

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLOGICA, MINERA Y METALURGICA

SECCIÓN DE POS GRADO



METODOLOGIA DE EVALUACION Y REMOCION
DE XANTATOS EN PROCESOS DE FLOTACION

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS

CON MENCIÓN EN:

MINERÍA Y MEDIO AMBIENTE

PRESENTADO POR:

NELLI SOFIA GUERRERO GARATE

LIMA-PERU

2010

DEDICATORIA

A mi familia por su constante motivación

A mi esposo por su apoyo incondicional

A mis asesores por su dedicación

Al Ing. Santiago Valverde por su apoyo constante y

Al Instituto de Minería y Medio Ambiente de la

Universidad Nacional de Ingeniería - FIGMM.

Índice

Dedicatoria	2
Índice	3
Índice de cuadros	10
Índice de figuras	11
Resumen	13
Abstract	14
1. INTRODUCCIÓN	16
2. OBJETIVO GENERAL	17
3. OBJETIVO ESPECIFICO	17
4. MARCO LEGAL	18
4.1. La actual Constitución Política del Perú	18
4.2. Ley General del Ambiente Ley 28611	18
4.3. Ley General de Aguas, D.L. N° 17752 (derogada)	20
4.4. Ley N° 26842 - Ley General de Salud del 20-07-1997	21
4.5. Ley General de Residuos Sólidos Ley No. 27314. (21.07.00)	21
4.6. Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire - D.S. N° 074-2001-PCM	21
4.7. Ley de Recursos Hídricos (Ley 29338)	21
5. DISEÑO DE LA INVESTIGACION	23
5.1. Planteamiento del Problema	23
5.1.1. Identificación del Problema	23
5.1.2. Formulación del Problema	23
5.1.3. Justificación de la Investigación	23
5.2. Hipótesis	24

5.3. Antecedentes de la Investigación	24
6. MARCO TEÓRICO	25
6.1. Reseña Histórica	25
6.2. Antecedentes Históricos	25
6.2.1. Definición del campo	25
6.2.2. Antecedentes históricos del proceso	26
6.2.3. Otros descubrimientos del siglo XIX	26
6.3. Principios Básicos de Flotación	26
6.4. Densidad	27
6.5. Densidad Aparente	28
6.6. Densidad de pulpas	28
6.7. Empuje	29
7. FLOTACION BULK	31
7.1. Elementos Tecnológicos del proceso	32
7.1.1. Celda por dispersión de aire	33
7.2. Materia Prima: Tamaño de Partícula y Liberación	34
7.3. Etapas del Proceso	35
7.3.1. Captura selectiva de partículas	35
7.3.2. Separación de burbujas	35
7.4. Fundamentos físico-químicos de la flotación	36
7.4.1. Energía Libre y Tensión Superficial	36
7.4.2. Condición de adhesión	36
7.4.3. Angulo de contacto	38
7.5. Propiedades superficiales	38
7.6. Elementos de la flotación	39
7.7. Fases e interfases en el proceso de flotación	40
7.7.1. Doble Capa Eléctrica	40
7.7.2. Zonas de la doble capa eléctrica	40
7.8. Mecanismo y cinética de la flotación	40
7.9. Factores que influyen en la flotación	40

8. REACTIVOS DE FLOTACION	41
8.1. Colectores	41
8.1.1. Colectores Aniónicos	43
8.1.2. Colectores catiónicos	43
8.2. Colectores Específicos	44
8.2.1. Colector SF - 323 (Isopropil Etil Tionocarbamato)	44
8.2.2. Colector XAP ó xantato amílico de potasio	44
8.3. Espumantes	45
8.4. Espumantes Específicos	46
8.4.1. Espumante MIBC (Metil-isobutil carbinol)	46
8.5. Surfactantes: colectores y espumantes	49
8.6. Tio-Compuestos	50
8.7. Compuestos Ionizables No-Tio	50
8.8. Compuestos No-Iónicos	51
8.9. Adsorción	51
8.9.1. Adsorción Física	51
8.9.2. Adsorción Química	52
8.9.3. Adsorción No Específica	52
8.9.4. Adsorción Específica	52
8.10. Variables del proceso de flotación	52
8.11. Aplicaciones: Algunos casos prácticos	53
8.11.1. Separación de Cu, Pb y Zn de un sulfuro	53
8.11.2. Tratamiento de un mineral de Fluorita/Barita	54
8.11.3. Tratamiento de un mineral de Pegmatita/Barita	55
8.12. Investigación en fisicoquímica interfacial	56
8.13. Xantatos	58
8.14. Historia del uso de Xantatos	60
8.15. Descomposición de Xantatos	60
8.16. Factores que afectan la descomposición	61
8.16.1. Concentración	61
8.16.2. Temperatura	62
8.16.3. pH	63

8.16.4. El envejecimiento de la solución	63
8.16.5. Sales metálicas	63
8.17. Los métodos analíticos de xantato etílico de sodio	63
8.17.1. Los métodos químicos	64
8.17.2. Método yodométrico	64
8.17.3. La precipitación de Xantato como una sal de cobre	64
8.17.4. Método Ácido-base	64
8.17.5. Método argentométrico	65
8.17.6. Método Mercurimétrico	65
8.17.7. Método de ácido perclórico	65
8.17.8. Método gravimétrico	65
8.17.9. Determinación analítica de sulfuro de carbono	66
8.18. Tipos de Xantatos	66
8.18.1. Xantato etílico de potasio (Z-3)	66
8.18.2. Xantato etílico de sodio (Z-4)	67
8.18.3. Xantato amílico de potasio (Z-6)	67
8.18.4. Xantato isopropílico (Z-11)	68
8.18.5. Xantato sec-butílico (Z-12)	68
8.18.6. Xantato isobutílico de sodio(Z-14)	68
8.19. Datos toxicológicos en animales	68
8.19.1. Toxicidad aguda	68
8.19.2. Toxicidad oral	69
8.20. Efectos en la salud humana	69
9. TOXICOLOGIA AMBIENTAL	71
9.1. Compuestos Cancerígenos	71
9.2. Mecanismo de la tumorigénesis	71
9.3. Activación metabólica y genotoxicidad	72
9.4. Mutagénesis	73
9.5. Etapas del desarrollo del cáncer	74
9.5.1. Iniciación	74
9.5.2. Promoción	74

9.5.3. Progresión	75
9.6. Clasificación de los compuestos cancerígenos.	75
9.7. Estilo de vida y cáncer	76
9.7.1. Alimentación	77
9.7.2. Reproducción	77
9.7.3. Otros hábitos: tabaco y exposición solar	77
9.8. Compuestos Orgánicos Volátiles	78
9.9. Disolventes clorados	78
9.9.1. Tetracloruro de carbono	78
9.9.2. Tricloroetileno	79
9.9.3. Tetracloroetileno	80
9.9.4. Cloruro de metileno	80
9.9.5. Cloroformo	81
9.10. Hidrocarburos aromáticos	81
9.10.1. Benceno	81
9.10.2. Tolueno	82
9.10.3. Xilenos	82
9.10.4. Etilbenceno	83
9.11. Disulfuro de Carbono	83
9.11.1. Propiedades Químicas	83
9.11.2. Incompatibilidades	84
9.11.3. Producción	84
9.11.4. Producción a Partir de Carbón y Azufre	84
9.11.5. Producción a Partir de Metano y Azufre	85
9.12. Aplicaciones y usos	86
9.13. Efectos sobre la salud del disulfuro de carbono	87
9.13.1. Inhalación	89
9.13.2. Contacto piel/ojos	89
9.14. Ingestión	90
9.15. Efectos crónicos	90
9.16. Efectos sistemáticos	90
9.16.1. Sistema Respiratorio	90

9.16.2. Cardiovasculares	91
9.16.3. Gastrointestinales	91
9.16.4. Hematológicos	91
9.16.5. Efectos Musculares	91
9.16.6. Hepáticos	91
9.16.7. Renales	92
9.16.8. Neurológicos	92
9.16.9. Otro	92
9.17. Ecotoxicidad	92
9.18. Remoción de xantatos con carbón activado	93
9.18.1. Carbón Activado Granular	94
9.18.2. Carbón Activado en Polvo	99
9.19. Diseño de sistema de remoción de xantatos en el ambiente	101
10. MARCO EXPERIMENTAL	106
10.1. Determinación de la metodología para cuantificación de xantato Z6 por Espectrofotometría UV-Vis	106
10.1.1. Discusión general	106
10.1.2. Materiales	107
10.1.3. Equipos	107
10.1.4. Reactivos	107
10.2. Parte experimental	108
10.2.1. Barrido espectral	108
10.2.2. Preparación de la curva estándar	109
10.3. Flotación de minerales con Xantato Z6	115
10.4. Proceso de flotación	115
10.5. Prueba de Toxicidad con peces “Guppy” con xantato Z6	120
10.5.1. Principio de la prueba	120
10.5.2. Materiales y reactivos	121
10.5.3. Preparación de soluciones	122
10.5.4. Organismos de prueba	122
10.5.5. Características de los organismos para iniciar el cultivo	122

10.5.6. Desarrollo de la prueba	123
10.5.7. Criterio para evaluar la respuesta	124
10.5.8. Expresión de resultados	124
10.6. Monitoreo Ambiental de Xantato Z6 en el aire	126
10.6.1. Materiales	126
10.6.2. Equipos	126
10.6.3. Reactivos	126
10.6.4. Modo de operación del equipo de monitoreo de calidad de aire	126
10.6.5. Prueba	127
11. CONCLUSIONES	129
12. RECOMENDACIONES	131
BIBLIOGRAFIA	133
13. GLOSARIO	135

