c	d	Otras
Octadecilamina	NV	NV	1126	839 832	2955 2922 2852	1466	1378	NV	NV
Decilamina	3370 3292	1616	1270	NV	2953 2921 2852	1466	1378	799	NV
Dodecilamina	3400	1595	1306	814	2926 2855	1467	1392	NV	NV
Tetradecilamina	NV	NV	NV	841	2925 2854	1467	1356	NV	NV
Hexadecilamina	NV	NV	NV	861	2918 2850	1467	1364	NV	NV
Octadecilamina	NV	NV	1047	849	2957 2917 2849	1467	1380	NV	NV
AF1	3290	1640	1249	827	2955 2925 2857	1464	1377	NV	1096 (-O-C)
AF2	3359 3289	1568	1246	NV	2955 2926 2861	1463	1378	NV	1111(-O-C)
AF3	NV	1647	NV	NV	2952 2853	1454	1349	NV	3442 (de -OH) 1096 (-O-C)
AF4	NV	NV	NV	NV	2840	1409	NV	NV	1643 (-C=O) 1014 (-O-C)

NV. No visible

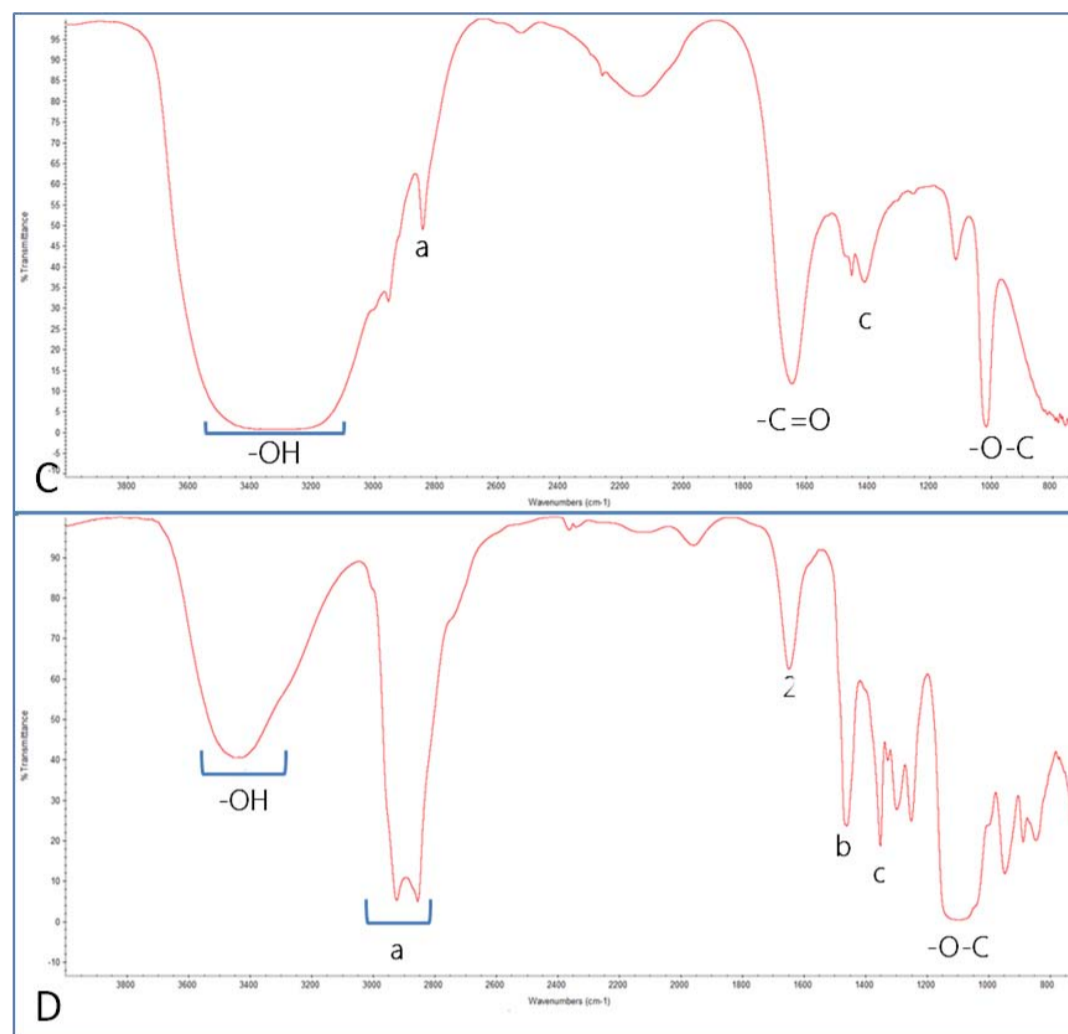


FIGURA 9 ESPECTROS DE INFRARROJO: C. AF3 Y D. AF4.

Los espectros de *AF1* y *AF2* son muy semejantes entre ellos, los espectros presentan las bandas características de las aminas alifáticas, así como las bandas de cadenas alifáticas, adicionalmente se pueden observar dos bandas: una de $-C=O$ cercana a 1600 cm^{-1} y otra en aproximadamente 1100 cm^{-1} de $-C-O$, lo cual sugiere la presencia de un grupo carbonilo que probablemente sea de una sal de ácido y/o de una funcionalidad éter. Dada la similitud de los espectros se puede decir que las muestras *AF1* y *AF2* son el mismo reactivo de flotación, posiblemente su diferencia sea solo el lote. Por otra parte los espectros de las muestras *AF3* y *AF4* son completamente diferentes, la falta de visibilidad de las bandas características de aminas sugiere que se tratan de agentes de flotación diferentes a *AF1* y *AF2*. En el Cuadro 8 se presenta un resumen de las bandas y las asignaciones.

13 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

El método base seleccionado para investigación, es el descrito por Hao y su grupo de trabajo (Hao, Lwin, Bruckard, & Woodcock, 2004), dicho método implica la formación de un derivado previo al estudio UV-Visible de cada amina con 4-cloro-7-nitrobenzofurazan, La formación de los compuestos derivados es necesaria debido a que las aminas alifáticas no absorben en el espectro ultravioleta-visible. En la Figura 10 se muestran los espectros de UV-Vis de los derivados amino-cloro-NBD, como es la parte aromática del agente derivatizante la que tiene la propiedad de absorber en la región UV-visible, era de esperarse que los espectros de los derivados, de la muestra *AF1* y del propio agente derivatizante fueran muy semejantes. Los espectros presentan los máximos de absorción en 345 y 470 nm lo cual está en perfecta concordancia con lo reportado por Hao y su grupo de investigación, obteniendo con ello la longitud de onda óptima para el análisis CLAR con detección en el espectro de UV-Visible (Hao, Lwin, Bruckard, & Woodcock, 2004).

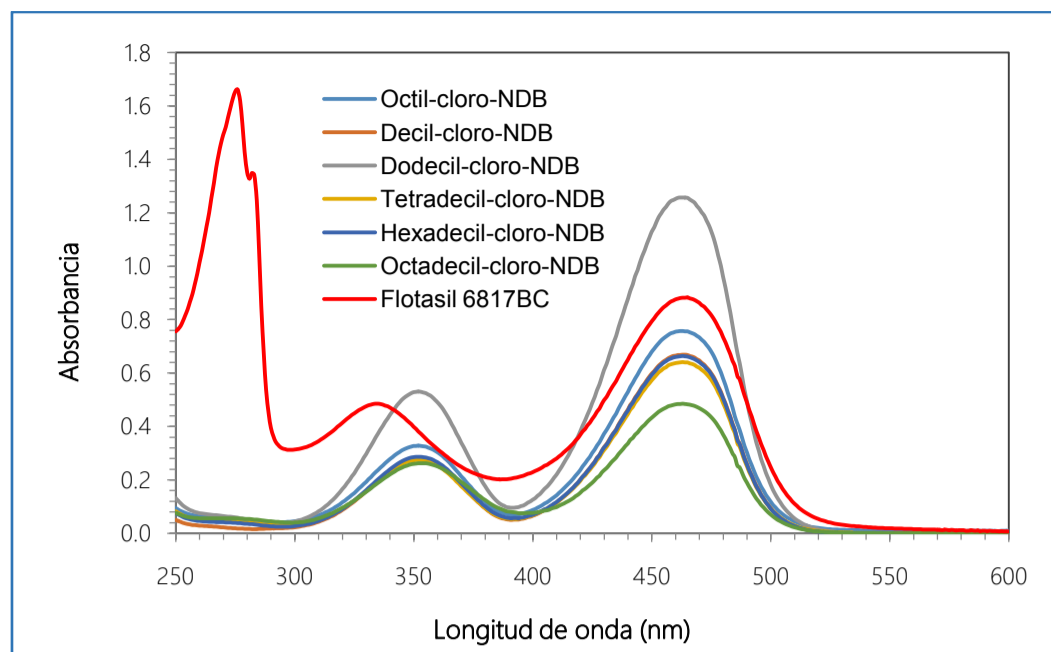


FIGURA 10. ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE DE LOS DERIVADOS AMINO-CLORO-NDB DE ESTÁNDARES DE AMINAS Y LA MUESTRA AF1.

14 ANÁLISIS INICIAL POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTO RENDIMIENTO (CLAR)

Todos los análisis cromatográficos se llevaron a cabo con una Columna Hypersil Gold de 150x4.6 mm y un sistema de bombeo Waters 410 con un controlador Water Automated Gradient Controller acoplados a un detector de Ultravioleta-Visible, Spectra Focus de Thermo separation Products. La fase móvil fue Acetonitrilo-Agua (a pH 4.5 con ácido acético 40mM) en proporción 85:15. Se detectó a 470 nm. Se inyectó cada vez un volumen de 20 uL.

14.1 PARÁMETROS DE RETENCIÓN EN CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA EFICIENCIA (CLAR) DE LOS DERIVADOS DE LOS ESTÁNDARES DE AMINA-CLORO-NDB CON CADENAS ALQUÍLICAS DE C₈ A C₁₈

En la Figura 11 se puede observar el cromatograma de la mezcla general de los derivados de estándares, los cuales se encuentran enumerados de forma ascendente, el pico que no muestra número es el tiempo muerto (t_m), el cual corresponde al tiempo del exceso de derivatizante.

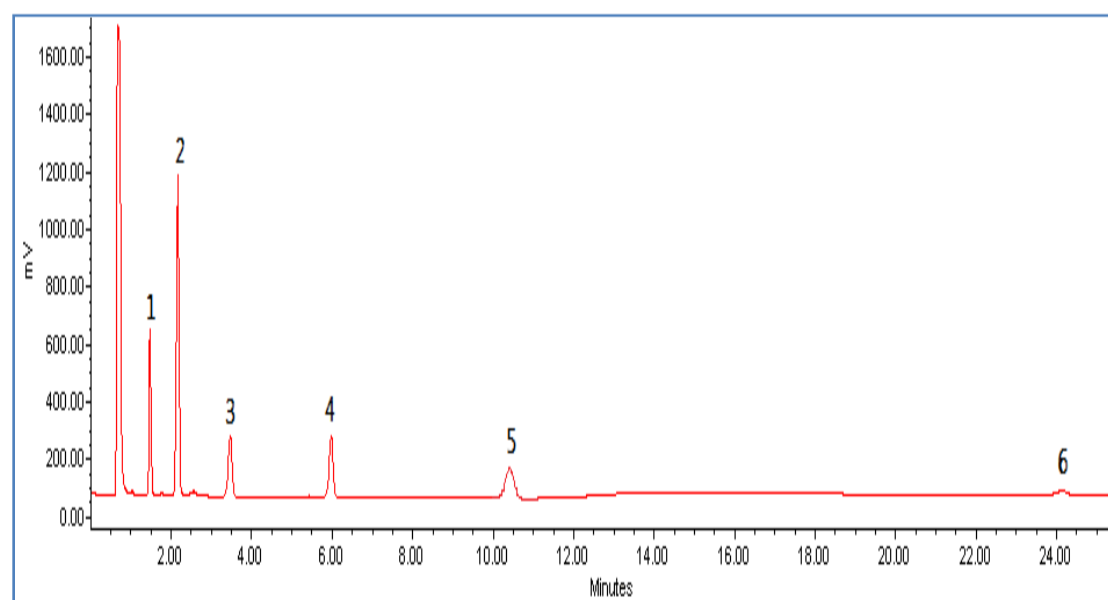


FIGURA 11 CROMATOGRAMA DE LA MEZCLA DE DERIVADOS DE 4-CLORO-7-NITROBENZOFURAZAN: PICO 1 OCTILAMINA, PICO 2: DECILAMINA, PICO 3 DODECILAMINA, PICO 4 TETRADECILAMINA, PICO 5 HEXADECILAMINA, PICO 6 OCTADECILAMINA.

Para efectuar una asignación de la longitud de la cadena alifática-C_n- en las muestras de los agentes de flotación, con la información del cromatograma de la mezcla de aminas estándar se calcularon los parámetros de retención a partir de los valores del tiempo de retención (t_r) de cada derivado amino-cloro-DBN, tomando el tiempo de retención del primer pico como el tiempo muerto, se calcularon los factores de capacidad de cada compuesto con la siguiente ecuación:

$$k' = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

Se graficó el $\log k'$ vs C_n , donde C_n es el número de carbonos de la cadena alquílica, Figura 12, y se obtuvo la ecuación de ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados para obtener una ecuación que nos permita predecir el tiempo de retención de las aminas con C_n no entre C_8 y C_{18} , en el Cuadro 9 se presentan los parámetros de retención de los derivados de las aminas alquílicas de C_8 - C_{18} experimentales (C_n par) y predichos con el modelo (C_n non), esto con el objetivo de observar si en los AF existen aminas alifáticas con un número de carbonos impar.

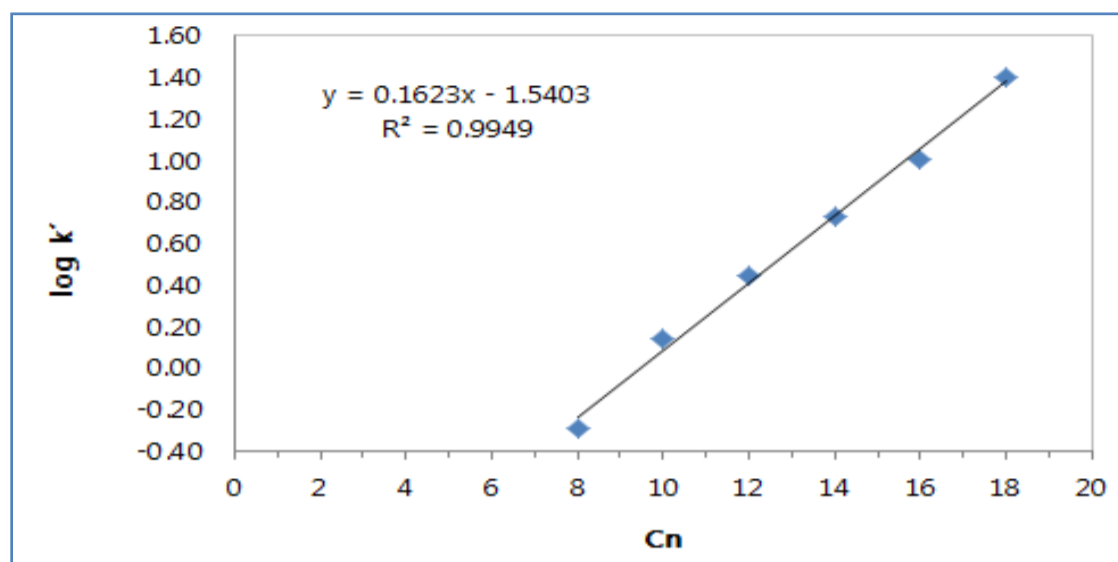


FIGURA 12. CURVA DE LOG K' VS CN PARA AMINAS ALIFÁTICAS DE C_8 A C_{18}

CUADRO 9. PARÁMETROS DE RETENCIÓN DE AMINAS

Cn	tr	k'	log k'
8	1.40	0.51	-0.29
9	1.70	0.83	-0.08
10	2.20	1.37	0.14
11	2.56	1.76	0.25
12	3.50	2.77	0.44
13	4.38	3.71	0.57
14	5.90	5.35	0.73
15	8.21	7.84	0.89
16	10.40	10.19	1.01
17	16.30	16.55	1.22
18	24.07	24.91	1.40

14.2 ANÁLISIS CUALITATIVO POR CLAR DE LAS MUESTRAS DE AGENTES DE FLOTACIÓN: OBTENCIÓN DE LOS PERFILES CROMATOGRÁFICOS.

Una vez caracterizados los estándares de aminas de C_8 a C_{16} en CLAR mediante sus parámetros de retención, se prepararon los derivados de las muestras de los agentes de flotación para asignar las aminas que la componen, en las Figuras Figura 13 y Figura 14 se presentan los cromatogramas correspondientes.