Índice de cuadros

1.	Minerales molidos enriquecidos por Flotación	27
2.	Densidades de algunas sustancias.	28
3.	Efecto de temperatura en la velocidad de descomposición de solución 10% de xantato etílico de sodio a pH 10	62
4.	Compuestos orgánicos adsorbibles por GAC	99
5.	Concentraciones de la Curva de Calibración	109
6.	Volúmenes de efluentes obtenidas de la flotación	118
7.	Pesos del proceso de flotación	118
8.	Porcentaje de Xantato en las etapas del proceso de flotación	119
9.	Parámetros de aguas obtenidas de la flotación	119
10.	Concentración de xantato Z6 en las muestras de efluentes de flotación	119
11.	Calidad fisicoquímica inicial del agua para la aclimatación de peces Guppys	123

Índice de figuras

1.	Esquema proceso de flotación	25
2.	Balance de fuerzas sobre una burbuja	30
3.	Celda de flotación - Instituto de Minería y Medio Ambiente - FIGMM	31
4.	Búrbujas de aire rodeada por granos de calcopirita	31
5.	Burbuja de aire y partículas de calcopirita	32
6.	Proceso de Trituración del mineral	32
7.	Formacion de burbujas en celda de flotación	33
8.	Celda de flotación turbulenta	34
9.	Efecto reducción de tamaño	35
10.	Etapas del proceso de Flotación	36
11.	Formación del agregado partícula-burbuja	37
12.	Capa límite de líquido	37
13.	Angulo de contacto	38
14.	Superficie de un mineral de SiO ₂ fracturado	39
15.	Adhesión del colector a la superficie del mineral	41
16.	Reactivos de flotación utilizados en el laboratorio	42
17.	Zona de trabajo de colectores	43
18.	Colector y espumante	50
19.	Separación del cobre y del zinc de un sulfuro complejo	54
20.	Separación de fluorita y barita	55
21.	Flotación de pegmatita	56
22.	Xantato isopropilico de sodio	60
23.	Muestra las tasas de descomposición de 25 % y 10 % de las soluciones de Xantato etílico de sodio.	62
24.	Celdas de flotación en planta metalurgica de la FIGMM-UNI	102
25.	Diseño de sistema de tratamiento de contaminación atmosférica	103
26.	Diseño de lecho de carbón activado para remoción de xantatos en eflu- entes	105
27.	Barrido espectral para xantato Z6	108
28.	Curva de Calibración de xantato Z6	109

29.	Limite de Deteccion y Cuantificacion	110
30.	Cálculo para determinar LD y LD usando un blanco	111
31.	Análisis de regresión LD	112
32.	Análisis de regresión LC	113
33.	Concentración de los efluentes de flotación	120
34.	Pez Guppy durante la prueba	123
35.	Prueba de toxicología con peces Guppy	124
36.	Análisis de resultados de ensayos de toxicidad aguda a 48 hrs.	125
37.	Análisis de resultados de ensayos de toxicidad aguda a 96 hrs.	125
38.	Equipo empleado para el monitoreo ambiental	127
39.	Celda de captación de xantato en NaOH 0.1M	128

RESÚMEN

Este estudio se originó con el fin de demostrar que para mejorar el desempeño ambiental de las Empresas Mineras en los procesos de flotación no solo basta cumplir las normas ambientales aplicables que son muy restringidas y no ayudan a prevenir posibles impactos ambientales puesto que no existe una metodología de control de xantatos en efluentes mineros, por lo tanto el motivo de la presente tesis es implementar un método específico que podrá determinar el umbral de contaminación para prevenir, controlar y minimizar los posibles efectos negativos que puede causar la interacción con el medio acuático receptor. El trabajo muestra las acciones en la determinación cuantitativa de xantatos específicos como Xantato Z6 y Z11, en cuanto al estudio en referencia. Los residuos de xantatos se presentan en los efluentes líquidos que ingresan a los ríos, procedentes de los procesos de flotación en forma impredecible, los cuales no eran determinadas en forma cuantitativa puesto que la Normativa Peruana para Recursos Hídricos no lo considera, (Estándares de Calidad Ambiental - Ley General del Ambiente), en tanto que se vio la necesidad de la determinación cuantitativa dado a que puede ayudar a diagnosticar el problema y proponer alternativas de mitigación. Los Xantatos son compuestos orgánicos obtenidos a partir de bisulfuro de carbono, alcohol y un álcali; liberan olor a azufre y son utilizados principalmente en la industria minera para la flotación de minerales. Los Xantatos pueden variar su color desde blanco a amarillo, son solubles en agua, y pueden causar toxicidad en la fauna acuática en niveles de 0.1 mg/L y en la salud humana. Para cuantificar Xantatos, se ha utilizado el método de Espectrofotometría UV-VISIBLE, con previo desarrollo espectral, bajo condiciones muy especiales, los mismos que han permitido la obtención de una curva de calibración con un rango lineal entre 1.00 a 20.00 mg/L de xantato Z6 en NaOH 0.1 N, a la longitud de onda de 300.80 nm. Para las pruebas de toxicología se utilizó el método de Toxicidad Aguda en bioensayos estáticos a 96 Horas (CL50-96 h) con peces (Pez "Guppy") en cuatro etapas: 24, 48, 72 y 96 horas a fin de obtener la concentración letal media (CL50). La CL50 para el xantato Z6 es de 1.5 mg/L, en un tiempo de exposición de 96 horas, por lo cual resulta ser tóxico por encima de este nivel. Para tal fin se utilizaron peces con un promedio en peso de 1 g y de longitud estándar de

3 cm. Se observaron los siguientes biomarcadores externos: Nado letárgico en la superficie, hipersecreción mucosa, cambios en la pigmentación de la piel, asfixia, deshilachamiento de las aletas y acumulación de líquido en la cavidad abdominal. Palabras Clave: Toxicidad, Bioensayos, Xantatos, Piscicultura, Parámetros hematológicos.

Palabras Clave: Toxicidad, Bioensayos, Xantatos, Piscicultura, Parámetros hematológicos.

ABSTRACT

This study originated in order to demonstrate that improving the environmental performance of mining companies in flotation processes not only enough to meet environmental standards that are very restricted and help prevent potential environmental impacts because there is no methodology xanthates control in mining effluents, hence the reason of this thesis is to implement a specific method that can determine the threshold of pollution prevention, control and minimize possible negative effects that can cause the interaction with the receiving water body. The work shows the actions in the quantitative specific determination of xanthate Z6 and xanthate Z11, as the study in question. Xanthates residues present in liquid effluents entering the rivers, from flotation processes in unpredictable ways, which were not quantitatively determined as the Peruvian legislation of Water Resources does not consider (Environmental Quality Standards - General Environmental Law), while it saw the need for the quantitative determination because it can help diagnose the problem and propose mitigation alternatives. Xanthates are organic compounds made from carbon disulfide, alcohol and alkali, releasing sulfur smell and are used primarily in mining for ore flotation. Xanthates can vary in color from white to yellow, are soluble in water and can cause toxicity to aquatic fauna at levels of 0.1 mg / L and human health. To quantify Xanthates, we used the method of UV-visible spectrophotometry, with previous spectral development under very special conditions, which have enabled them to obtain a calibration curve with a linear range between 1.00 to 20.00 mg / L of xanthate Z6 in NaOH 0.1N, with wavelength of 300.80 nm. For toxicology tests were used in acute toxicity bioassays static at

96 hours (LC50-96 h) with fish (fish “Guppy”) in four stages: 24, 48, 72 and 96 hours to obtain lethal concentration (LC50). The LC50 for Z6 xanthate is 1.5 mg / L, in an exposure time of 96 hours, which turns out to be toxic above this level. To accomplish it, fish with an average weight of 1 g and standard length of 3 cm. Biomarkers were observed following external: lethargic swimming on the surface, mucus hypersecretion, change in skin pigmentation, suffocation, fraying of fins, and accumulation of fluid in the abdominal cavity. Keywords: Toxicity, Bioassay, Xanthates, Fish, hematological parameters.

Keywords: Toxicity, Bioassay, Xanthates, Fish, hematological parameters.

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

Las sales sódicas o potásicas son ampliamente utilizadas como un medio de separación selectiva de minerales sulfurados por flotación con espuma. Los xantatos son conocidos desde 1830, sin embargo fueron introducidos, para la flotación de minerales, por Keller en 1925. La técnica de flotación con xantatos permite el proceso económico de extraer el mineral de interés aunque este se encuentre en pequeñas cantidades (1 % o menos). Estos primeros reactivos de flotación provenían de alcoholes alifáticos, de cadena lineal, de la serie de C1 a C4. Desde entonces numerosas teorías han sido propuestas para explicar el mecanismo de interacción de los xantatos con la superficie de los minerales sulfurosos, sin embargo muchas particularidades del proceso de hidrofobización, todavía hasta la fecha son temas de discusión. Los xantatos pueden formar una parte de productos como son entre otros, el dixantato y el ácido xántico, sin embargo ninguno de los dos fue considerado de importancia, como lo manifiestan numerosos documentos de la década de los 50 y parte de los 60. Años mas tarde el uso de xantatos, como colectores de minerales, fue adquiriendo importancia y se realizaron estudios acerca de como los productos de oxidación de las sales de xantatos, afectan la eficiencia en la flotación de los minerales sulfurados. Hoy en día, los compuestos que fueron considerados sin importancia práctica (dixantatos), son objetos de profundas investigaciones. Desde 1925 hasta 1978 se había trabajado solamente con alcoholes alifáticos de las mas diversas estructuras, efectuando estudios en la mayor parte de los casos en las celdas de flotación y solo en algunos casos en sistemas que contenían solo ión metálico y xantato. Los estudios en cuestión estaban relacionados con técnicas de análisis gravimétricos, titulométricos, conductimétricos, potenciométricos, colombimétricos, polarográficos y espectroscópicos.

2. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología de evaluación de trazas de Xantatos en efluentes de procesos de flotación, así como la remoción de los residuos de xantatos en los efluentes del proceso de flotación de minerales.

3. OBJETIVO ESPECIFICO

- Desarrollar metodología de cuantificación de xantato Z6 por espectrofotometría ultravioleta en efluentes de flotación y los parámetros de calidad analítica.
- Establecer mecanismos de remoción de xantatos en los efluentes del proceso de flotación a nivel de laboratorio para prevención del medio ambiente.

4. MARCO LEGAL

4.1. La actual Constitución Política del Perú

Promulgada en 1993, incorpora en su texto el derecho de todos a gozar de un ambiente sano y ecológicamente equilibrado. Los recursos naturales renovables son patrimonio de la nación. El Estado es soberano en su aprovechamiento. El Estado determina la política nacional del ambiente. Promueve el uso sostenible de sus recursos naturales. El Estado está obligado a promover la conservación de la diversidad biológica y de las áreas naturales protegidas.

4.2. Ley General del Ambiente Ley 28611

Que, el artículo 3 de la Ley N° 28611, Ley General del Ambiente, dispone que el Estado, a través de sus entidades y órganos correspondientes, diseña y aplica, entre otras, las normas que sean necesarias para garantizar el efectivo ejercicio de los derechos y el cumplimiento de las obligaciones y responsabilidades contenidas en dicha ley; Que, el numeral 1 del artículo 31 de la Ley General del Ambiente, define al Estándar de Calidad Ambiental (ECA) como la medida que establece el nivel de concentración o grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos presentes en el aire, agua o suelo, en su condición de cuerpo receptor, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni al ambiente.

En su capítulo 3 referida a Gestión Ambiental dice a la letra:

Artículo 31°.- Del Estándar de Calidad Ambiental

31.1 El Estándar de Calidad Ambiental - ECA, es la medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, presentes en el aire, agua o suelo, en su condición de cuerpo receptor, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni al ambiente. Según el parámetro en particular a que se refiera, la concentración o grado podrá ser expresada en máximos, mínimos o rangos.

31.2 El ECA es obligatorio en el diseño de las normas legales y las políticas públicas. Es un referente obligatorio en el diseño y aplicación de todos los instrumentos de

gestión ambiental. 31.3 No se otorga la certificación ambiental establecida mediante la Ley del Sistema Nacional de Evaluación del Impacto Ambiental, cuando el respectivo EIA concluye que la implementación de la actividad implicaría el incumplimiento de algún Estándar de Calidad Ambiental. Los Programas de Adecuación y Manejo Ambiental también deben considerar los Estándares de Calidad Ambiental al momento de establecer los compromisos respectivos. 31.4 Ninguna autoridad judicial o administrativa podrá hacer uso de los estándares nacionales de calidad ambiental, con el objeto de sancionar bajo forma alguna a personas jurídicas o naturales, a menos que se demuestre que existe causalidad entre su actuación y la transgresión de dichos estándares. Las sanciones deben basarse en el incumplimiento de obligaciones a cargo de las personas naturales o jurídicas, incluyendo las contenidas en los instrumentos de gestión ambiental.

Artículo 32°.- Del Límite Máximo Permisible 32.1 El Límite Máximo Permisible - LMP, es la medida de la concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, que caracterizan a un efluente o una emisión, que al ser excedida causa o puede causar daños a la salud, al bienestar humano y al ambiente. Su cumplimiento es exigible legalmente por la respectiva autoridad competente. Según el parámetro en particular a que se refiera, la concentración o grado podrá ser expresada en máximos, mínimos o rangos. 32.2 El LMP guarda coherencia entre el nivel de protección ambiental establecido para una fuente determinada y los niveles generales que se establecen en los ECA. La implementación de estos instrumentos debe asegurar que no se exceda la capacidad de carga de los ecosistemas, de acuerdo con las normas sobre la materia.

Artículo 33°.- De la elaboración de ECA y LMP 33.1 La Autoridad Ambiental Nacional dirige el proceso de elaboración y revisión de ECA y LMP y, en coordinación con los sectores correspondientes, elabora o encarga, las propuestas de ECA y LMP, los que serán remitidos a la Presidencia del Consejo de Ministros para su aprobación mediante Decreto Supremo. 33.2 La Autoridad Ambiental Nacional, en el proceso de elaboración de los ECA, LMP y otros estándares o parámetros para el control y la protección ambiental debe tomar en cuenta los establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) o de las entidades de nivel internacional especializadas en cada uno de los temas ambientales. 33.3 La Autoridad Ambiental Nacional, en coordinación con

los sectores correspondientes, dispondrá la aprobación y registrará la aplicación de estándares internacionales o de nivel internacional en los casos que no existan ECA o LMP equivalentes aprobados en el país. 33.4 En el proceso de revisión de los parámetros de contaminación ambiental, con la finalidad de determinar nuevos niveles de calidad, se aplica el principio de la gradualidad, permitiendo ajustes progresivos a dichos niveles para las actividades en curso.

Artículo 34°.- De los planes de prevención y de mejoramiento de la calidad ambiental La Autoridad Ambiental Nacional coordina con las autoridades competentes, la formulación, ejecución y evaluación de los planes destinados a la mejora de la calidad ambiental o la prevención de daños irreversibles en zonas vulnerables o en las que se sobrepasen los ECA, y vigila según sea el caso, su fiel cumplimiento. Con tal fin puede dictar medidas cautelares que aseguren la aplicación de los señalados planes, o establecer sanciones ante el incumplimiento de una acción prevista en ellos, salvo que dicha acción constituya una infracción a la legislación ambiental que debe ser resuelta por otra autoridad de acuerdo a ley.

En su capítulo 4 relacionado a Empresa y ambiente dice:

Artículo 78°.- De la responsabilidad social de la empresa El Estado promueve, difunde y facilita la adopción voluntaria de políticas, prácticas y mecanismos de responsabilidad social de la empresa, entendiendo que ésta constituye un conjunto de acciones orientadas al establecimiento de un adecuado ambiente de trabajo, así como de relaciones de cooperación y buena vecindad impulsadas por el propio titular de operaciones.

4.3. Ley General de Aguas, D.L. N° 17752 (derogada)

El D.S. N° 023-2009-MINAM aprobó las disposiciones para la implementación de los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental (ECAs), lo cual se encuentra establecido en la Ley General de Ambiente 28611, quedando derogada la Ley General de Aguas en referencia.

4.4. Ley N° 26842 - Ley General de Salud del 20-07-1997

En su art. 104 establece a la prohibición de efectuar descargas de desechos o sustancias contaminantes en el agua, aire o suelo, sin tratamiento adecuado.

4.5. Ley General de Residuos Sólidos Ley No. 27314. (21.07.00)

Modificada según Ley N° 7353 del 12, 10, 2000. En su art. 1 al 2 dice "El objetivo de esta Ley es establecer

4.6. Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire - D.S. N° 074-2001-PCM

Establece estándares nacionales de calidad ambiental del aire, además indica los planes de acción para mejorar la calidad del aire con el fin de establecer la estrategia, políticas y medidas necesarias para alcanzar los estándares primarios de calidad de aire en un plazo determinado.

4.7. Ley de Recursos Hídricos (Ley 29338)

Artículo 79° referida a Vertimiento de agua residual dice: La autoridad nacional autoriza el vertimiento del agua residual tratada a un cuerpo natural de agua continental o marina, previa opinión técnica favorable de las Autoridades Ambiental y de salud sobre el cumplimiento de los Estándares de Calidad Ambiental del Agua (ECA-Agua) y Límites Máximos Permisibles (LMP). Queda prohibido el vertimiento directo o indirecto del agua residual sin dicha autorización. En caso de que el vertimiento del agua residual tratada pueda afectar la calidad del cuerpo receptor, la vida acuática asociada a este o sus bienes asociados, según los estándares de calidad establecidos o estudios específicos realizados y sustentados científicamente, la Autoridad nacional debe disponer las medidas adicionales que hagan desaparecer o disminuyan el riesgo de la calidad del agua que puedan incluir tecnologías superiores, pudiendo inclusive suspender las autorizaciones que se hubieran otorgado al efecto. En caso de que el vertimiento afecte la salud o modo de vida de la población local, la Autoridad Nacional suspende inmediatamente las autorizaciones otorgadas. Corresponde a la autoridad sectorial competente

la autorización y el control de las descargas de agua residual a los sistemas de drenaje urbano o alcantarillado.

5. DISEÑO DE LA INVESTIGACION

5.1. Planteamiento del Problema

5.1.1. Identificación del Problema

Las Compañías Mineras del país procesan minerales polimetálicos siguiendo un proceso convencional de flotación selectiva utilizando xantatos para obtener un concentrado de Cobre-Plata, un concentrado de Plomo y un concentrado de Zinc. Si bien el sistema que se emplea actualmente han introducido modificaciones muy importantes para mejorar la calidad de los efluentes líquidos y sólidos en el tratamiento, no existe una forma de cuantificar los remanentes, que permita conocer exactamente que fracción de xantato contiene los efluentes, así como el relave y el concentrado final en un balance de masas de este colector.

5.1.2. Formulación del Problema

Las compañías mineras del País durante todo el proceso de flotación de minerales, son un potencial de contaminación del medio ambiente, como generadoras de residuos sólidos, líquidos y gaseosos asociados a los xantatos que son utilizados como colectores en dicho proceso. De la data estadística de una planta de flotación de minerales, se sabe que la dosificación de xantato amílico de potasio (Z-6) es 9 g/TM para el circuito bulk Cu-Pb y para el reactivo de xantato isopropílico de sodio (Z-11) es 21 g/TM para el circuito Zn. Este hecho representa una carga contaminante considerable en el efluente del proceso de flotación en torno al medio ambiente. ***¿Será factible la mitigación de xantato en los efluentes de flotación de minerales con alguna alternativa de determinación cuantitativa del presente estudio?***

5.1.3. Justificación de la Investigación

Este método permitirá la determinación de trazas de xantatos en efluentes de flotación y en el cuerpo hídrico receptor, contribuyendo a la prevención de la contaminación del medio ambiente. Los resultados de este estudio brindarán una información valiosa

aplicable al proceso de tratamiento de efluentes de flotación de minerales, permitiendo definir la autosostenibilidad en cuanto a la calidad del agua donde se descarga.

5.2. Hipótesis

La metodología de evaluación de trazas de xantatos en efluentes de flotación de minerales permitirá cuantificar el contenido de los mismos para su remoción respectiva en cumplimiento a la Ley General del Ambiente N° 28611.

5.3. Antecedentes de la Investigación

Los Xantatos pueden causar toxicidad en la fauna acuática en niveles de 0.1 mg/L y en la salud humana.

De acuerdo al estudio realizado “Estudio de surfactantes y su implicancia en el proceso de obtención de agua potable en la planta la atarjea”, las pruebas toxicológicas por la acción de los Xantatos (Xantato isopropilico $C_3H_7OCS_2Na$ - Z11) en peces de tamaño pequeño (Pez “Guppy”), dieron los siguientes resultados: A las 24 horas la toxicidad se obtuvo una concentración letal LC50 de 2.036 mg/L que expresado en unidades de toxicidad representa el 49.12 %; a las 48 h, corresponde a una concentración de 1.391 mg/L expresado en unidades de toxicidad como 71.89 %; a las 72 horas corresponde a una concentración de 0.603 mg/L expresado en unidades de toxicidad como 165.84 %.

Finalmente a las 96 horas corresponde a una concentración de 0.55 mg/L expresado en unidades de toxicidad como 181.82 %.¹

¹ (Guerrero N, XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México, octubre, 2002)

CAPITULO II

6. MARCO TEÓRICO

6.1. Reseña Histórica

El etil-xantato de potasio, (EtX) fue preparado por primera vez en 1822 por Zeize con hidróxido de potasio, bisulfuro de carbono y alcohol etílico. En 1923 que Cornelius H. Keller descubrió lo que paso a ser la mayor aplicación en grande escala para los xantatos: su uso como colector para la flotación de minerales de sulfuros, tal como lo describe una patente americana de 1925.

6.2. Antecedentes Históricos

6.2.1. Definición del campo

Es una técnica de concentración de minerales en húmedo, en la que se aprovechan las propiedades físico-químicas superficiales de las partículas para efectuar la selección. En otras palabras, se trata de un proceso de separación de materias de distinto origen que se efectúa desde sus pulpas acuosas por medio de burbujas de gas y a base de sus propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas. Fig.(1)

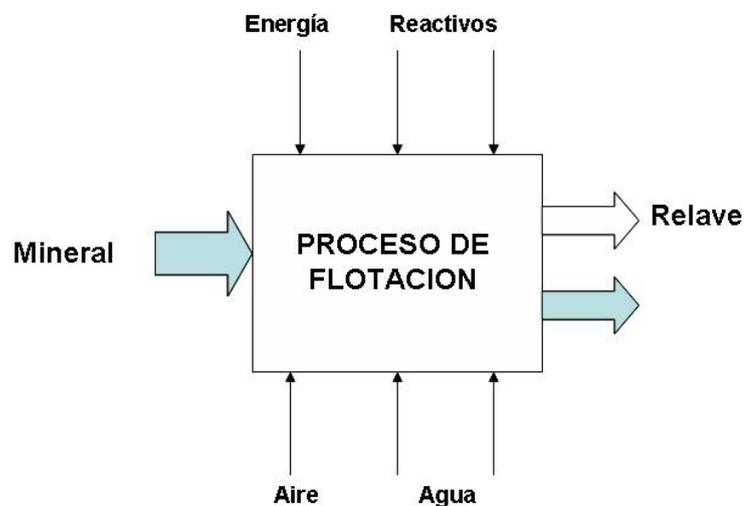


Figura 1: Esquema proceso de flotación

6.2.2. Antecedentes históricos del proceso

Pese a su aparente simplicidad, el proceso de flotación es de origen relativamente reciente y se puede considerar como un proceso moderno, cuyos fundamentos teóricos y tecnológicos fueron desarrollados solo en el siglo XX. Sin embargo, como todos los grandes descubrimientos, este proceso tiene antecedentes históricos que se pueden remontar hasta varios siglos atrás. En primer lugar, se dice que el arte de separar ciertos minerales metálicos, tales como el oro nativo de sus arenas a base de distintas mojabilidades, fue conocido por los antiguos fenicios. Mojabilidad es la capacidad que posee un líquido para esparcirse sobre una superficie dada y esta en función del tipo de fluido y de la superficie sólida.

6.2.3. Otros descubrimientos del siglo XIX

Un respetable lugar en la historia de la flotación ocupan también los hermanos Bessel quienes en 1877 patentaron un proceso para el beneficio del grafito. Según la patente, el beneficio se efectuaba al hervir el mineral con agua y aceite. Durante el calentamiento del agua se desprendía aire y las partículas de grafito, cubiertas con aceite, se pegaban a las burbujas, siendo así flotadas. De este modo, por primera vez se usó la flotación con ayuda de burbujas de gas. Posteriormente, en 1886, los hermanos Bessel patentaron un proceso de flotación que utilizaba un gas sintético (CO_2) producido por reacción de carbonatos ácidos.[1]

6.3. Principios Básicos de Flotación

El proceso de flotación se basa en la interacción entre burbujas de aire y las partículas de sólido presentes en la pulpa. La eficiencia que tienen las burbujas para atrapar en forma selectiva las partículas de mineral y luego ascender cargadas hasta el rebalse, depende de múltiples fenómenos que ocurren en la pulpa. Desde hace unos 30 años se usa el método llamado de flotación por aire disuelto, que consiste en producir burbujas muy pequeñas por expansión de una solución acuosa saturada de aire bajo presión, durante la expansión se forman burbujas de tamaño del orden de la micra, las cuales son capaces de coleccionar partículas coloidales.

Tabla 1: Minerales molidos enriquecidos por Flotación

Elementos: Oro, azufre, grafito, diamante
Sulfuros: Galena PbS, sfalerita ZnS, pirita FeS, molibderita MoS ₂ , cinabrio HgS, Stibirita Sb ₂ S ₃
Sulfuros complejos: Calcopirita CuFeS ₂ , Arsenopirita (As, Fe, Au) Pitchblenda (U)
Oxidos minerales: Hematita Fe ₂ O ₃ , magnetita Fe ₃ O ₄ , cositerita SnO ₂ , rutilo TiO ₂ , corindón Al ₂ O ₃ , sílica, cuartzita SiO ₂
Oxidos complejos: Ilmerita FeTiO ₃ , cromita FeCr ₂ O ₄ , espinela MgAl ₂ O ₄
Silicatos/alumino-silicatos: Zircón, ZnSiO ₄ , zeolitas, Beril Be ₃ Al ₂ (Si ₆ O ₁₈), micas, talco Mg ₆ (Si ₈ O ₂₀)(OH) ₄ , Kaolín, arcillas Al ₄ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈
Sales: silvinita KCl, calcita CaCO ₃ , fluorita CaF ₂ , apatita Ca ₅ F(PO ₄) ₃ , iodirita AgI

Se puede por lo tanto flocular coloides agregados o floculados sin romperlos. Este proceso de flotación de coloides que a veces se combina para dar una floco-flotación se usa para clarificar las aguas potables y productos como el jugo de caña de azúcar, los jugos de frutas, etc.; sirve para extraer bacterias, proteínas, etc. Pasando a la escala molecular, ciertos métodos actuales de separación pueden incluirse en la clase flotación. Se sabe en efecto, que al hacer pasar burbujas de aire en una solución de surfactantes, las moléculas de éste tienden a adsorberse a la superficie y por lo tanto a ser arrastradas por la espuma que se forma. La única diferencia con lo visto hasta ahora, no es realmente el tamaño, sino el hecho de que se trata de moléculas solubles en agua. Guiado por esta razón, conviene clasificar la extracción por espumeo como un método particular, quizás más cerca de la extracción en micelas que de la flotación.

6.4. Densidad

Se define la densidad de un cuerpo como el cociente entre las masas y el cuerpo y su volumen. $\rho = \frac{m}{v}$

Los diferentes estados de la materia: sólidos, líquidos y gaseosos, presentan densidades muy diferentes. Valores típicos son:

Tabla 2: Densidades de algunas sustancias.