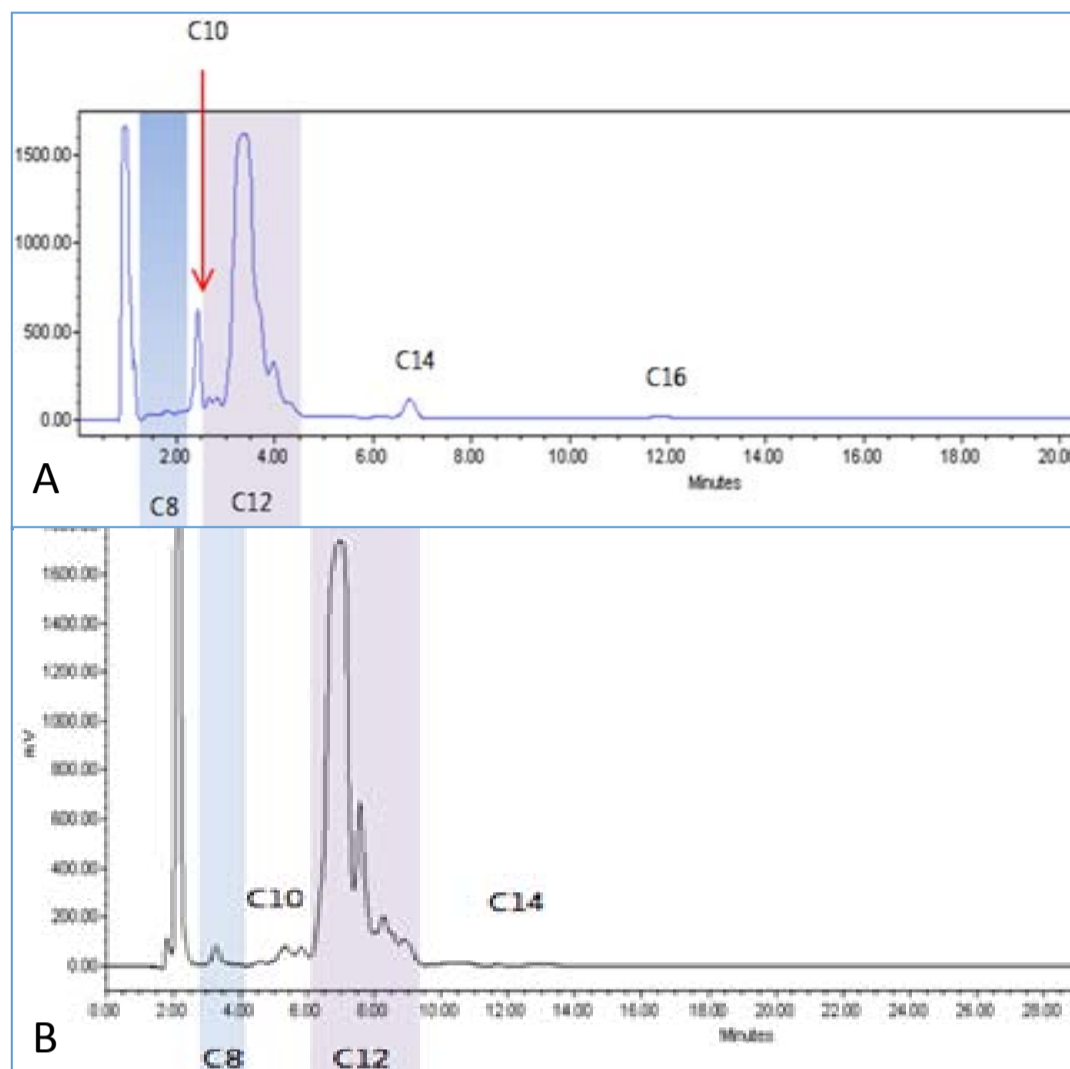


FIGURA 13. CROMATOGRAMA: A. AF1, B. AF2.

Del Cuadro 9 y del cromatograma de la Figura 13A se desprende:

- Entre el Pico 1 del derivatizante y el Pico 2 hay algunos Picos muy pequeños que corresponden a aminas C₈.
- El Pico 2 corresponde a aminas C₁₀.
- Los Picos 3 a 6 corresponden a C₁₂, tiempo de retención ~3.5 marca el inicio de la elución de C₁₂ y ~4.38 marca el inicio de C₁₃, por tanto compuestos que eluyen en dicha ventana de tiempo corresponden a C₁₂.
- El Pico 7 corresponde aminas C₁₄
- El Pico 8 corresponde a aminas C₁₆
- El cromatograma no proporciona evidencia de que la muestra contenga aminas de C_n mayores a C₁₆

La Figura 13A presenta las asignaciones de las aminas que componen la muestra analizada de AF1.

Por otra parte se hizo una normalización de las áreas de componentes de la muestra y se encontraron los porcentajes de cada amina mostrado en la Cuadro 10. De este análisis se desprende que las aminas que se encuentran en mayor proporción son isómeros de dodecilamina.

CUADRO 10. PORCENTAJE DE AMINAS EN LA MUESTRA

Amina	Porcentaje (%)
Octilaminas (C ₈)	3.00%
Decilaminas (C ₁₀)	8.18%
Dodecilaminas (C ₁₂)	85.57%
Tetradecilaminas (C ₁₄)	2.55%
Hexadecilaminas (C ₁₆)	0.68%

De forma análoga se procedió con las muestras AF2, AF3 y AF4, de igual forma como lo que se observó en los espectros de Infrarrojo el perfil cromatográfico de AF2 coincide con AF1, lo cual apoya lo dicho se trata del mismo agente, y muy posiblemente solo es de un lote diferente Figura 14. De igual forma los perfiles cromatográfico de las muestras AF3 y AF4 son completamente diferentes y no coinciden con los parámetros de retención de los

estándares y las muestras *AF1* y *AF2*, lo cual refuerza que se trata de agentes de flotación de una naturaleza diferente y la muestra *AF4*, pareciera estar degradada.

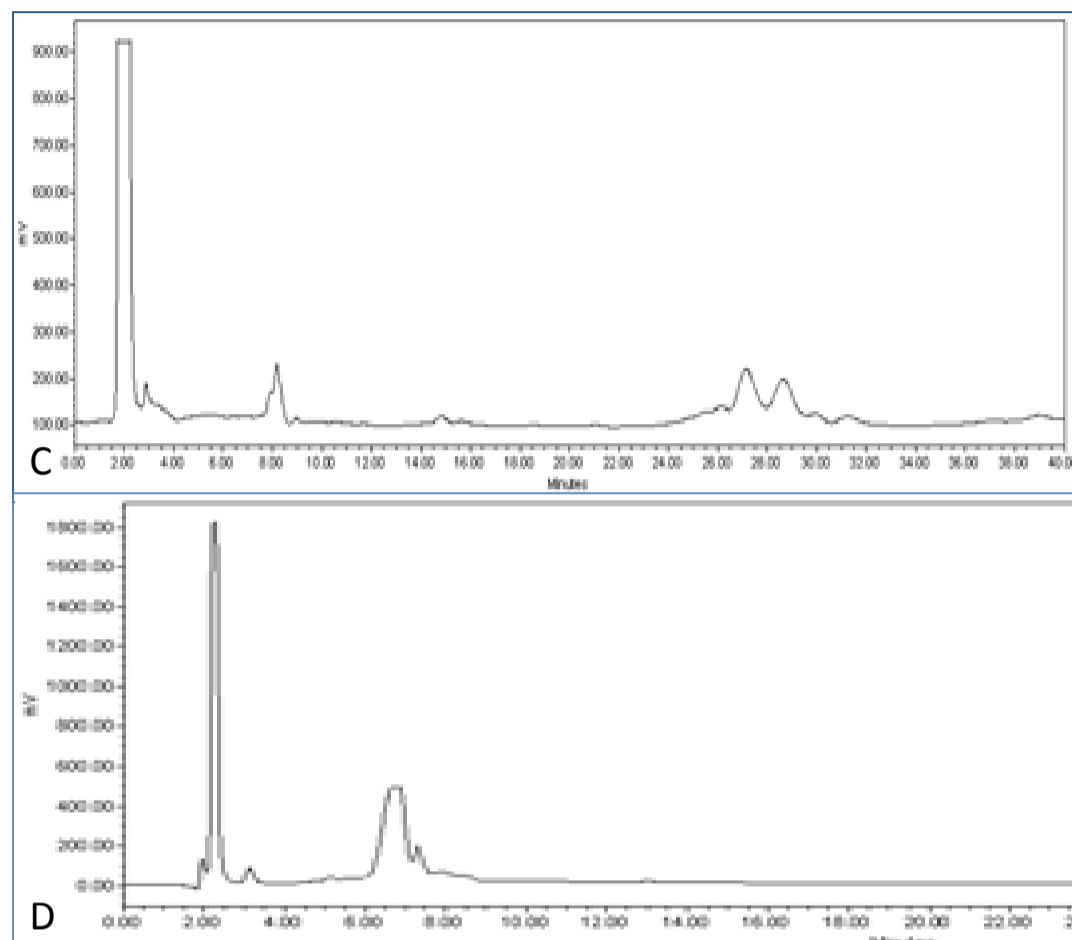


FIGURA 14 CROMATOGRAMA: A. *AF3*, B. *AF4*.

Este estudio mostro que el agente de flotación está compuesto por una mezcla de aminas, pero, dada su naturaleza heterogénea se decidió que lo más conveniente era utilizar para la cuantificación y validación del método al propio agente de flotación, *AF1*, como estándar.

14.3 PARAMETROS DE DESEMPEÑO DE LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Para la validación del método se utilizó como estándar el *AF1*. Se obtuvieron los siguientes parámetros de desempeño del método: linealidad, intervalo de trabajo, la veracidad del método (precisión y recobro), en el intervalo de concentración de 0.05-1 mg/L. En el Cuadro 11 se muestran los resultados obtenidos y en la Figura 15, se presenta la curva de calibración promedio y sus límites de confianza.

CUADRO 11. PARÁMETROS DE DESEMPEÑO DE LA DETERMINACIÓN DE AF POR CLAR

Parámetro		Valor
Centro de gravedad	\bar{x} ([AF])	0.389
	\bar{y} (Cuentas de área)	119023
Coeficiente de correlación r		0.9996
Coeficiente de determinación r^2		0.9992
Sensibilidad (Pendiente m, en mg/L,)		303824
Ordenada al origen (b)		2036
Límite detección (mg/L)		0.007
Límite de cuantificación (mg/L)		0.025
Precisión (A un nivel de concentración de 0.65 mg/L)		Repetibilidad (Desviación estándar relativa, con n=3) 0.72 %
		Reproducibilidad (Desviación estándar relativa, con n=9) 1.47 %
Recobro (porcentaje)		97.22% (± 2.34)

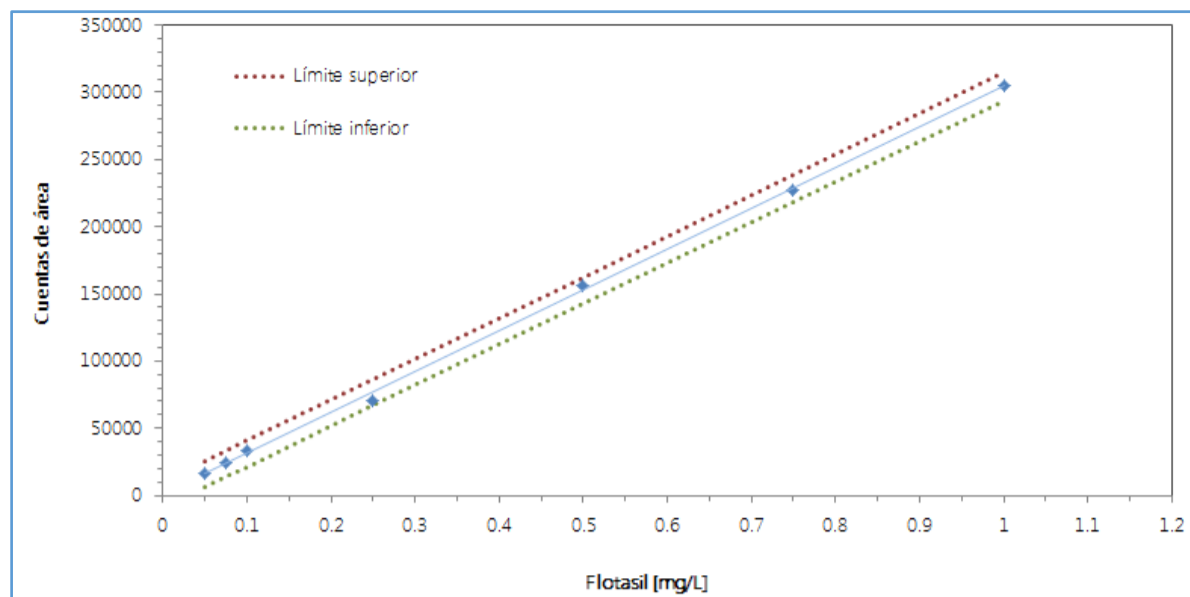


FIGURA 15 CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA DETERMINACIÓN DE AF (0.05-1 mg/L)

15 PRUEBAS DE FLOTACIÓN

15.1 DESARROLLO DE PRUEBAS PILOTO DE FLOTACIÓN

Estas pruebas se llevaron a cabo el 23 de agosto de 2013 y fueron dirigidas por Ingeniero de la EM, con la participación de personal LABQA. El objetivo de dichas pruebas fue generar efluentes del proceso para evaluar el contenido residual del agente de flotación. Se realizaron 6 experimentos, 5 de ellos con las mismas condiciones y uno más al que se varió la cantidad adicionada de AF1. Los detalles completos de la experimentación se describieron en el apartado 9. En la Figura 16 se presenta la memoria fotográfica del proceso realizado.

15.2 ANÁLISIS DE COLECTOR AF1 RESIDUAL EN LAS PRUEBAS PILOTO DE FLOTACIÓN

Para el análisis cuantitativo se utilizaron las condiciones indicadas anteriormente en la sección experimental. Se analizaron 5 pruebas de flotación cada una compuesta de 7 muestras, identificadas de origen como (P_n, M_n) , donde P_n indica el número de prueba y M_n el número de muestra.

La prueba número 6 no se analizó debido a que no produjo espuma y fue cancelada. En el Cuadro 12 se presentan los resultados obtenidos de la cuantificación de la cual se desprende que a lo largo de las pruebas piloto realizadas la concentración del AF1 es en promedio 0.46 mg/L, en la prueba número 3 la concentración en todo el proceso es la menor con excepción de la muestra final. En general, los resultados son variables ya que disminuyen y aumentan a lo largo del proceso. Sin embargo, en los 4 casos reportados en el último punto del proceso aumenta la concentración del reactivo de flotación.