	Densidad(Kg/m ³)
Gases	
Oxígeno	1.3
Dióxido de Azufre	1.4
Líquidos	2.9
Agua	1000
Alcohol	800
Mercurio	13600
Sólidos	
Fierro	7200
Aluminio	2800
Plomo	11340
Sílice	2700
Calcopirita	4200

6.5. Densidad Aparente

La definición de densidad también se aplica a sólidos granulares, por ejemplo, la arena de playa tiene una densidad aparente de 1.97 Kg/L, es decir, si se toma un volumen de un litro y se llena con arena de playa su peso será de 1.97 Kg. Si se mira el recipiente con cuidado, nos daremos cuenta que parte del volumen es sólido y la otra parte es espacio ocupado por aire. En este caso la densidad de la arena pura (sólido) es de 2.6 Kg/L, y la densidad aparente del sólido granulado será un promedio entre lo que aporta el sólido puro y aire. Si consideramos el volumen total es

$$V_{total}=V_{sólido} + V_{aire}$$

6.6. Densidad de pulpas

Las pulpas minerales son una mezcla de sólido y agua, cuya proporción se caracteriza generalmente como Porcentaje de Sólido (% peso)

$$m_{total} = m_{solido} + m_{agua}$$

considerando que el porcentaje en peso de sólido es igual a:

$$\%Peso = 100 \cdot \frac{m_{solido}}{m_{total}}$$

Si la ecuación anterior se divide por m_{total} , esta se puede expresar como:

$$\frac{100}{\rho_{pulpa}} = \frac{\%peso}{\rho_{solido}} + \frac{100 - \%peso}{\rho_{agua}}$$

6.7. Empuje

El concepto de empuje, E , proveniente de la hidrostática, corresponde a la fuerza que un líquido ejerce sobre un objeto sumergido. Esta fuerza es igual al volumen del líquido desplazado multiplicado por su peso específico.

$$E = V \cdot \rho_{liquido} \cdot g$$

El balance de fuerzas en torno a una burbuja, se expresa con la siguiente ecuación.

$$F = E - F_P - F_R$$

Donde:

F_P = Fuerza de peso

F_R = Fuerza de roce

La fuerza de empuje es mucho mayor que el peso, por lo que la burbuja tenderá a subir hacia la superficie del líquido. Esta tendencia disminuirá en la medida que se adhieren partículas de sólido en la superficie de la burbuja. La razón que explica lo anterior radica en el hecho de que el empuje prácticamente no variará durante la colección de burbujas al contrario de los que sucede con el peso que aumenta significativamente al aumentar el número de partículas adheridas.

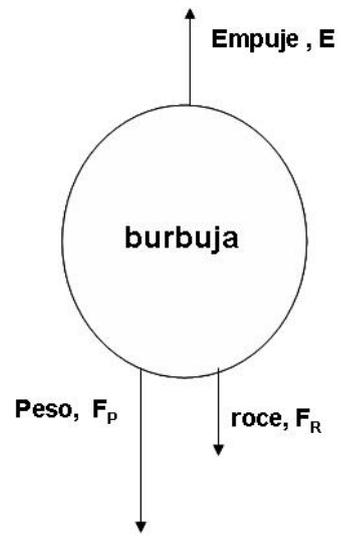


Figura 2: Balance de fuerzas sobre una burbuja

CAPITULO III

7. FLOTACION BULK

Recuperación de todas las especies valiosas (oro, plomo, plata, zinc, cobre, etc.) en un solo producto llamado Concentrado Bula.[1]



Figura 3: Celda de flotación - Instituto de Minería y Medio Ambiente - FIGMM

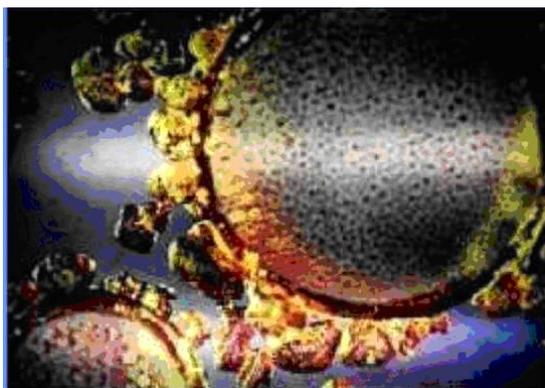


Figura 4: Búrbujas de aire rodeada por granos de calcopirita

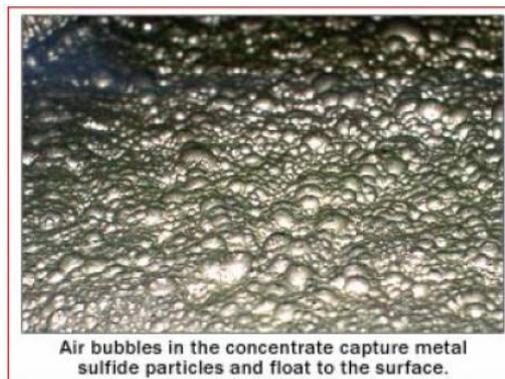


Figura 5: Burbuja de aire y partículas de calcopirita

7.1. Elementos Tecnológicos del proceso

En un esquema general, el tratamiento por el proceso de flotación consta de los siguientes pasos: el mineral crudo o cabeza proveniente de la mina, entra en una planta de trituración donde se tritura en seco, en donde se tritura en dos o tres etapas, hasta obtener trozos de mas o menos 10 mm. Estos trozos enseguida se entregan a una planta de molienda, donde en dos circuitos húmedos de molienda fina el mineral se reduce en tamaño hasta 50-100 micrones, dependiendo de su diseminación. El mineral tiene que molerse hasta el punto en que queda “liberado”, es decir, en que cada partícula individual representa una sola especie mineralógica.



Figura 6: Proceso de Trituración del mineral

El mineral preparado de este modo se acondiciona con diferentes reactivos: uno que tiene como objetivo preparar la superficie de minerales para la absorción de los reactivos (modificadores), otros que aumentan las propiedades hidrofóbicas de los minerales (colectores) y otros que facilitan la formación de una espuma pareja y estable (espumante). Las pulpas acondicionadas con los reactivos se introducen enseguida en la máquina de flotación, donde el producto noble normalmente se separa en el concentrado y la parte estéril se descarga como relave.



Figura 7: Formación de burbujas en celda de flotación

Posteriormente los productos de concentración pasan por las etapas de desagüe tales como espesaje, filtración y si es necesario secado. Además para su tratamiento metalúrgico posterior puede necesitar la aglomeración o nodulación de los finos. Los relaves se llevan a un depósito donde se desaguan generalmente por decantación.

7.1.1. Celda por dispersión de aire

El tipo de celda más clásico 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.

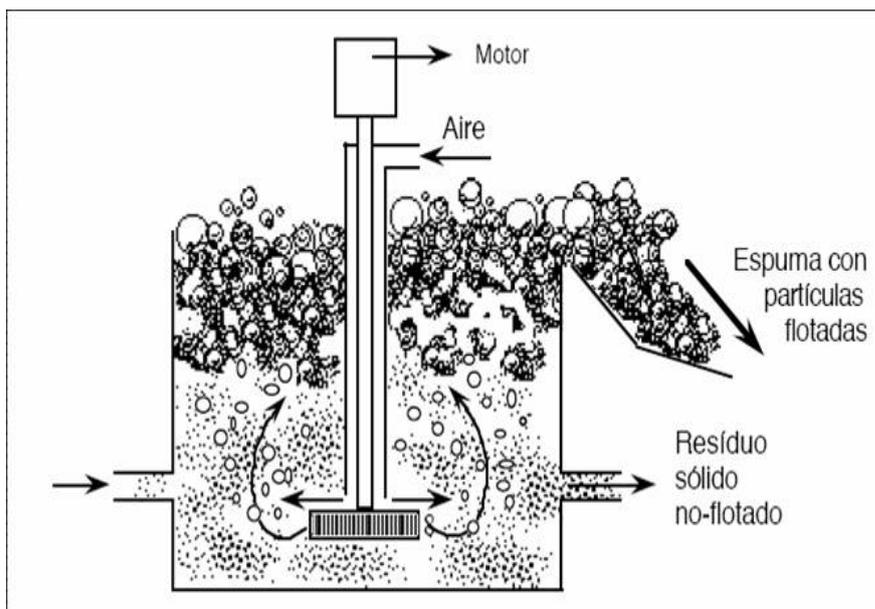


Figura 8: Celda de flotación turbulenta

En estos sistemas se obtienen burbujas de tamaños del orden de 0,5 - 2 mm. 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.

7.2. Materia Prima: Tamaño de Partícula y Liberación

Para separar el mineral útil de la ganga es necesario reducir el tamaño de las partículas hasta alcanzar el nivel adecuado de liberación de las especies minerales. Lo anterior se logra reduciendo el mineral hasta un tamaño de partícula muy inferior al tamaño del grano de las especies.

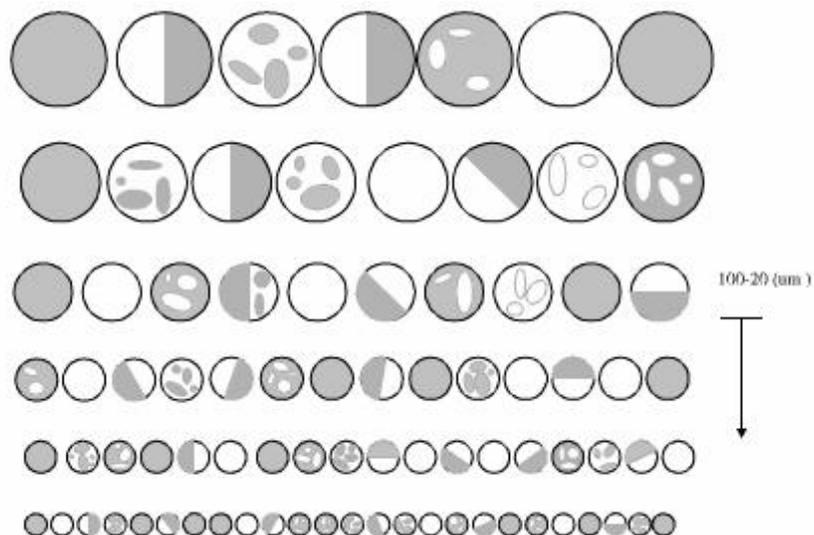


Figura 9: Efecto reducción de tamaño

7.3. Etapas del Proceso

7.3.1. Captura selectiva de partículas

Las partículas de diferentes especies se unen a las burbujas de diferentes velocidades. Mientras mayor es la diferencia entre la velocidad del componente de interés y la ganga, más selectiva es la separación. Esta etapa se caracteriza por la formación del agregado partícula-burbuja, lo cual se logra añadiendo reactivos químicos que modifican las propiedades superficiales de los minerales, tanto valioso como ganga. Existen minerales que son afines al agua, es decir, son **HIDROFILOS**; y otros no lo son y son conocidos como minerales **HIDROFOBOS**.

7.3.2. Separación de burbujas

El agregado partícula-burbuja es separado de la mezcla suspensión-burbuja por levitación, formando una capa de espuma que finalmente rebalsa como producto concentrado. Idealmente las burbujas no son arrastradas hacia las colas donde se retira la ganga no flotada. En la práctica existe arrastre de burbujas finas, arrastre de mineral valioso a las colas, arrastre de ganga al concentrado y retorno de mineral valioso a la pulpa. Lo anterior se debe a que el proceso y los equipos no son perfectos.

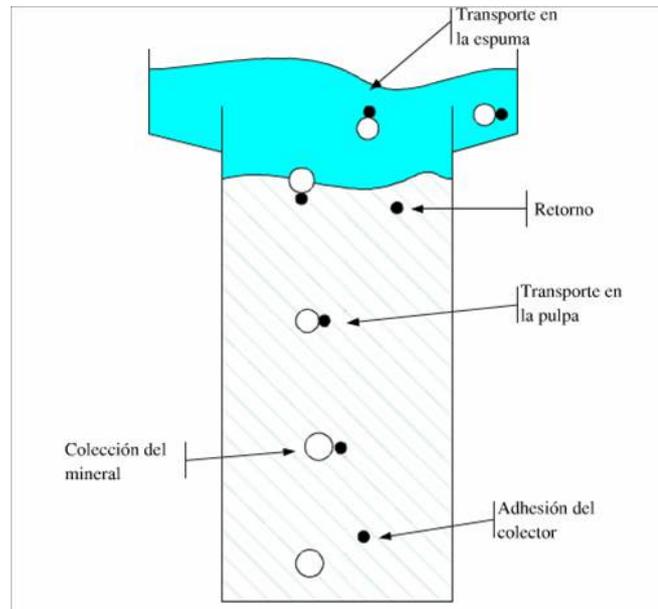


Figura 10: Etapas del proceso de Flotación

7.4. Fundamentos físico-químicos de la flotación

En un proceso de flotación las partículas minerales colisionan con burbujas. Las partículas se clasifican como flotables, si se adhieren a las burbujas y son transportadas hasta una capa de espuma.

7.4.1. Energía Libre y Tensión Superficial

7.4.2. Condición de adhesión

Una condición clásica para la adhesión partícula-burbuja, manteniendo constante: base unitaria, presión, temperatura, composición química, número de moles; esta dada por las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = G_2^S - G_1^S$$

$$\Delta G = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} < 0$$

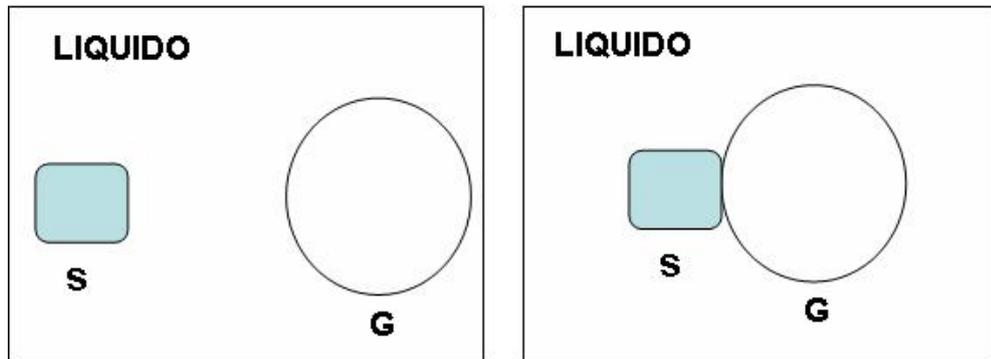


Figura 11: Formación del agregado partícula-burbuja

Donde:

G_1, G_2 : Energía de Gibbs en el estado 1 y estado 2 respectivamente.

G_1^S, G_2^S : Energías libres en superficie de adherencia, $\frac{E}{L^2}$ en los estados 1 y 2 respectivamente.

$\gamma_{SG}, \gamma_{SL}, \gamma_{LG}$: Tensiones superficiales.

Se debe tener en cuenta que para la formación del agregado es necesario romper la capa límite de líquido entre la partícula y la burbuja, por lo tanto se requiere energía para lograr dicho objetivo.

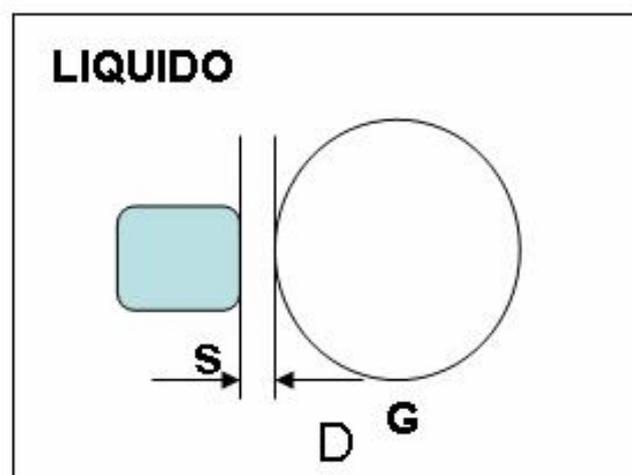


Figura 12: Capa límite de líquido

7.4.3. Angulo de contacto

Las fuerzas de tensión desarrollan un ángulo denominado Angulo de Contacto entre la superficie del mineral y la superficie de la burbuja.

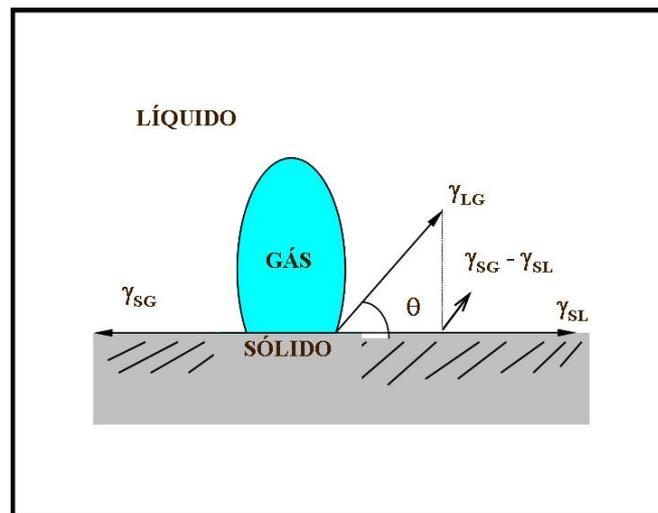


Figura 13: Angulo de contacto

Para conocer el ángulo de contacto que se debe alcanzar para producir la adhesión de la partícula de sólido a la burbuja, se realiza un balance de fuerzas entre las tensiones superficiales, es decir:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta$$

Donde θ corresponde al ángulo de contacto que satisface el equilibrio de fuerzas de la ecuación anterior.

7.5. Propiedades superficiales

Estas son fundamentales para los procesos de flotación y floculación, dependen de:

- Naturaleza del mineral
- Heterogeneidad (liberación, diseminación, asociación)
- Forma de las partículas
- Topografía de las partículas (rugosidad)

La superficie de los minerales es hidrófila debido a las cargas eléctricas asociadas a la polarización generada durante el proceso de reducción de tamaño del mineral. Dicho proceso fractura el mineral y por lo tanto, rompe enlaces químicos razón por la cual quedan cargas eléctricas expuestas debido a la polarización del mineral. Estas cargas se asocian con los iones de las moléculas de agua, que rodean las partículas, para lograr el equilibrio eléctrico.