CUADRO 12. CONCENTRACIÓN DEL AF (MG/L) EN LOTES DE PRUEBAS DE FLOTACIÓN *

P	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	Media
1	1.00	0.42	0.40	0.38	0.36	0.26	0.32	0.45
2	0.36	0.42	0.40	0.28	0.50	0.48	0.62	0.44
3	0.34	0.34	0.22	0.16	0.22	0.28	0.74	0.33
5	0.74	0.50	0.92	0.50	0.50	0.48	0.56	0.60
Media	0.61	0.42	0.49	0.33	0.40	0.38	0.56	0.46

*El lote 4 arrojó resultados muy variables por lo que no se presentan.



FIGURA 16.MEMORIA FOTOGRÁFICA DEL PROCESO DE FLOTACIÓN

Los resultados de las pruebas de flotación muestran que:

1. Los diferentes efluentes de la separación de silicio por flotación que se reincorporan al proceso presentaron concentraciones promedio de 0.38 y 0.33 mg/L.
2. La mayor cantidad de agente colector >98 % se encuentra en la fase sólida, la cual es reincorporada al proceso (mineral de flotación) o enviada a la peletizadora (cola de flotación).
3. En el primer caso el colector puede interactuar nuevamente con los compuestos de silicio, ya que bajo las condiciones del proceso difícilmente se degrada.
4. En el segundo caso, el colector unido al mineral entrará al proceso de peletizado y solo una fracción quedará en la fase líquida.
5. El destino final del agente colector será la laguna de sedimentación de la planta peletizadora. La concentración promedio obtenida para esta muestra fue de 0.4 mg/L.
6. Estos niveles de AF1 no representará riesgo toxicológico; sin embargo, dada la baja degradación de estos compuestos se presentará a futuro una acumulación que puede cambiar las condiciones de toxicidad.

16 ESTUDIO ACIDO-BASE

16.1 TITULACIÓN DE LOS ESTÁNDARES DE AMINAS ALIFÁTICAS DE CADENAS DE CARBONO DE C₈-C₁₆

A continuación se muestran en las curvas de titulación de los estándares de aminas alifáticas, mostrando un solo punto de inflexión debido al grupo amino R – NH₃⁺.

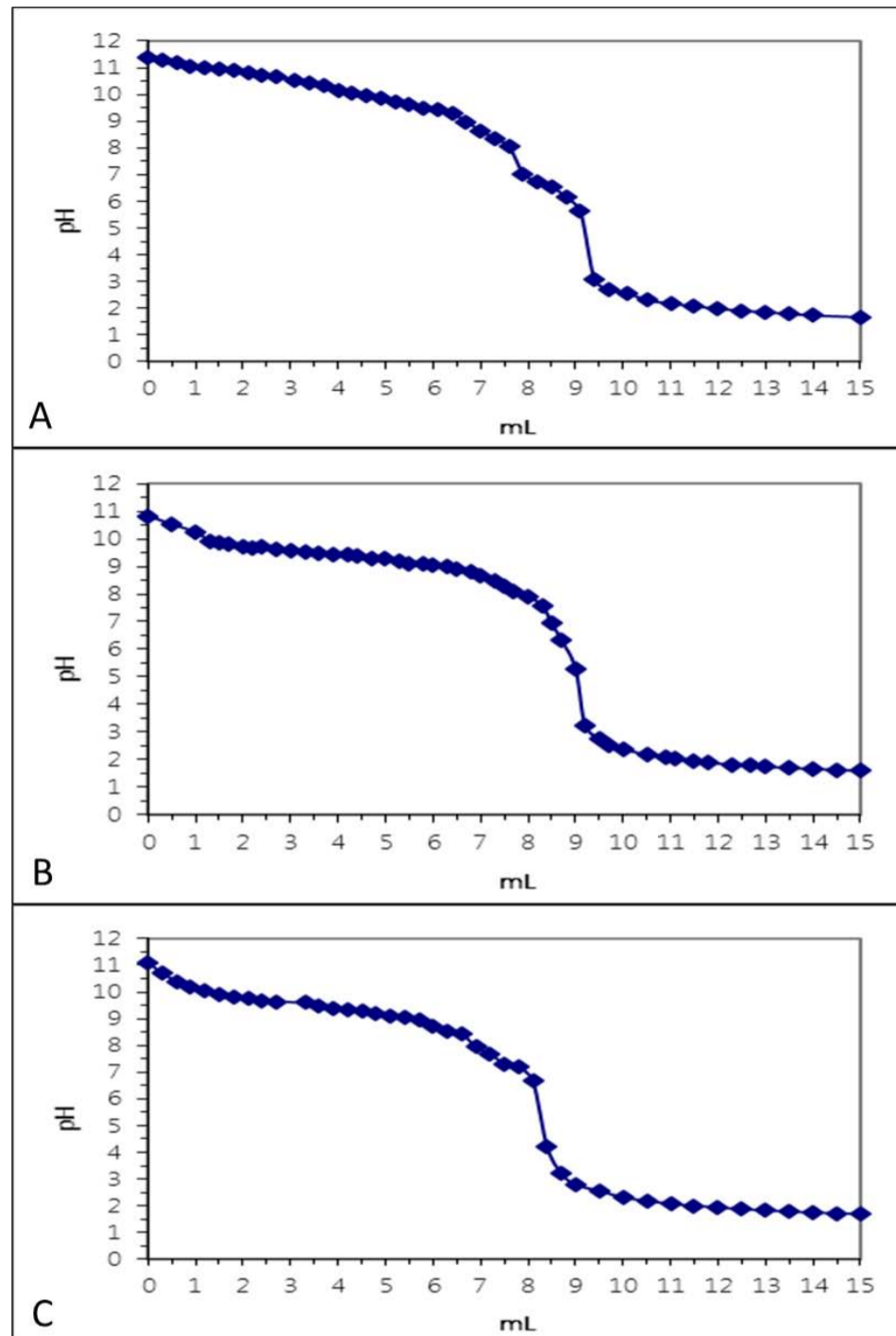


FIGURA 17 CURVAS DE TITULACIÓN A. OCTADECILAMINA B. DECILAMINA C. DODECILAMINA.

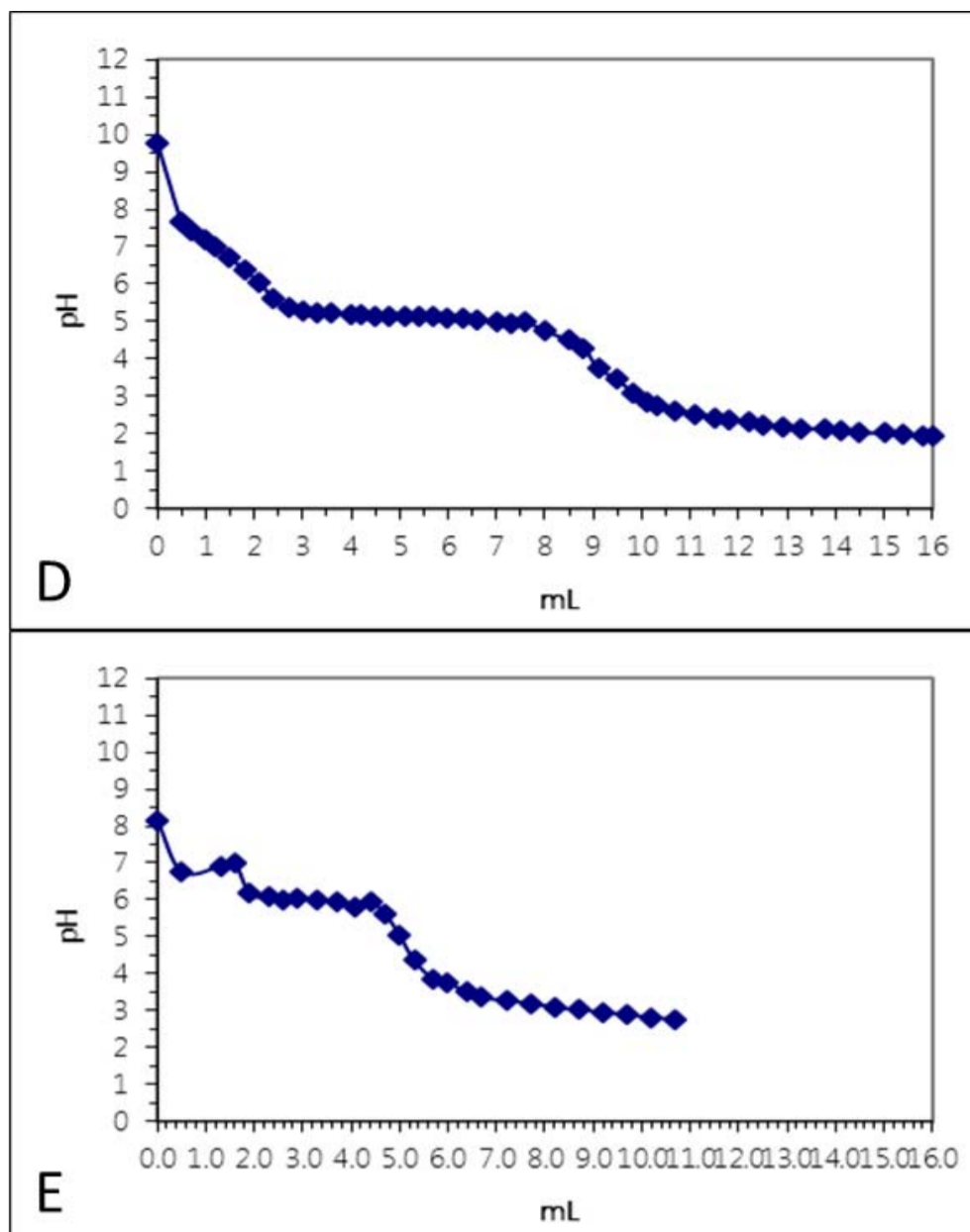


FIGURA 18 CURVAS DE TITULACIÓN D. TETRADECILAMINA E. HEXADECILAMINA.

Puede observarse la existencia de un solo punto de inflexión alrededor de pH ~5 esto debido a la protonación del grupo amino $R - NH_3^+$, dados los resultados, es esperado un comportamiento de la misma naturaleza en el AF, sobre todo con respecto a la curva de la dodecilamina (pH~5.5), al mismo tiempo se puede observar un decremento en el punto de inflexión conforme la cadena alifática va en aumento, esto podría afectar el punto de inflexión esperado para el AF, ya que se trata de una mezcla de aminas de distintas longitudes de cadena.

16.2 TITULACIÓN DE LAS MUESTRAS DE LOS AGENTES DE FLOTACIÓN

En función a lo observado en el estudio de infrarrojo, apartado 12, se planteó la idea de que los componentes de los agentes de flotación *AF1* y *AF2*, no son aminas alifáticas como indicaba la información técnica del proveedor de dichos AF, ya que existen bandas correspondientes a grupos carbonilo que probablemente sea de una sal de ácido y/o de una funcionalidad éter, lo cual se quiso corroborar con el presente estudio ácido-base. Para llevar a cabo el estudio ácido-base del *AF1* y *AF2* se realizaron titulaciones con ácido clorhídrico en concentración 0.05 M. En la Figura 19 se muestran las curvas de titulación de los mismos.

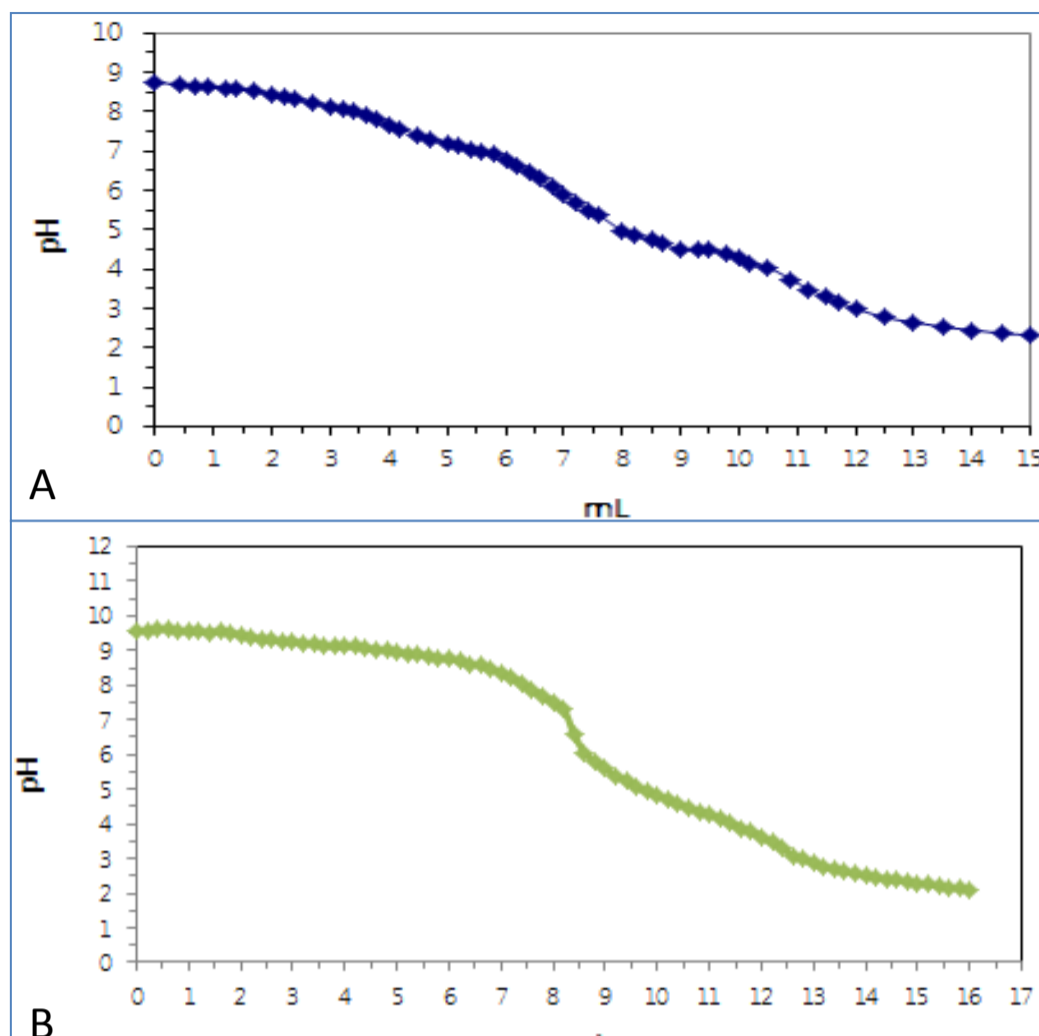
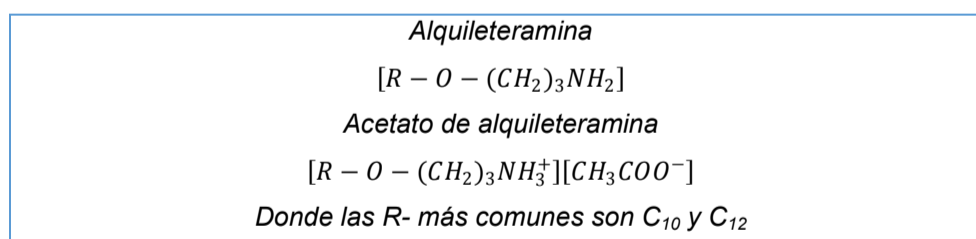


FIGURA 19. CURVAS DE TITULACIÓN DE A: AF1 Y B: AF2

En ellas se aprecian dos inflexiones de punto de equivalencia una alrededor de pH ~5.6 y la segunda alrededor ~3.5, lo cual es un indicio de la naturaleza heterogénea de estos reactivos de flotación, lo cual se ve más claramente en la curva de titulación de la muestra AF2. En ambos casos el pH inicial se encuentra entre 9.5 y 9 lo cual indica que posiblemente la funcionalidad amina en el reactivo de flotación se encuentra en un mayor porcentaje como sal del ácido $R - NH_3^+$, neutralizado con un contra-ión el cual pudiera ser la sal de un ácido carboxílico. A partir de la información obtenida, particularmente de los puntos de equivalencia de cada una de las curvas de titulación mostradas, el valor del pKa experimental de la 2da sustancia titulada en ambos caso es de ~4.55, lo cual refuerza que se trata de acetato del contra ión, ya que el valor de pKa de la literatura para el par ácido-base ácido acético/acetato es de 4.75, las formulas generales se presentan en el Cuadro 13.