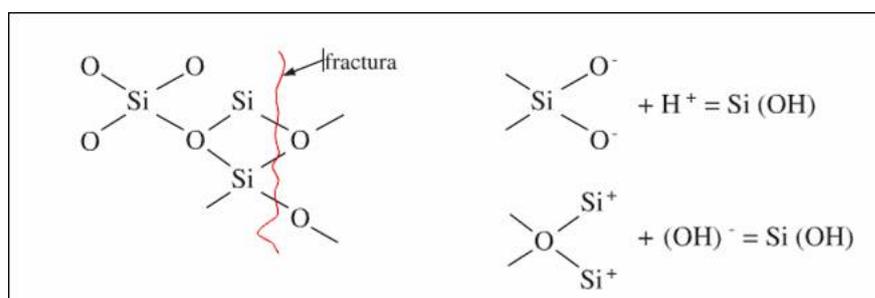


Figura 14: Superficie de un mineral de SiO_2 fracturado

7.6. Elementos de la flotación

Según la definición, la flotación contempla la presencia de tres fases: sólida, líquida y gaseosa. La fase sólida está representada por las materias a separar, la fase líquida es el agua y la fase gaseosa es el aire. Los sólidos finos y liberados y el agua, antes de la aplicación del proceso, se preparan en forma de pulpa con porcentaje de sólidos variables pero normalmente no superior a 40% de sólidos. Una vez ingresada la pulpa al proceso, se inyecta el aire para poder formar las burbujas, que son los centros sobre los cuales se adhieren las partículas sólidas. Para lograr una buena concentración se requiere que las especies que constituyen la mena estén separadas o liberadas. Esto se logra en las etapas previas de chancado y molienda. Para la mayoría de los minerales, se logra un adecuado grado de liberación moliendo a tamaños cercanos a los 100 micrones (0,1 mm). Al aumentar el tamaño de la partícula, crecen las posibilidades de mala adherencia a la burbuja; en tanto que las partículas muy finas no tienen el suficiente impulso para producir un encuentro efectivo partícula - burbuja. En un proceso de concentración de minerales ideal, la mena mineral se divide en un concentrado enriquecido con el componente útil y una cola con los minerales que componen la ganga.

7.7. Fases e interfases en el proceso de flotación

7.7.1. Doble Capa Eléctrica

Los fenómenos de adsorción en la interfase mineral/agua son controlados en la mayoría de los casos por la doble capa eléctrica. La carga eléctrica de los sólidos presentes en una pulpa acuosa atrae una “atmósfera” de iones de carga contraria, parte de la atmósfera es difusa. La carga de superficie, en conjunto con la capa difusa, constituye la doble capa eléctrica.

7.7.2. Zonas de la doble capa eléctrica

En la doble capa eléctrica se distinguen las siguientes zonas: la carga superficial, la capa de Stern (constituida por los iones en la fase acuosa próxima a la superficie) y la fase líquida.

7.8. Mecanismo y cinética de la flotación

El proceso de flotación depende de fenómenos complejos que ocurren en la superficie de las partículas del mineral y en las burbujas de aire formadas en el agua. Las propiedades de flotación de un mineral dependen de su estructura cristalina.

7.9. Factores que influyen en la flotación

- Presencia de impurezas en el mineral en solución sólida o adsorbida en minerales coloidales
- Grado de liberación
- Agua dura afecta las interrelaciones entre el mineral y los reactivos, y a veces forma compuestos insolubles (sales carbonatadas) con los reactivos.

CAPITULO IV

8. REACTIVOS DE FLOTACION

Los reactivos de flotación corresponden a sustancias orgánicas que promueven, intensifican y modifican las condiciones óptimas del mecanismo físico-químico del proceso. Pueden clasificarse en: colectores, espumantes y agentes modificadores.

8.1. Colectores

Son sustancias orgánicas que se adsorben en la superficie del mineral, confiriéndole características de repelencia al agua (hidrofobicidad).

La parte polar del ión colector se adsorbe en la superficie del mineral. Por otro lado, la parte apolar del mismo, constituida por una cadena de hidrocarburos, queda orientada hacia la fase acuosa, dando el carácter hidrófobo al mineral.

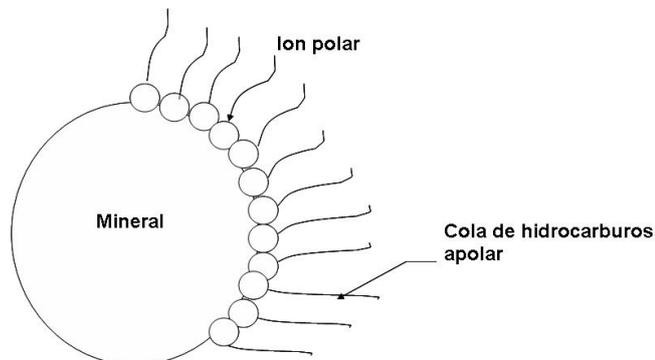


Figura 15: Adhesión del colector a la superficie del mineral

El largo de la cadena de hidrocarburos está asociado a la mayor o menor repelencia al agua. La parte que se adhiere al mineral dará la fuerza y selectividad. Lo anterior explica la diferencia de comportamiento de los diferentes colectores.

Por lo tanto, la colección estará íntimamente condicionada por la naturaleza de la superficie del mineral y de la estructura química del colector. La unión química entre el colector y el mineral deberá ser más fuerte que la que pueda existir entre el mineral y el agua. Los niveles de molienda o de liberación de partículas nunca serán perfectos

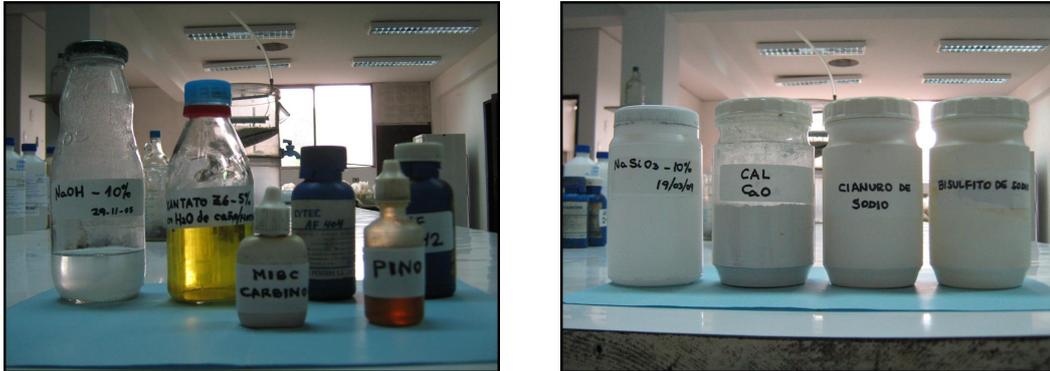


Figura 16: Reactivos de flotación utilizados en el laboratorio

para suplir las posibles contaminaciones de las superficies mineralógicas que impiden una adecuada unión, de ahí la necesidad de buscar el colector más eficiente.

El ángulo de contacto, no es una característica inherente del mineral, sino del grupo apolar (cadena hidrocarburos) del agente colector, por lo tanto;

- Mientras mas larga sea la cadena de hidrocarburos mayor será el ángulo de contacto y, por lo tanto, mayor será la hidrofobicidad adquirida por el mineral.
- Se ha comprobado que las cadenas de tipo “iso” (iso-propil, iso-butil) forman ángulos de contacto mayores que las cadenas de tipo normal.

Las partículas de mineral convertidas en hidrófobas por la acción del colector se adhieren a las burbujas de aire que van ascendiendo por las pulpas. Por lo tanto, la recuperación de mineral aumentará en la medida que aumente el ángulo de contacto. Por lo general, solo se requiere una capa monomolecular de colector en la superficie del mineral. Incluso bastará con tener zonas de adsorción locales en la superficie para que la partícula se adhiera a la burbuja de aire y pueda ser flotada. Lo anterior se puede explicar por la rugosidad, forma irregular y la variedad mineralógica de la superficie mineral. Se puede distinguir dos tipos de colectores, dependiendo de la carga de este: catiónicos y aniónicos. El tipo de colector a utilizar en flotación depende del pH de trabajo en los equipos y, por lo tanto, del potencial zeta. La figura 17 puede explicar considerando el comportamiento del potencial zeta con la variación de pH.

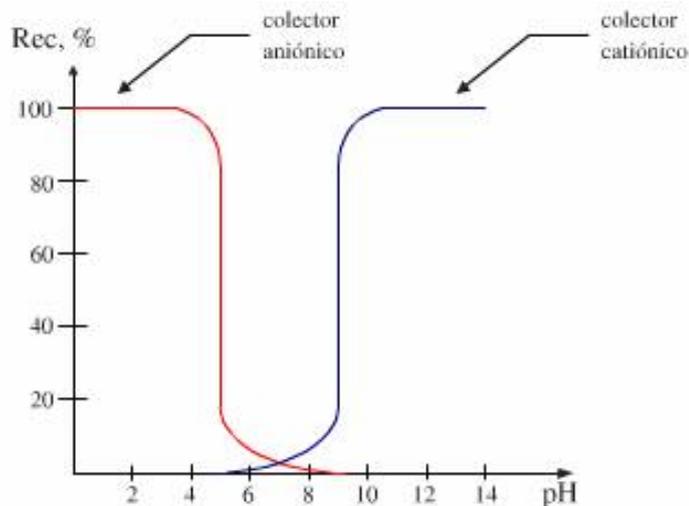


Figura 17: Zona de trabajo de colectores

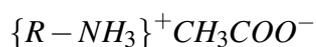
En este caso, si se opera a pH alcalino el colector a utilizar será catiónico; en cambio, al trabajar a pH ácido el colector deberá ser aniónico.

8.1.1. Colectores Aniónicos

Se caracterizan porque su parte polar posee una carga negativa la cual se adsorbe a una superficie con carga positiva. Entre los colectores más conocidos se encuentran los Xantatos.