CUADRO 13. FORMULAS GENERALES DE LAS ETERAMINAS USADAS COMO REACTIVOS DE FLOTACIÓN



En lo que respecta a la muestras AF3 y AF4, Figura 20, no fue posible obtener propiamente curvas de titulación, a pesar de aumentar la cantidad de muestra del reactivo de flotación y disminuir la concentración del HCl, lo cual está en completa concordancia con lo obtenido en los estudios mostrados en las secciones anteriores se trata de agentes de flotación de una naturaleza diferente a AF1 y AF2.

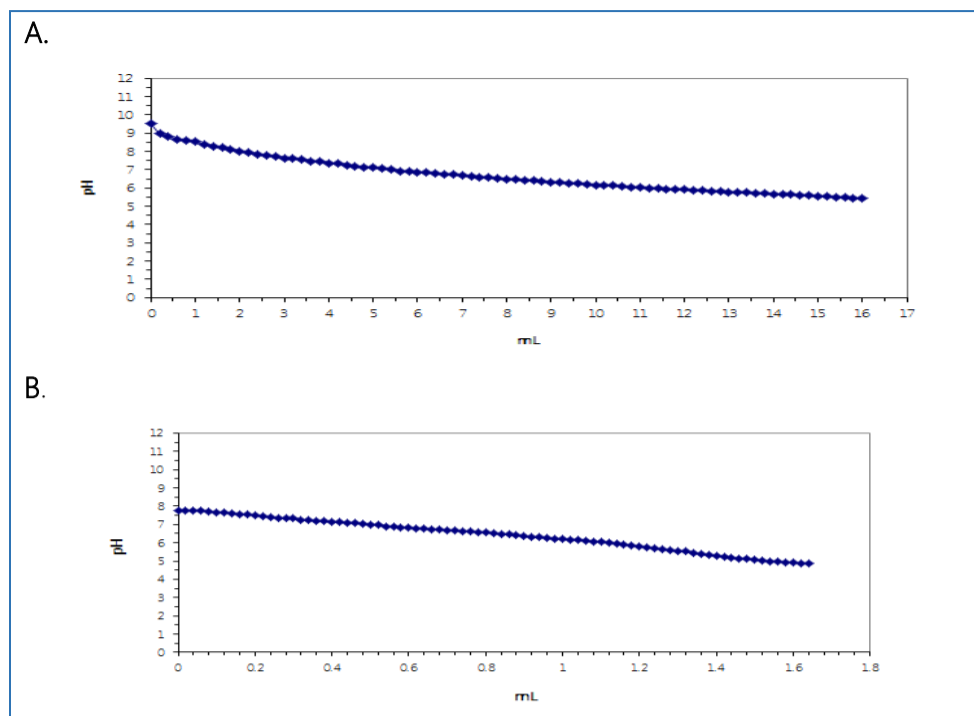


FIGURA 20. ESTUDIO ÁCIDO-BASE: A. AF3 Y B. AF4

16.3 ANÁLISIS DE LOS EXPERIMENTOS DE NEUTRALIZACIÓN DE AF1 CON HCL

Como se ha expuesto en la sección 12 y el numeral 16.2 de esta sección las muestras AF1 y AF2 presentan indicios de una posibilidad de que el reactivo de flotación se encuentre compuesto por una parte catiónica $R - NH_3^+$ y una aniónica, posiblemente la sal de un ácido carboxílico, usualmente acetato, aunque la hoja técnica de la amina señala que la composición del AF1 es una amina (~50 %) y un alcohol (Air Products, 2014). Sin embargo se encuentra reportado la incorporación de una funcionalidad éter a la amina para incrementar la solubilidad del colector ya sea como la alquileteramina o acetato de alquileteramina (Lima, Brandao, & Peres, 2005). Generalmente el colector comercial es una mezcla de una parte catiónica y aniónica con un grado de neutralización usualmente señalado en porcentaje, por ejemplo 30% o 50% de neutralización. A partir de la información obtenida en 16.2, particularmente de los puntos de equivalencia de cada una de las curvas de titulación mostradas en la Figura 19, el valor del pKa experimental de la 2da sustancia titulada en ambos caso es de ~4.55, lo cual refuerza que se trata de acetato del contra ión. A la luz de lo descrito se procedió a re-comparar el espectro de AF1 con el espectro de un acetato de eteramina publicado en la literatura (Lima, Brandao, & Peres, 2005), Figura 21.

En los espectros mostrados se indica con una A las bandas debidas a la amina, con A + AC las debidas tanto al acetato como a la amina, y con AC a las debidas al acetato con las siguientes frecuencias:

Bandas de parte del catión de eteramina

- 3356, 2957, 2929, 2871, 1631, 1465, 1381, 1114 cm^{-1} (3356 cm^{-1} puede ser tanto de NH_x como de una interferencia con agua).
- 1114 cm^{-1} estiramiento of C–O–C (oxígeno etéreo)

Bandas de parte del ion acetato

- 1569, 1405, 1335, 1050, 1012, 648, 621 cm^{-1} . (1569 cm^{-1} estiramiento asimétrico de COO^- ; 1405 cm^{-1} estiramiento asimétrico de COO^- + flexión asimétrica de CH_3 ; 1335 cm^{-1} flexión asimétrica of CH_3).

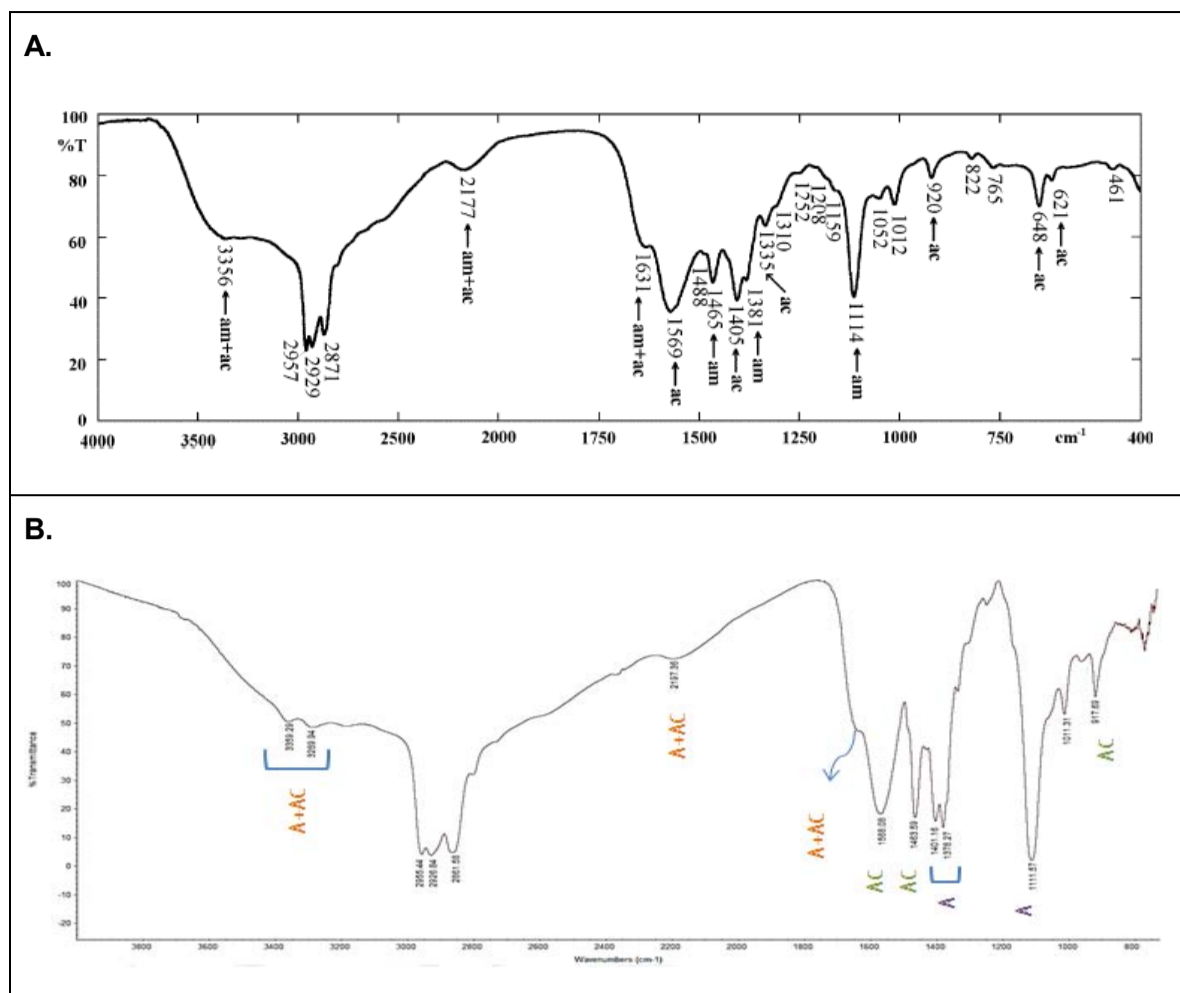


FIGURA 21. ESPECTROS DE FT-IR DE: A: ACETATO DE ETARAMINA PUBLICADO EN LA LITERATURA Y B:AF1

En los espectros mostrados en la Figura 21 se pueden observar similitudes entre ambos espectros, por lo que se procedió a efectuar la neutralización de la muestra con HCl al 50% y al 100% y la posteriormente la obtención de los espectros de FT-IR, los cuales se muestran en la Figura 22 junto con espectros de neutralizaciones reportados en la literatura (Lima, Brandao, & Peres, 2005).

Los espectros obtenidos de neutralizar al 50% y 100% son de una naturaleza semejante, las reacciones que suceden son:

- a. $R - O - (CH_2)_3NH_2 + HCl \rightarrow [R - O - (CH_2)_3NH_3^+]Cl$
- b. $CH_3COO^- + HCl \rightarrow CH_3COOH$

Por lo que las bandas más notorias son las debidas al cambio de la sal de amonio a amina en la región entre 3200 y 220 cm^{-1} en la llamada banda de amonio, otra es el corrimiento de la banda localizada aproximadamente en 1600 cm^{-1} .

El análisis cuantitativo de la titulación ácido-base arroja las composiciones mostradas en el Cuadro 14.

CUADRO 14. COMPOSICIÓN DE AF1 Y AF2

Componente (% peso/peso)	AF1	AF2
	Media	Media
Eteramina	47.74	48.02
Ácido acético	52.26	51.98

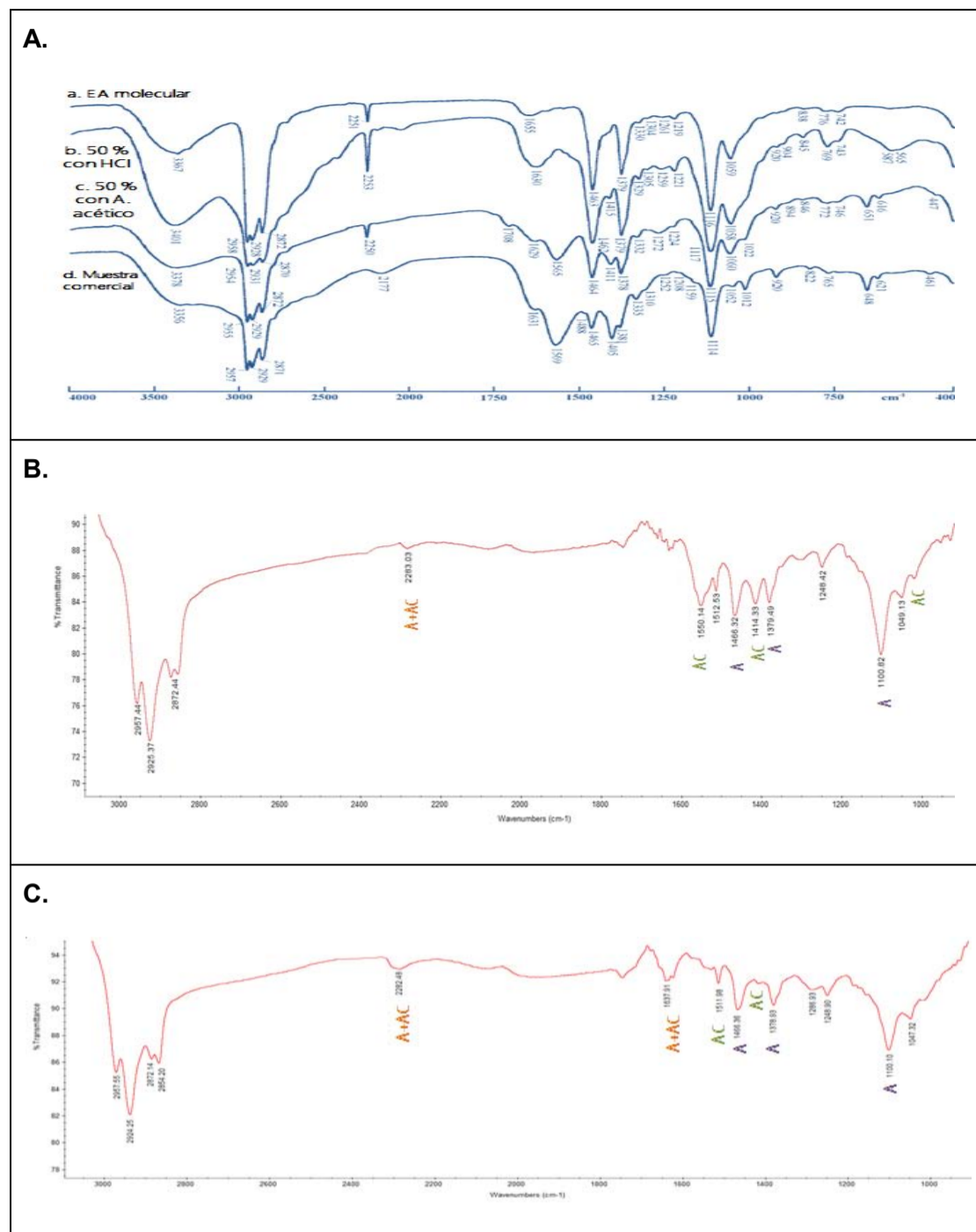


FIGURA 22. ESPECTROS DE FT-IR DE: A) NEUTRALIZACIONES DE UNA ETERAMINA PUBLICADO EN LA LITERATURA, B) AF7 NEUTRALIZADO AL 50% CON HCl, C. AF7 NEUTRALIZADO AL 100% CON HCl

17 ESTUDIO OXIDO-REDUCCION.

17.1 PRUEBAS DE OXIDACION EN FUNCION DEL TIEMPO

Se realizaron tres pruebas:

- **Blanco.** MnO_2 + 20 mL de agua, agitación y seguimiento del potencial por 2.4 hrs cada 15 minutos y una medida final después de 16 hrs de agitación.
- **Prueba testigo.** MnO_2 + 20 mL de agua + dodecilamina (0.5% m/v), la proporción MnO_2 :amina fue 2:1, agitación y seguimiento del potencial por 2.4 hrs cada 15 minutos y una medida final después de 16 hrs de agitación.
- **Prueba con el reactivo de flotación.** MnO_2 + 20 mL de agua + AF1, la proporción MnO_2 :AF1 fue 2:1, agitación y seguimiento del potencial por 2.4 hrs cada 15 minutos y una medida final después de 16 hrs de agitación.

En las curvas experimentales que se presentan en la Figura 23 se puede observar que la curva del Blanco (seguimiento del potencial solo del MnO_2) hay solo un proceso de estabilización del potencial en disolución, sin embargo en los experimentos MnO_2 - C_{12} y MnO_2 -AF hay una caída a potenciales reductores y después ocurre una estabilización del potencial. Como el potencial desciende indica que la reacción que ocurre en cada experimento es una oxidación, es decir el MnO_2 oxida a las especies presentes, se tomó la decisión de utilizar MnO_2 por el hecho de su presencia en la mena del mineral y su permanencia durante el proceso de flotación.

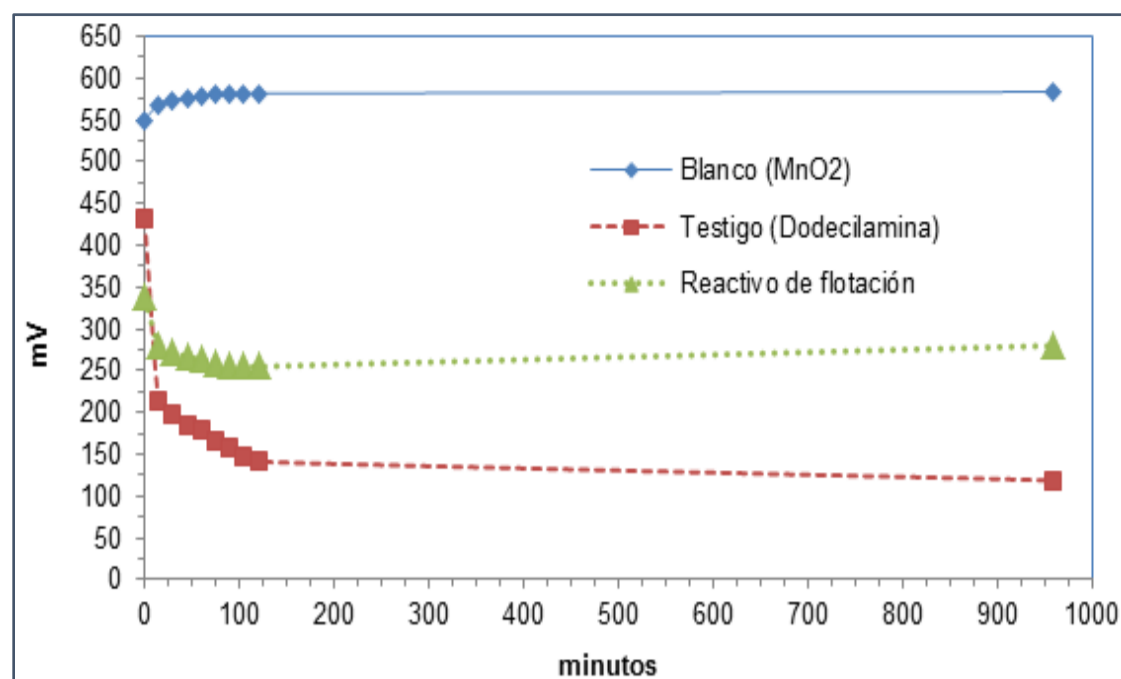


FIGURA 23 PRUEBAS DE OXIDACIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

En el experimento testigo de MnO_2-C_{12} , la oxidación es de la funcionalidad amino, pero en el experimento MnO_2-AF , hay dos componentes susceptibles de ser oxidados la amina y el acetato. En el caso de los ácidos y derivados estos poseen el carbono del grupo carboxílico en un estado de oxidación formal +3, el más alto que puede tener un carbono en un grupo funcional orgánico. La oxidación de un grupo carboxílico puede producirse pero inevitablemente con degradación de la molécula, dando lugar a primero a H_2CO_3 que finalmente pasa a CO_2 y H_2O (Brunet, 2007).

17.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DEL ESTUDIO DE ÓXIDO-REDUCCIÓN.

Para poder tener un acercamiento a la naturaleza de los productos de oxidación, estos se caracterizaron por espectroscopia FT-IR, en la Figura 24. Se muestra el espectro del MnO_2 , en las Figura 25 y 26 se muestran los espectros de FT-IR de las fases líquida y sólida de los experimentos MnO_2-C_{12} y MnO_2-AF respectivamente.

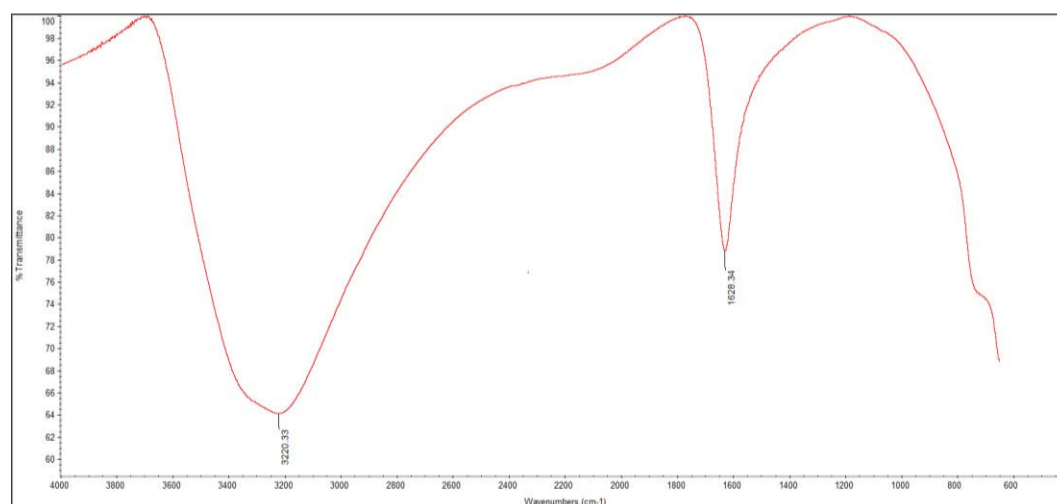


FIGURA 24 ESPECTRO DE FT-IR DE MnO_2 EN LA FASE ACUOSA.

Para el óxido de manganeso se encuentra reportado que la banda en $\sim 3393\text{ cm}^{-1}$ es causada por la presencia de O-H en el óxido. La banda en $\sim 1642\text{ cm}^{-1}$ indica la presencia de H_2O en el MnO_2 , las bandas debajo de 750 cm^{-1} son las que corresponden al enlace Mn-O (Lucio-Porto & Torres-González, 2009).

En los espectros de FT-IR del experimento testigo, MnO_2-C_{12} , mostrados en la Figura 25, se pueden observar naturalezas diferentes de los productos de oxidación:

- En la fase líquida se pueden observar, bandas en la región $\sim 2900-2800\text{ cm}^{-1}$ que indican la presencia de C alifático, las bandas en la región de $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ denotan la presencia de más de una funcionalidad, posiblemente carbonilo, ya que en la literatura se encuentra reportada que la banda de carbonilo se encuentra en el área de 1714 cm^{-1} pudiéndose ver modificada por el ambiente químico.

- En la Fase sólida se observan las bandas propias del MnO_2 señaladas anteriormente, y de forma adicional se pueden apreciar con mucha claridad las banda de C-H de cadenas alifáticas en $\sim 2920\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$, se observa la banda en $\sim 1642\text{ cm}^{-1}$ del MnO_2 , y se observan 3 bandas $1566, 1487$ y 1465 cm^{-1} las cuales pueden ser debidas la presencia de un grupo nitro: el estiramiento del enlace N–O de los nitroalcanos se presenta en $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ (asimétrico) y 1365 cm^{-1} (el simétrico) (University of Colorado at Boulde, 2013).

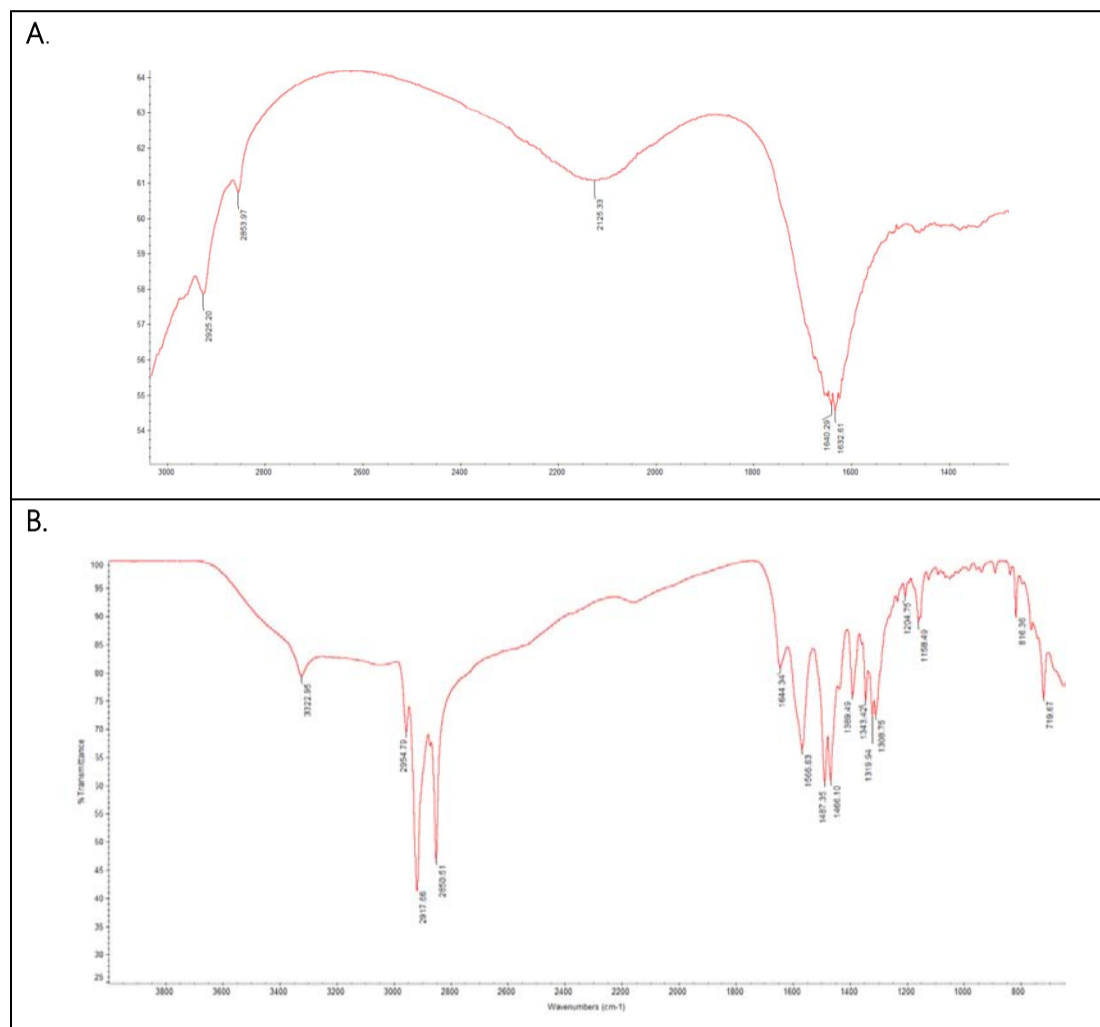


FIGURA 25. ESPECTRO DE FT-IR DE LOS EXPERIMENTOS $\text{MnO}_2\text{-C}_{12}$: A. FASE LÍQUIDA Y B. FASE SÓLIDA.

En los espectros de FT-IR del experimento $\text{MnO}_2\text{-AF}$, mostrados en la Figura 26 se pueden observar al igual que en el experimento testigo naturalezas diferentes en los productos de oxidación:

- En la Fase líquida se pueden observar, bandas en la región $\sim 2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ que indican la presencia de C alifático, las bandas en la región de $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ denotan la presencia de más de una funcionalidad posiblemente carbonilo, la banda de $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ señala presencia de la funcionalidad éter de la éter amina original.
- En la Fase sólida se observan las bandas propias del MnO_2 señaladas anteriormente, y de forma adicional se pueden apreciar con muchas claridad las banda de C-H de cadenas alifáticas en $\sim 2920\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$, se observa la banda en $\sim 1642\text{ cm}^{-1}$ del MnO_2 , y se observan 3 bandas $1566, 1487$ y 1465 cm^{-1} las cuales pueden ser debidas la presencia de un grupo nitro: el estiramiento del enlace N–O de los nitroalcanos se presenta en $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ (asimétrico) y 1365 cm^{-1} (el simétrico) (University of Colorado at Boulde, 2013), , la banda de $\sim 1110\text{ cm}^{-1}$ señala presencia de la funcionalidad éter de la éter amina original.

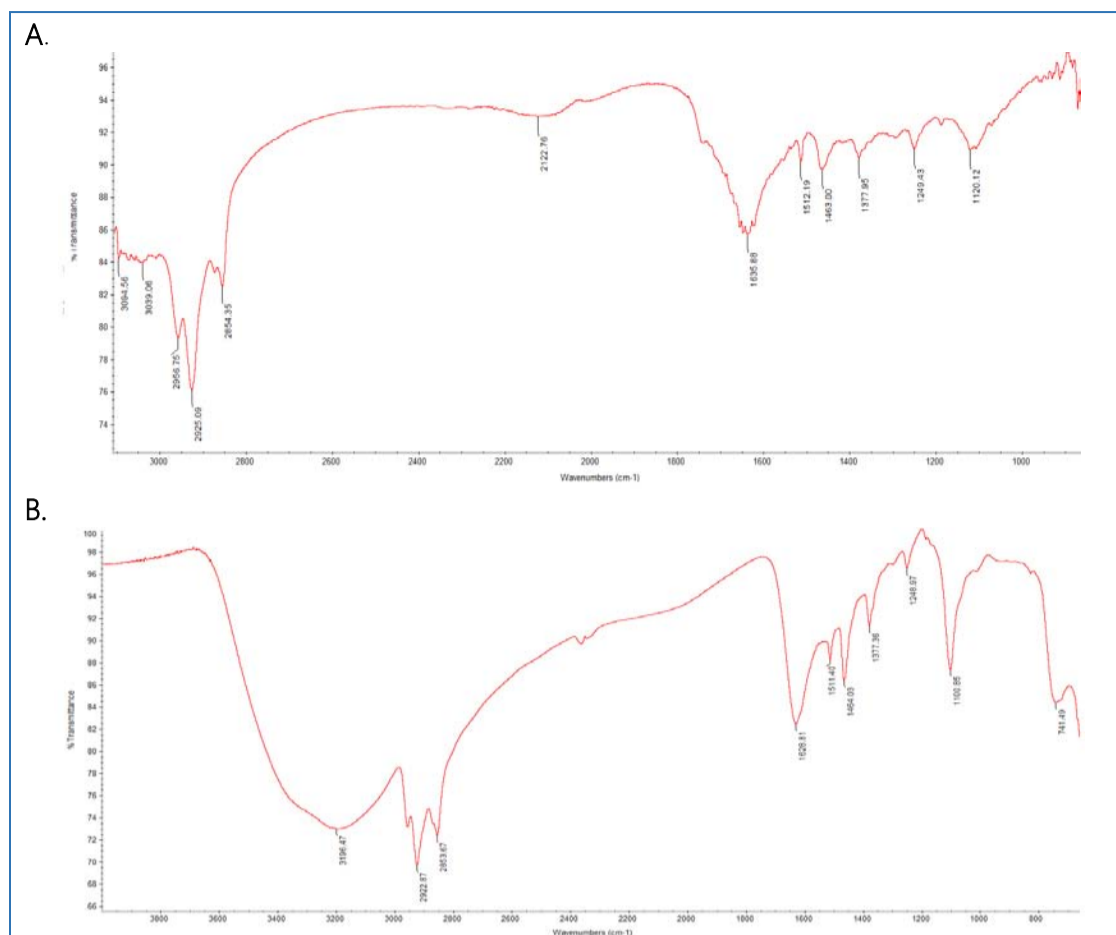


FIGURA 26. ESPECTRO DE FT-IR DE LOS EXPERIMENTOS MnO_2-AF1 : A. FASE LÍQUIDA Y B. FASE SÓLIDA

Ambos experimentos, tanto MnO_2-C_{12} como el MnO_2-AF , muestran la posibilidad de la ocurrencia de las reacciones de oxidación tanto de la amina C_{12} usada como testigo como del AF. La evidencia encontrada en los experimentos realizados indican que posiblemente ocurre la formación de dos productos uno con un grupo carbonilo, posible un aldehído y el cual al parecer permanece preferentemente en la fase líquida y otro con una funcionalidad $-NO_2$, el cual parece permanecer en la superficie del MnO_2 .

CONCLUSIONES

1. Caracterización de los agentes de flotación

Los *AF1* y *AF2* son una mezcla de aminas, no precisamente alifáticas, ya que al realizar las espectroscopías de IR presentaron bandas de una funcionalidad posiblemente éter y bandas correspondientes a acetato, hipótesis que fue confirmada al momento de realizar el estudio ácido-base. Los derivados de flotación mostraron una concordancia entre ellos al momento de estudiarlos por espectroscopia de UV-Vis, teniendo dos máximos de absorción, 345 nm y 470 nm. Siendo este último el máximo de mayor absorbancia y el utilizado como longitud de onda de trabajo, era de esperarse la similitud en los espectros UV-Vis de los estándares de aminas con el de *AF1* ya que son de naturaleza similar y así ha sido reportado previamente por Hao y su grupo de trabajo. Se corrobora que la mezcla posee cadenas alifáticas de longitud mayoritaria de C_{12} con 85.57%, seguido por C_{10} con 8.18%.

Por parte de *AF3* y *AF4* se podría decir que se trata posiblemente de tensoactivos de naturaleza no amínica, debido a esto, se descartaron como colectores del proceso de flotación.

2. Desarrollo de la metodología analítica

Se utilizó al *AF1* como estándar de cuantificación, validándolo para realizar las pruebas de cuantificación de *AF1* en el proceso, obteniendo, en un intervalo de 0.25 mg/L a 1mg/L, una respuesta lineal con un coeficiente de determinación de 0.9992, lo cual lo hace bastante viable para la determinación en este intervalo y se consiguió una repetibilidad en 0.65mg/L con un coeficiente de variación menor al 2%.

3. Pruebas de flotación

Los diferentes efluentes del proceso piloto de flotación presentaron concentraciones promedio de 0.33-0.38 mg/L, de acuerdo con la literatura estos niveles de AF no representan riesgo ambiental dada su toxicidad; sin embargo puede ocurrir su acumulación lo cual puede cambiar las condiciones de toxicidad.

La mayor cantidad de agente colector (>98 %) se encuentra en la fase sólida, la cual es reincorporada al proceso (mineral de flotación) o enviada a la pelletizadora (cola de flotación).

4. Estudio ambiental

a. En función del pH

Existe una disociación del reactivo en sus dos componentes (amina-acetato) en función del pH, lo cual representa una evidencia de que se trata de una sal de ácido de eteramina, cuyo riesgo toxicológico es bajo a pH ácidos.

b. Bajo condiciones redox

El AF conduce a dos productos de oxidación, uno del acetato de la sal de ácido y otro, el del grupo amino.

La oxidación del acetato conduce a la degradación de la molécula en CO_2 y H_2O , sin repercusiones ambientales para los cuerpos de agua de destino final.

La oxidación de la amina que conduce a la formación de dos productos uno con un grupo carbonilo y otro con una funcionalidad $-NO_2$, de acuerdo con lo publicado su toxicidad es menor en comparación con la amina original.

5. Riesgo por Toxicidad

El estudio realizado sugiere que no hay un riesgo inmediato a los cuerpos de agua de destino final de la EM, dados los estudios en las pruebas de flotación, cerca de un 98% del colector se encontrará en la fase sólida.

Las cantidades existentes en las fases acuosas tienen solo tres destinos probables, recircular en el proceso, por lo cual seguirán adheridos a los sólidos mayoritariamente, ir al proceso de pelletizado, por lo cual se quemarán en los altos hornos produciendo CO_2 y NO_2 , que en dado caso, el horno debe de contar con filtros para evitar contaminación ambiental sobre todo por NO_2 y finalmente el AF puede ir a parar a los cuerpos de agua, en este

caso y al existir MnO_2 en las menas originales del mineral, puede suceder que llegue oxidado el AF, en este caso las toxicidades reportadas son menores a la amina original.

Las cantidades y condiciones en las que el AF llega al cuerpo de agua de disposición final, no muestran una toxicidad alarmante para estos, sin embargo se deben de estudiar las condiciones de acumulación y estado de pH del cuerpo de agua, para poder determinar si a largo plazo, el AF presenta un riesgo importante para las condiciones de vida dentro del cuerpo de agua o en sus alrededores.

REFERENCIAS

- Adenier, A., Chehimi, M., Gallardo, I., Pinson, J., & Vila, N. (2004). Electrochemical oxidation of aliphatic amines and their attachment to carbon and metal surfaces. *Langmuir*, 20, 8243-8253.
- Air Products. (1 de Octubre de 2014). *Air Products*. Recuperado el 1 de Octubre de 2014, de <http://www.airproducts.com/products/Chemicals/Surfactants/Ether-Amines-Diamines.aspx>
- Air Products. (7 de octubre de 2014). <http://doc.ccc-group.com/spec/351029.pdf>, <https://apdirect.airproducts.com/msds/DisplayPDF.aspx?docid=63213>, <https://apdirect.airproducts.com/msds/DisplayPDF.aspx?docid=63266>, <https://apdirect.airproducts.com/msds/DisplayPDF.aspx?docid=63248>.
- Blaschko, H. (1953). Enzymic oxidation of amines. *British Medical Bulletin*, 9(2), 146-149.
- Brunet, E. (2007). *Química orgánica general. 2do Curso*. Recuperado el 25 de diciembre de 2013, de http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l16/reac4.html
- Chander, S., & Nagaraj, D. (2007). Flotation | Flotation Reagents. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 1-14.
- Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México. (2002). *Guía de validación de métodos analíticos*. México, D.F.: olegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México.
- Combs, D. (1985). Prossesing of industrial fatty acids. *Journal of the American Oil Chemist Society*, 62(2), 327-330.
- Djozan, D., & Faraj-Zadeh, M. (1996). Determination of low molecular weight aliphatic amines by HPLC in environmental water samples. *Journal of High Resolution Chromatography*, 19, 633-638.
- Encyclopædia Britannica, Inc. (2013). *Encyclopædia Britannica, Inc.* Recuperado el 25 de diciembre de 2013, de <http://global.britannica.com/EBchecked/topic/20665/amine/277708/Oxidation>
- Finlay, J., & Callow, M. (2009). The toxicity of alkyl amines: The effects of pH. *Biofouling*, 9-30.
- Greim, H., Bury, D., Klimisch, H.-J., Oeben-Negele, M., & Ziegler-Skylakakis, K. (1998). Toxicity of aliphatic amines: structure-activity relationship. *Chemosphere*, 36, 271-295.
- Gutsche, C. D., & Pasto, D. J. (1979). *Fundamentos de química orgánica*. España: Pretince-Hall.
- Hanczko, R., Jambor, A., Perl, A., & Molnar-Perl, I. (2007). Analysis of amino acids and biogenic amines in biological tissues as their o-phthalaldehyde/ethanethiol/fluorenylmethyl chloroformate derivatives by high-performance liquid chromatography: A deproteinization study. *Journal of Chromatography A*, 1149, 46-55.
- Hao, F., Lwin, T., Bruckard, J. W., & Woodcock, J. T. (2004). Determination of aliphatic amines in mineral flotaion liquors and reagents by high-performance liquid chromatography after derivatization with 4-chloro-7-nitrobenzofurazan. *Journal of chromatography, A* (1055), 77-85.
- Harrys, D. (1992). *Análisis Químico Cuantitativo*. Mexico: Grupo Editorial Iberoamérica.
- Herráez-Hernández, R., Cháfer-Pericás, C., Verdú-Andrés, J., & Campíns-Falcó, P. (2006). An evaluation of solid phase microextraction for aliphatic amines using derivatization with 9-fluorenylmethyl chloroformate and liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1104, 40-46.
- Houot, R. (1983). *International Journal of Mineral Processing*,, 10, 183-204.
- Imai, K., & Watanabe, Y. (1981). Fluorimetric determination of secondary amino acids by 7-fluoro-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole. *Analytica Chimica Acta*, 130, 377-383.
- Jean-Louis Salager, A. F. (2007). *Fundamentos de flotación*. Mérida-Venezuela: Universidad de los Andes.
- Johnson E.L., S. R. (1978). *Apparatus for LC. Basic Liquid Chromatography*. California: Varian.
- Jones, M. H., & Woodcock, J. T. (1988). Reagent in Mineral Technology. New York: Marcel Dekker.
- Kao Chemicals. (1 de Octubre de 2014). *Kao Chemicals*. Recuperado el 1 de Octubre de 2014, de <http://chemical.kao.com/mx/en/products/class/c0201.html>
- Karger B.L., L. S. (1973). *Diffusion and Mass Transport An Introduction to Separation Science*. New York: Wiley – Interscience.

- Kenji, Y., & Yoshito, A. (1983). Determination of catecholamines in rat tissue by precolumn dansylation using micro high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Pharmacological Methods*, 9, 1-6.
- Kumar, A., Jaiswal, J., Singh, R., & Singh, K. (2009). Mechanism of Pd(II) catalysis in Ce(IV) oxidation of amines in acidic medium. *Asian Journal of Chemistry*, 21(2), 858-862.
- Lamba, S., Pandit, A., Kumar, S., & Gowri, V. (2008). Determination of aliphatic amines by high-performance liquid chromatography-amperometric detection after derivatization with naphthalene-2,3-dicarboxaldehyde. *Analytica Chimica Acta*, 614, 190–195.
- Laurila, H., Karesvuori, J., & Tiili, O. (2002). Strategies for instrumentation and control of flotation circuits. *Mineral Processing Plant Design, Practise and Control*, 1, 2174–2195.
- Lima, R. M., Brandao, P. R., & Peres, A. (2005). The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. *Minerals Engineering*, 267-273.
- Llop, A., Pocurull, E., & Borrull, F. (2010). Automated determination of aliphatic primary amines in wastewater by simultaneous derivatization and headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217, 575–581.
- Lucio-Porto, R., & Torres-González, L. (2009). Síntesis de óxido de manganeso nanoestructurado para capacitores electroquímicos. *Ingenierías*, 12(43), 42-49.
- McMurry, J. (2008). Química Orgánica. En J. McMurry, *Química Orgánica* (págs. 916-930). Cengage Learning.
- Montes-Sotomayor, S., Houot, R., & Kongolo, M. (1998). Technical note flotation of silicated gangue iron ores: mechanism and effect of starch. *Minerals Engineering*, 11, 71-76.
- Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (1998). *Química orgánica* (5ta ed.). México: Addison-Wesley.
- National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. (s.f.). *Spectral Database for Organic Compounds, SDBS*. Recuperado el 25 de Junio de 2013, de http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- Potapova, E., Yanga, X., Grahna, M., & Holmgren, A. (2011). The effect of calcium ions, sodium silicate and surfactant on charge and wettability of magnetite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 78-86.
- Salager, J.-L., & Forgiarini de Gutierrez, A. (2007). *Fundamentos de flotación*. Mérida-Venezuela: Universidad de los Andes.
- Sewell P., C. .. (1987). *Chromatographic Separations*. Gran Bretaña: John Wiley & Sons.
- Shean, J., & Cilliers, B. (2011). A review of flotation control. *International Journal of Mineral Processing*, 100, 57–71.
- Sigma-Aldrich. (2012). *Hoja Técnica de Seguridad del Material: Dodecilamina*. Toluca, México: Sigma-Aldrich.
- Sigma-Aldrich. (2012). *Hoja Técnica de Seguridad del Material: Octadecilamina*. Toluca, México: Sigma-Aldrich.
- Sigma-Aldrich. (2012). *Hoja Técnica de Seguridad del Material: Octilamina*. Toluca, México: Sigma-Aldrich.
- Sigma-Aldrich. (2013). *Hoja Técnica de Seguridad del Material: Decilamina*. Toluca, México: Sigma-Aldrich.
- Sigma-Aldrich. (2014). *Hoja Técnica de Seguridad del Material: Butilamina*. Toluca, México: Sigma-Aldrich.
- Sigma-Aldrich. (2014). *Hoja Técnica de Seguridad del Material: Etilamina*. Toluca, México: Sigma-Aldrich.
- Sigma-Aldrich. (2014). *Hoja Técnica de Seguridad del Material: Hexadecilamina*. Toluca, México: Sigma-Aldrich.
- Sigma-Aldrich. (2014). *Hoja Técnica de seguridad del Material: Isopropilamina*. Toluca, México: Sigma-Aldrich.
- Sigma-Aldrich. (2014). *Hoja Técnica de Seguridad del Material: Metilamina*. Toluca, México: Sigma-Aldrich.
- Sigma-Aldrich. (2014). *Hoja Técnica de Seguridad del Material: Propilamina*. Toluca, México: Sigma-Aldrich.
- Sigma-Aldrich. (2014). *Hoja Técnica de Seguridad del Material: Sec-Butilamina*. Toluca, México: Sigma-Aldrich.
- Sigma-Aldrich. (2014). *Hoja Técnica de Seguridad del Material: tetradecilamina*. Toluca, México: Sigma-Aldrich.
- Skoog, H. N. (2001). *Principios de análisis instrumental*.(McGraw-Hill, Trad.) España.
- Snyder, L. J. (1979). *Basic Concepts and Control of Separation Introduction to Modern Liquid Chromatography*. USA: John Wiley & Sons.

- Snyder, L. R. (1980). *Basics of Separation: Mobile-Phase Effects*. USA: John Wiley & Sons.
- Somasundaran, P., Zhang, L., Healy, T. W., & Ducker, W. (2007). *Adsorption of surfactants and its influence on the hydrodynamics of flotation*. Littleton: M.C. Fuerstenau, G. Jameson, R.-H. Yoon (Eds.).
- Transweb Global Inc. (2013). *trnastutor.com*. Recuperado el 25 de diciembre de 2013, de <http://www.transtutors.com/chemistry-homework-help/nitrogen-containing-compounds/oxidation-of-amines.aspx>
- University of Colorado at Boulder. (13 de agosto de 2013). *Organic Chemistry*. Recuperado el 25 de diciembre de 2013, de <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/nitrosir.html>
- Vera, L. E. (s.f.). Manual de Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia. LEASA, págs. 1 – 10.
- Wang, H., Li, J., Liu, X., & Zhang, H.-S. (2000). N-hydroxysuccinimidyl fluorescein-O-acetate as a highly fluorescent derivatizing reagent for aliphatic amines in liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 423, 77-83.
- Woei-Long, G., Sears, K., Alleman, J., & Blanchley, E. (2004). Toxicity of model aliphatic amines and their chlorinated forms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 239-244.
- You, J., Song, C., Yan, T., Suna, Z., Li, Y., & Su, Y. (2010). An improved reagent for determination of aliphatic amines with fluorescence and online atmospheric chemical ionization-mass spectrometry identification. *Analytica Chimica Acta*, 658, 98–105.

ANEXO 1. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN

Los métodos de separación se utilizan para separar los distintos componentes de las muestras analíticas y son previos a la determinación de éstas por medio de métodos instrumentales. En general, los métodos para el análisis químico son, en el mejor de los casos selectivos; pocos, son verdaderamente específicos. En consecuencia, la separación del analito de las posibles interferencias es a menudo una etapa de vital importancia en los procedimientos analíticos. Hasta mediados del siglo XX las separaciones analíticas se llevaban a cabo en su mayor parte por métodos clásicos como precipitación, destilación y extracción; ahora la mayoría de las separaciones analíticas se llevan a cabo por cromatografía y electroforesis. La cromatografía es un método de separación que tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia. A principios del siglo XX el botánico ruso Mikahil Tswett empleó la técnica por primera vez para separar varios pigmentos vegetales, utilizando una columna de vidrio y carbonato de calcio finamente dividido. Las especies separadas aparecían como finas bandas coloreadas en la columna, lo cual justifica su etimología; *chroma* que significa “color” y *graphein* que significa “escritura” (Skoog, 2001).

La cromatografía permite la separación de componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, durante la cual los componentes se desplazan con una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil se hace pasar por una fase estacionaria con la que es inmisible y que se fija a una columna o superficie sólida. Estas dos fases se seleccionan a modo que la muestra se distribuye de manera distinta entre ambas fases. Aquellos elementos que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven más lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, lo que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de esta movilidad, los componentes se separan en bandas o zonas discretas, las cuales pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente. Dependiendo de la naturaleza de la fase móvil la cromatografía se puede clasificar en cromatografía de gases, cromatografía de líquidos y cromatografía de fluidos supercríticos.

La cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR), es la técnica de separación más ampliamente usada, la razón radica en el hecho de su sensibilidad y su fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas exactas, su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles y sobre todo, su gran aplicabilidad a sustancias que son de primordial interés en la industria(Skoog, 2001).

I. Instrumentación

Los componentes básicos de un cromatógrafo de líquidos son: Recipientes para la fase móvil y sistemas para el tratamiento de los disolventes, el sistema de bombeo (para impulsar la fase móvil), el de introducción de la muestra, la columna (para el desarrollo de la separación) y un detector, que determina la separación que tiene lugar. Existen además otros accesorios que son útiles para simplificar, amplificar o incrementar la eficiencia del desarrollo de los componentes básicos, Figura A1.

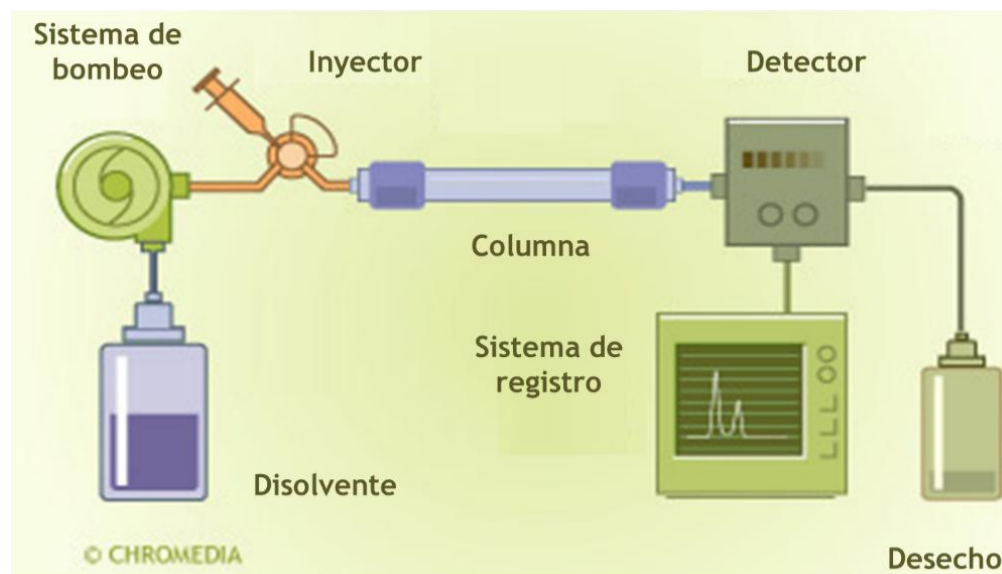


FIGURA 27. SISTEMA CROMATOGRÁFICO
(FUENTE: McNAIR, 2014)

a. **Recipientes para la fase móvil y sistemas para el tratamiento de los disolventes**

Un aparato moderno de CLAR está equipado con uno o más recipientes de vidrio, con capacidad de 200 a 1000 mL. Los recipientes se equipan con un sistema para eliminar los gases disueltos, en general oxígeno y nitrógeno, que interfieren formando burbujas en la columna y los sistemas de detección. Estos sistemas también contienen un dispositivo para la filtración de polvo y de las partículas sólidas en suspensión en los disolventes para evitar que dañen a la bomba, los sistemas de inyección o tapen la columna (Harrys, 1992).

b. **Sistema de bombeo.**

En CLAR la bomba es considerada una de las partes más importantes del sistema cromatográfico, ya que provee de un flujo constante de eluyente a lo largo del todo el sistema (Johnson E.L., 1978). Una bomba estándar de CLAR debe satisfacer los siguientes requerimientos:

- Intervalo de flujo: 0.1 a 10 mL/min
- Intervalo de presión: de 1 a 5000 psi
- Pulsaciones de presión menores al 1% para fase normal y reversa y menores del 0.2% de cromatografía de exclusión (independiente de presión y viscosidad)
- Estar fabricada con componentes resistentes a la corrosión (juntas de acero inoxidable o teflón)

Existen dos tipos básicos de bombas: las de presión constante y las de flujo constante.

c. **Sistemas de introducción de la muestra**

El método de introducción de la muestra es de mucha importancia en CLAR, a menudo el factor limitante en la precisión de las medidas en cromatografía de líquidos es la reproducibilidad con que se puede introducir la muestra en la columna. El problema se acentúa por el ensanchamiento de banda que acompaña a la sobre carga de la columna y además se debe tener en cuenta que la muestra debe poder introducirse sin despresurizar al sistema.

El medio más simple y antiguo para la introducción de las muestras es la inyección con una jeringa a través de un elástomero (septum) que cierra herméticamente. Con esta finalidad se utilizan microjeringas capaces de resistir presiones de hasta 1500 psi. Con una válvula la inyección de la muestra se lleva a cabo de manera off line a temperatura ambiente y se carga dentro de un "loop". Un "loop" es un tubo de diámetro interno pequeño y de volumen fijo. Las válvulas de inyección por su naturaleza tienen una alta reproducibilidad en la introducción de la muestra.

El tipo de válvulas difieren, sin embargo, para términos prácticos de este escrito solo se nombrará los de tipo Rheodyne donde la inyección de la muestra se lleva a cabo fuera de línea a temperatura ambiente y se carga dentro

del loop. Las válvulas de inyección por su naturaleza tienen una alta reproducibilidad en la introducción de la muestra. Girando el rotor de la válvula en el sentido de las manecillas del reloj, del “modo carga” al “modo inyección” la muestra es arrastrada por la corriente de la fase móvil, con su consecuente inyección en la entrada de la columna. La inyección es rápida, reproducible, y esencialmente es independiente de la precisión del operador. Las válvulas de alta eficiencia producen un ensanchamiento de banda comparable o superior a la inyección con jeringa. Las válvulas de operación manual son moderadamente caras, y con las automáticas tienen sólo un costo ligeramente más alto. Una desventaja pequeña es que, para obtener los distintos volúmenes de muestras los loops deben ser reemplazados y pueden ser cambiados para obtener distintos volumen de muestra, pero esto se hace en pocos minutos(Skoog, 2001). También existen los sistemas de inyección automatizada.

d. Detectores

El detector es la parte del equipo responsable de generar una señal de salida (de la fase móvil o de la muestra). Se conecta a la salida de la columna para monitorear el efluente, en un tiempo real. El detector puede ser el componente más sofisticado y más caro del equipo del sistema cromatográfico(Harrys, 1992).

Un detector ideal debe poseer algunas de las características:

- Bajo nivel de ruido y deriva
- Respuesta rápida
- Amplio intervalo dinámico lineal
- Bajo volumen muerto
- Insensible a los cambios del tipo de solvente, velocidad de flujo y temperatura
- Operación simple

Existen dos tipos generales de detectores de la cromatografía líquida:

- Aquellos que miden una propiedad general. Miden un cambio en alguna propiedad física entre la fase móvil más el soluto, son diferenciales, como el detector de índice de refracción.
- Los que consideran una propiedad del soluto. Son sensibles a una sola propiedad del soluto, como la absorción UV.

La selección del detector a utilizar depende de la muestra, la sensibilidad, selectividad y versatilidad requerida por el análisis. Los tipos de detectores más comunes son:

- UV-Visible
- Fluorescencia
- Índice de refracción
- Dispersión de luz
- Masas
- Conductimétrico
- Amperométrico

II. Principales parámetros cromatográficos

El comportamiento cromatográfico de un soluto puede describirse de diversas formas. Siendo ahora importante introducir las definiciones de algunos términos importantes para la cromatografía en columna.

- **Tiempo de retención, t_r .** El tiempo que un soluto permanece en la columna, se mide desde el momento de la inyección hasta la elusión del pico máximo. Es característico del soluto para condiciones de operación constantes. Auxiliar en la identificación de los solutos.

- **Tiempo muerto, t_m .** El tiempo requerido para eluir un soluto que no se retiene en la fase estacionaria. Tiempo que un soluto permanece en fase móvil. Representa el espacio vacío de la columna.
- **Tiempo de retención ajustado, t'_r .** Mide el tiempo que el componente permanece en fase estacionaria(Skoog, 2001).

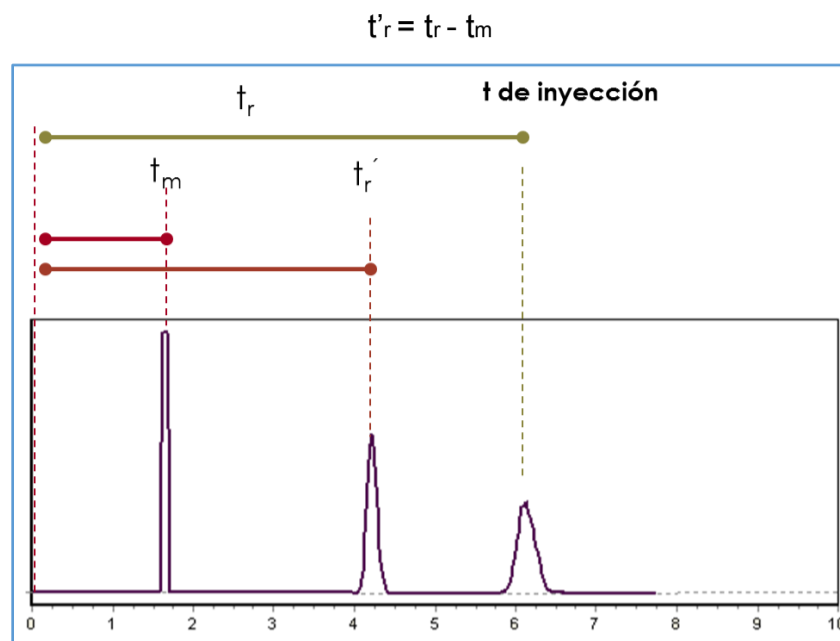


FIGURA 28. CROMATOGRAMA

- **Coefficiente de distribución:** La distribución de cada soluto en un sistema cromatográfico está representada por un equilibrio al cual se asocia una constante característica. Si los diferentes componentes de una mezcla poseen coeficientes de distribución diferentes, su velocidad de migración a lo largo del sistema será diferente y podrán separarse.

$$K = \frac{[S]_{st}}{[S]_m}$$

Donde $[S]_{st}$ y $[S]_m$ representan a la cantidad del soluto S en la fase estacionaria y la fase móvil(Sewell P., 1987).

- **Volumen de retención, V_r .** Conociendo la velocidad de flujo, F , de la fase móvil, se puede calcular el volumen de ésta fase requerida para eluir el soluto.

$$V_r = Ft_r$$

Donde V_r es el volumen de retención en (mL) y F es el flujo de la fase móvil en (mL/min).

- **Factor de capacidad o de retención.** La utilización del tiempo de retención o el volumen de retención no permiten la comparación directa de la retención de un compuesto entre columnas de diferente longitud o diámetro. Por ello, para las técnicas cromatográficas en columna, se ha definido un parámetro de retención. Es un parámetro importante que con frecuencia se utiliza para describir las velocidades de migración de los solutos en la columna

$$k' = \frac{V_r - V_m}{V_m} = \frac{t_r - t_o}{t_o} = \frac{t'_r}{t_o}$$

Si k' es muy pequeña, la retención es muy pobre y los picos de interés tienden a generar interferencias, pero si k' es muy grande, empieza a haber problemas de ensanchamiento de banda, que dificulta la detección y el tiempo de la corrida se vuelve excesivamente largo, recomendando un intervalo de $2 < k' < 10$.

- **Factor de selectividad.** Para describir la separación entre dos picos adyacentes se utiliza comúnmente el factor de selectividad, α , definido por:

$$\alpha = \frac{K_i}{K_j} = \frac{k'_i}{k'_j} = \frac{t_{r,i}'}{t_{r,j}'}$$

Donde $k'_i > k'_j$, y por lo tanto $\alpha \geq 1$.

El valor de α es importante para determinar la posibilidad de lograr una separación, ya que aun teniendo una columna excelente dos solutos no pueden separarse si $\alpha = 1$ (Vera).

- **Medida de la eficiencia.** A medida que la fase móvil fluye los compuestos viajan a lo largo del sistema, se van alejando gradualmente uno de otro y eventualmente se separan constituyendo cada uno una banda distinta. Durante la migración de solutos, las bandas se dispersan o ensanchan debido a varios procesos físicos y este ensanchamiento tienen efectos negativos sobre la separación. Por ello, la calidad de una columna se juzga según el grado de ensanchamiento que produce en las bandas de los solutos, entre más pequeño sea ese ensanchamiento se dice que la columna es más eficiente.

La eficiencia de una columna se mide por el número de platos teóricos, N , y la altura equivalente de plato teórico, H , que ésta contiene y utilizando un modelo matemático, se ha resumido todo en una simple fórmula.

$$N = 16 \left[\frac{t_r}{w} \right]^2 = 5.54 \left[\frac{t_r}{w_{1/2}} \right]^2$$

Siendo w y $w_{1/2}$ la anchura en la base del pico o la anchura a mitad del pico.

- **Altura equivalente del plato teórico, H.** Es un parámetro utilizado para poder comparar entre sí la eficiencia de columnas de diferente longitud, debido a que N depende no solo de la calidad del empaque, sino también de su longitud (ya que t_r depende de la longitud de la columna) (Snyder L. J., 1979), el cual está definido por:

$$H = \frac{L}{N}$$

- **Influencia del flujo de la velocidad lineal de la fase móvil.** La magnitud de los efectos cinéticos sobre la eficiencia de la columna dependen claramente del tiempo de contacto entre la fase móvil y la fase estacionaria, que a su vez depende del flujo de la velocidad lineal de la fase móvil.

La aproximación matemática de las columnas cromatográficas empezó con los estudios en los años cincuenta, de investigadores holandeses, que condujeron a la ecuación de Van Deemter, la cual puede escribirse de la siguiente forma:

$$H = A + \frac{B}{u} + (C_s + C_m)u$$

Donde H es la altura de plato, en centímetros, y u es la velocidad lineal de la fase móvil, en centímetros por segundo, y A , B y C son los coeficientes que se relacionan respectivamente con los fenómenos que originan el ensanchamiento de banda:

- A. La difusión multicanales del analito a través del empaque de la columna
 - B. La difusión longitudinal
 - C. Transferencia de masa entre las fases
- A. **Difusión multicanales.** La velocidad de la fase móvil en la columna varía de manera significativa con el diámetro de la columna, dependiendo de la forma de la partícula, de la porosidad, estructura completa del

empaquete. El ensanchamiento de banda surge, en parte debido a la multitud de caminos por los cuales las moléculas o iones pueden fluir a través de la columna(Snyder L. R., 1980).

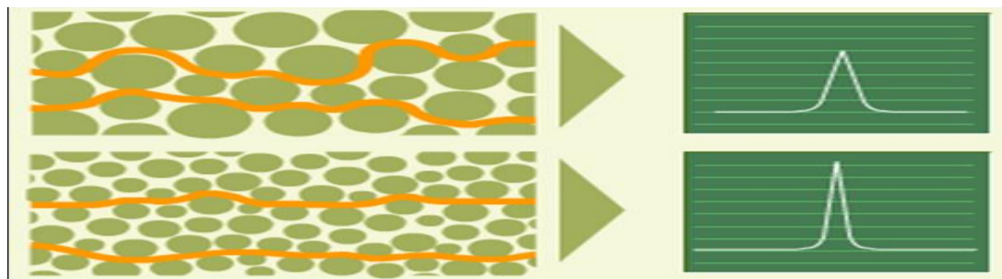


FIGURA 29. DIFUSIÓN MULTICANALES

Los factores que influyen sobre la difusión multicanales (fase estacionaria) son:

1. Tamaño de partícula
2. Forma de la partícula
3. Homogeneidad de la partícula

B. Difusión longitudinal del analito. La difusión longitudinal es una causa del ensanchamiento de banda ya que las moléculas de soluto se difunden desde la zona central donde es mayor la concentración hacia las regiones más diluidas situadas delante y detrás del centro de la banda. La contribución longitudinal es inversamente proporcional a la velocidad de la fase móvil. Esta relación es evidente si se considera que, cuanto más alta es la velocidad lineal, más breve es el período de tiempo que el analito reside en la columna(Snyder L. R., 1980).

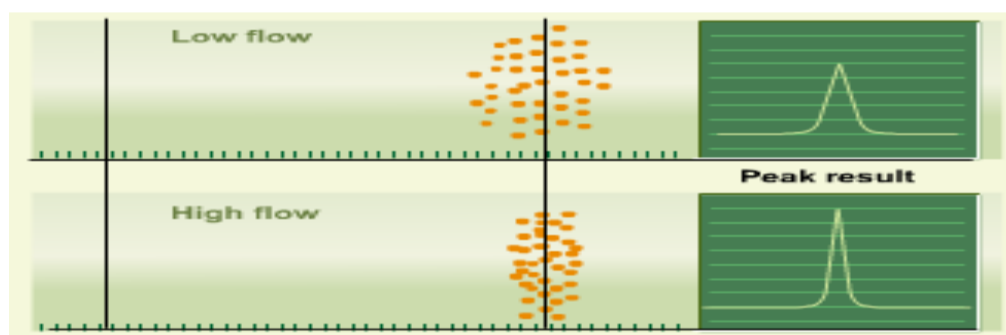


FIGURA 30. DIFUSIÓN LONGITUDINAL

Los factores que influyen sobre la difusión longitudinal del analito son:

1. Velocidad lineal de la fase móvil
2. Coeficiente de difusión del analito en la fase móvil
3. Viscosidad de la fase móvil
4. Temperatura
5. Tamaño del analito

C. Cinética de la transferencia de masa. Se debe a que el equilibrio entre la fase móvil y la fase estacionaria se establece lentamente en una columna cromatográfica (siempre trabaja en condiciones alejadas del equilibrio). El ensanchamiento de banda por los efectos de transferencia de masa se debe a que tanto las muchas corrientes de flujo que contiene la fase móvil en el interior de la columna, como a la capa que constituye la fase estacionaria, poseen un grosor determinado. Como consecuencia de ello, se requiere un tiempo para que las moléculas de analito difundan desde el interior de esas fases hacia la interfaz donde se produce la transferencia entre ambas. De modo que C_s es el término de la transferencia de masa en la fase estacionaria y C_m es el coeficiente de transferencia de masa en la fase móvil(Karger B.L., 1973).

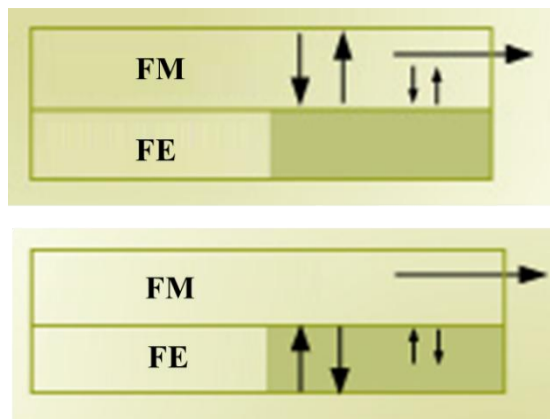


FIGURA 31. RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE MASA

Los factores que influyen sobre la cinética de transferencia de masas son:

1. Tamaño de la partícula
 2. Factor de retención
 3. Velocidad lineal u de la FM
 4. Coeficiente de difusión del analito en la FM
 5. Viscosidad de la FM
 6. Temperatura
- **Resolución y tiempo de análisis.** La separación efectiva entre dos componentes depende fundamentalmente de dos factores:
 - a. La separación entre los máximos de los picos (relacionada con la diferencia entre sus constantes de distribución)
 - b. El ensanchamiento de las bandas en su migración a través de la columna.

El parámetro que mide esta separación efectiva recibe el nombre de resolución, R_s , y se define por:

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \frac{k'_2}{1 + k'_2}$$

i ii iii

Esta ecuación muestra que la resolución está ligada a tres factores: la eficiencia, la retención y la selectividad. Por lo tanto, para optimizar o poner a punto una separación se puede actuar sobre cualquiera de estos factores:

- i. Está relacionada con la calidad de la columna, esto es, una columna con una gran cantidad de platos teóricos, tendrá una mejor resolución, sin embargo la resolución sólo mejora con la raíz cuadrada del número de platos teóricos.
- ii. Está relacionada con la selectividad α , la cual es la habilidad de la combinación columna-fase móvil, para separar dos picos. La selectividad es un factor químico primario.
- iii. Está relacionada con la retención, k' , Conforme la retención aumenta la resolución mejora (Snyder L. J., 1979).

ANEXO 2. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

La definición de validación se puede interpretar como el proceso de definición de las necesidades analíticas y la confirmación de que el método en cuestión ha desarrollado las capacidades concordantes a lo que la aplicación requiere. Está implícito que será necesario evaluar las capacidades de desempeño del método.

Un método analítico debe ser validado cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso del problema analítico en particular.

El estudio para determinar los parámetros de desempeño se realiza usando equipos dentro de especificaciones, trabajando correctamente y calibrando adecuadamente. Del mismo modo el operador debe ser competente en el campo de trabajo y poseer suficiente conocimiento sobre el trabajo a realizar con el fin de una adecuada toma de decisiones.

Para que un resultado analítico concuerde con el propósito requerido, debe ser lo suficientemente confiable de tal manera que cualquier decisión basada en él pueda ser considerada de confianza. De este modo el método deberá ser validado así como estimar la incertidumbre del resultado, a un nivel de confianza.

Se deben validar los métodos de prueba cuando:

- Se trata de un método nuevo para resolver problemas específicos
- Se revisa el método para incorporar mejoras o extender su alcance a nuevos problemas
- Existen cambios en el tiempo detectados por controles de calidad
- El método se use en un laboratorio diferente, con diferentes analistas o diferentes equipos
- Se requiera la comparación de un nuevo método contra uno estándar.

El laboratorio tiene que decidir cuál de los parámetros de desempeño del método necesitan caracterizarse para validar el método. Cuando las implicaciones de las limitaciones son particularmente críticas cuando el método no va a ser usado rutinariamente, por lo tanto se puede hacer una relación entre los requerimientos analíticos y las características de los desempeños. Por ejemplo: los niveles de interés y los niveles presentes como porcentajes, fracciones, masas volúmenes, etc. Para establecer sus alcances, también hay que considerar la demanda de validación propia de la técnica analítica, conforme al siguiente cuadro:

CUADRO 15. DEMANDA DE VALIDACIÓN DE MÉTODO ANALÍTICOS

No requieren validación	Poca demanda de validación	Requieren de validación
Masa Densidad Análisis elemental orgánico Espectroscopía cualitativa Turbiedad Punto de fusión	Índice de refracción Humedad Gravimetría Viscosimetría Termogravimetría pH Conductividad	Cromatografía Análisis elemental inorgánico Electroforesis Polarografía/voltametría Titulaciones AA e ICP

PARÁMETROS DE VALIDACIÓN PARA MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

No existe un procedimiento específico para llevar a cabo una validación, ya que dependiendo de los alcances requeridos de la misma, se incluirán o no y analizarán a diferentes grados de profundidad los parámetros de desempeño, teniendo en mente que hay que ser eficaces en tiempo y costos. Los parámetros de desempeño que más comúnmente se obtienen en para un método cromatográfico se describen a continuación. Tanto para los

cálculos como para los criterios de aceptación se tomó como referencia lo indicado por el Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos (Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México, 2002).

a. Intervalos de trabajo y lineal

Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse. En el extremo inferior los factores limitantes son los valores del límite de detección y/o cuantificación, mientras que en el extremo superior, las limitaciones generalmente dependen del sistema de respuesta del instrumento. Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal, dentro del cual la señal de respuesta tendrá una relación lineal con la concentración del analito o del valor de la propiedad relacionada. La extensión de este intervalo puede establecerse durante la evaluación del intervalo de trabajo. Para probar la linealidad se calcula el coeficiente de correlación de Pearson (r)

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \sqrt{n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}}$$

Criterio

Para cromatografía la medición de la correlación de Pearson (r) debe ser mayor o igual a 0.98, entre más cercano sea el valor a 1, mejor será la linealidad de la técnica. El modelo matemático del intervalo lineal $y = mx + b$ se obtiene generalmente con el Método de mínimos cuadrados.

La pendiente de una recta en un sistema, suele estar representada por la letra m , y está definida como la diferencia en el eje Y dividido por la diferencia en el eje X para dos puntos distintos en una recta. En la siguiente ecuación se describe:

$$m = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{X})(y_i - \bar{Y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{X})^2}$$

El término independiente, b, se llama ordenada en el origen de una recta, siendo el punto de corte con el eje de ordenadas.

$$b = y - mx$$

b. Sensibilidad

Esto es el gradiente de la respuesta de la curva, o sea, el cambio de la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito. Generalmente corresponde a la pendiente de la curva de calibración.

c. Límite de detección

Es la concentración más baja del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba. El límite de detección puede ser expresado en términos de la concentración o cantidad, se deriva de una medición mínima, puede ser detectada con certeza para un método analítico dado. El valor de esta medición mínima está dada por la ecuación.

$$LD = \frac{3s}{m}$$

Donde s es la desviación estándar de las mediciones del blanco o es la desviación estándar de la ordenada al origen (si no es estadísticamente diferente de cero) y m es la pendiente.

d. Límite de cuantificación

La concentración mínima de un analito que puede ser determinada con precisión aceptable (repetibilidad) y exactitud bajo las condiciones establecidas de la prueba. El límite de cuantificación es una característica del desempeño que marca la habilidad de un proceso de medición analítica para cuantificar adecuadamente un analito.

$$LC = \frac{10 s}{m}$$

Donde s es la desviación estándar de las mediciones del blanco o es la desviación estándar de la ordenada al origen (si no es estadísticamente diferente de cero) y m es la pendiente.

e. Precisión

La precisión es una medida de que tan cercanos están los resultados unos con respecto a los otros. Las medidas de precisión más comunes son la “repetibilidad” y la “reproducibilidad”; y se expresa generalmente en términos de la desviación estándar o la desviación estándar relativa.

La repetibilidad se define como la precisión más pequeña, da una idea de la clase de variabilidad esperada cuando un método se desarrolla por un solo analista, con un equipo en un periodo de tiempo corto.

La reproducibilidad se define como la medida de precisión más grande encontrada, a pesar de que formalmente se excluye de la validación con respecto al tiempo. Se establece por lo general en términos de desviación estándar o desviación estándar relativa. Siendo dependiente de la concentración del analito y por consiguiente expresada en términos de esta. Desviación estándar relativa (DER) o coeficiente de variación (CV).

$$DER = CV = \left(\frac{\hat{s}}{\bar{x}} \right) \times 100\%$$

Donde:

\hat{s} : Desviación estándar de las mediciones

\bar{x} : Concentración media

Criterio

Criterio de aceptación para la Repetibilidad y Reproducibilidad una desviación estándar relativa para cromatografía $\leq 2\%$.

f. Recobro

Se define como la concentración recuperada correspondiente a cada réplica de las curvas de calibración analizadas.

$$R\% = \left(\frac{C_{obtenida}}{C_{esperado}} \right) * 100$$

Donde $R\%$ es el porcentaje de Recuperación o Recobro, $C_{obtenida}$ es el valor medido en la muestra y $C_{esperado}$ es el valor asignado a la muestra. El porcentaje de recobro debe encontrarse entre 98-102%, con una desviación estándar relativas $\leq 2\%$.

CUADRO 16. RESUMEN DE LOS PARÁMETROS DE VALIDACIÓN PARA CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS

Parámetro	Analizar	Obtener	Criterio
Intervalo lineal y de trabajo	Preparar disoluciones para una curva de calibración a partir de un material de referencia. Se incluye un blanco y un mínimo de 7 niveles de concentración. Realizar el ensayo por triplicado. Leer el blanco. Leer las disoluciones estándar.	Coefficiente de correlación (r) al cuadrado r^2	$r^2 \geq 0.98$
Sensibilidad	Realizar el ajuste de la curva por mínimos cuadrados de la respuesta del equipo en función de la concentración del analito.	Pendiente: m	No hay un criterio
Límite de detección (LD) y cuantificación (LC)	Para obtener los límites de detección y cuantificación se consideran repeticiones preparadas de forma independiente de la disolución estándar de la concentración del nivel más bajo de la curva de calibración. Lectura de la curva de calibración. Lectura de las repeticiones de las diluciones estándar.	$LD = \frac{3 s}{m}$ $LC = \frac{10 s}{m}$	$r^2 \geq 0.98$
%Recobro	Preparar 3 días diferentes por lo menos 4 disoluciones estándar de concentración que se encuentre alrededor del punto medio del intervalo de trabajo. Determinar la concentración de las disoluciones a través de la curva de calibración.	$\% R = \left(\frac{C_{obtenida}}{C_{esperado}} \right) * 100$	98-102%, con una desviación estándar relativas $\leq 2\%$.
Repetibilidad	Preparar 3 días diferentes por lo menos 4 disoluciones estándar de concentración que se encuentre alrededor del punto medio del intervalo de trabajo. Determinar la concentración de las disoluciones a través de la curva de calibración.	Desviación estándar relativa	Criterio de aceptación para la repetibilidad es una desviación estándar relativa $\leq 3\%$ para el sistema $\leq 20\%$ para matriz ambiental $\leq 2\%$ para cromatografía.
Reproducibilidad	Preparar 3 días diferentes por lo menos 4 disoluciones estándar de concentración que se encuentre alrededor del punto medio del intervalo de trabajo.		