8.1.2. Colectores catiónicos

Se caracterizan porque su parte polar posee una carga positiva la cual se adsorbe a una superficie con carga negativa. Entre los colectores más conocidos se tiene a las aminas y sales cuaternarias de amonio. Las aminas son derivados del amonio, cuyos hidrógenos están reemplazados por radicales.



Estos colectores son menos selectivos que los aniónicos y rara vez quedan adsorbidos de manera absolutamente específica a un mineral determinado. Por ello, es necesario potenciar su selectividad mediante reactivos reguladores (activadores, depresantes), variando el pH o dosificando correctamente. Otras aminas especiales, por

ejemplo, éter-aminas, se recomiendan especialmente para la flotación inversa de fierro, en la que el cuarzo se separa de los minerales de fierro por flotación y el fierro es deprimido con almidón.

8.2. Colectores Específicos

8.2.1. Colector SF - 323 (Isopropil Etil Tionocarbamato)

Propiedades Químicas:

El SF-323 es un reactivo relativamente estable en medios ácidos, a pH alcalino presenta una buena estabilidad en los rangos normales usados en los procesos de flotación.

Usos:

El SF-323 es un colector fuerte, más selectivo que los Xantatos y ampliamente usado en la flotación de minerales sulfurados de cobre en medio alcalino o neutro. Su uso se debe normalmente debido a que su selectividad lo hace adecuado para la flotación de sulfuros de cobre en presencia de pirita y oro libre a pH alto; 10 a 11.5. El reactivo requiere de un tiempo de acondicionamiento, por lo que se recomienda su dosificación a la molienda. Las dosificaciones normales de SF-323 varían de 10 a 40 g/t de mena alimentada al circuito.

Precauciones de Manejo:

Durante su manejo se deben tomar precauciones para evitar el contacto prolongado, mediante el uso de anteojos y guantes de neoprene o PVC. Puede ser almacenado al aire libre cuidando que la protección contra la oxidación y corrosión de los envases sea adecuada. Se recomienda que los envases permanezcan cerrados. Debido a su naturaleza inflamable debe ser almacenado y manejado lejos de calores excesivos a llamas abiertas. En caso de inflamación debe ser usado un extintor tipo B ó C.

8.2.2. Colector XAP ó xantato amílico de potasio

Propiedades químicas y usos

Es un producto que se aplica generalmente en aquellas operaciones que requieren el más alto grado de poder colector. Se usa en la flotación de minerales sulfurados de

cobre. Los xantatos tienden a descomponerse en soluciones con un pH inferior a 6.0. Se aplica con especial éxito en la flotación de la pirita que contiene oro.

Precauciones de Manejo

Los xantatos son estables durante largos períodos de tiempo, siempre y cuando se almacenen en un lugar seco y fresco. Las personas que manejan los xantatos deben tomar ciertas precauciones. Debe evitarse la llama viva o el fuego, puesto que los xantatos y algunos de sus productos de descomposición son combustibles. Los xantatos, en términos generales, deben manipularse con el mismo grado de precaución que se aconseja para otros productos químicos orgánicos.

8.3. Espumantes

En la flotación es necesario incorporar burbujas de aire las cuales al colisionar con las partículas de mineral manifiesten su avidez por el aire adhiriéndose a las burbujas. La estabilidad de la adherencia a la burbuja dependerá de la eficiencia del espumante. Además, dentro de los equipos se produce en forma espontánea la coalescencia de las burbujas y estas crecen. El espumante modifica las propiedades superficiales de la burbuja para reducir la coalescencia el cual es el proceso en el que dos dominios de fase de composición esencialmente idéntica entran en contacto para formar un dominio de fase mayor. Los líquidos puros (agua, parafina, alcohol etílico) no producen una espuma estable cuando se agitan con aire y las burbujas que se producen coalescen o colapsan muy rápido. Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de sustancias activas como alcoholes superiores, forman una espuma estable con la adición de aire disperso. La resistencia de la espuma dependerá de la intensidad en la interacción del espumante con el agua en la zona interfacial líquido-gas. Son agentes tensoactivos que se adicionan a objeto de:

1. Estabilizar la espuma
2. Disminuir la tensión superficial del agua
3. Mejorar la cinética de interacción burbuja - partícula

4. Disminuir el fenómeno de unión de dos o más burbujas (coalescencia)

Los reactivos Modificadores, por otro lado, tales como activadores, depresores o modificadores de pH, se usan para intensificar o reducir la acción de los colectores sobre la superficie del material.

Los colectores y espumantes se emplean generalmente en cantidades del orden de 0,5 a 1000 g/ton. Químicamente son clasificados como surfactantes, es decir, molécula de carácter doble, consistiendo de un grupo polar y un grupo no polar. El grupo polar posee un momento de dipolo permanente y representa la parte hidrofílica de la molécula, mientras que, el grupo no polar no posee dipolo permanente y representa la parte hidrofóbica de la molécula.

Los modificadores son empleados en cantidades que generalmente varían entre 20 a 1000 g/ton.

8.4. Espumantes Específicos

8.4.1. Espumante MIBC (Metil-isobutil carbinol)

Descripción

El MIBC, es usado ampliamente como espumante en la flotación de minerales sulfurados de cobre y en la flotación de oro y plata. Se utiliza también una mezcla con otros espumantes cuando se requiere de una espumación más resistentes. La velocidad de espumación del MIBC es mayor que la obtenida con otros espumantes. Esta menor persistencia es ventajosa en aquellos casos en que desea obtener un manejo adecuado de los concentrados en instalaciones en las cuales un exceso de espumación no es recomendable. El MIBC permite un excelente control del proceso de flotación por que no tiene características colectoras.

Precauciones de manejo

El MIBC debe ser manejado con los cuidados que requiere un producto inflamable y deben tomarse las precauciones pertinentes. En caso de inflamación debe ser utilizado un extintor tipo B ó C. La práctica usual recomienda una dosificación entre 30 y 70

g/ton de mineral alimentado al circuito.

Propiedades Físicas

- Peso molecular: 102.18 g/mol.
- Punto Flash: 41 °C.
- Temperatura de ignición: - °C.
- Presión de vapor: 2.8 mmHg a 20 °C.
- Solubilidad en agua: 1-10 g/ 100 ml.

En caso de incendio extinguir con: Dióxido de carbono o químico seco. Es empleado como solvente y en líquidos de frenos.

Daños a la salud

Moderado: Una exposición corta puede provocar un daño menor, el cual puede ser permanente o temporario.

Grado de inflamabilidad

Moderado: El material debe ser moderadamente calentado antes de que la combustión ocurra. Esto incluye sólidos que se convierten en vapores inflamables.

Reactividad

Ninguna: Normalmente estable aún bajo exposiciones al fuego; no reacciona con agua.

Riesgos en la salud

Sustancia que afecta al sistema nervioso.

Almacenamiento y manipulación

Material inflamable. Separar de oxidantes y de fuentes de combustión. No almacenar cerca de agentes oxidantes. Ejemplos: nitratos, clorato, etc.

Primeros auxilios

Ojos. Si el químico penetra en los ojos, inmediatamente lavar los ojos con abundante agua; ocasionalmente levantar el párpado superior y el inferior. Tomar asistencia médica inmediatamente. Las lentes de contacto no deben ser usados cuando se trabaja con este químico.

Piel. Si este químico toma contacto con la piel, rápidamente lavar la piel contaminada con agua. Si este químico se absorbe por la ropa, sacársela prontamente y lavar la piel con agua. Si la irritación persiste después del lavado, recibir atención médica.

Inhalación. Si una persona aspira en grandes cantidades este químico, llevar a la persona expuesta a un lugar con aire limpio en forma inmediata. Si la respiración se ha parado, practicar respiración artificial. Mantener a la persona afectada caliente, y en reposo. Recibir atención médica tan rápido como sea posible.

Ingestión. Cuando este químico ha sido ingerido, inmediatamente recibir atención médica. Si la persona no es asistida rápidamente, hacer que vomite tocándose el fondo de la garganta con sus dedos o dándole jarabe vomitivo en su envase directamente. En caso de no obtener resultado, asistir a la asistencia médica para el jarabe vomitivo que solo en los institutos de urgencia para niños y adultos se suministra. No hacer que una persona inconsciente vomite.

Características

- Poco soluble en agua y miscible con la mayoría de disolventes orgánicos
- Latente disolvente para recubrimientos para reducir la viscosidad y mejorar el flujo y la nivelación
- Acoplamiento de disolventes para revestimientos transmitidas por el agua
- No HAP (Contaminante peligroso del aire). Disolvente

Aplicaciones

- Disolvente para tintes y colorantes
- Disolvente para aceites, gomas éster, resinas naturales, compuestos fenólicos, ceras.
- Disolvente para lacas de nitrocelulosa y etilcelulosa
- Flotación de la minería
- Disolvente de extracción de aceites esenciales de sabores / perfumes
- Fluido hidráulico
- Proceso de disolvente para jabones
- Producto intermedio para alcoholes superiores, los tensoactivos

8.5. Surfactantes: colectores y espumantes

Los surfactantes tienen dos papeles fundamentales en la flotación. Primero, se adsorben en la interfase sólido/líquido tornando hidrofóbica la superficie de los minerales, actuando como colectores. Segundo, influyen en la cinética de la adhesión burbuja/mineral, actuando como espumantes. Los surfactantes más importantes en flotación son :

1. Tio-compuestos, que actúan como colectores de sulfuros metálicos.
2. Compuestos ionizables no-tio, que pueden actuar como colectores o espumantes y se utilizan en la flotación de minerales no sulfuros.
3. Compuestos no iónicos, que actúan principalmente como espumantes.

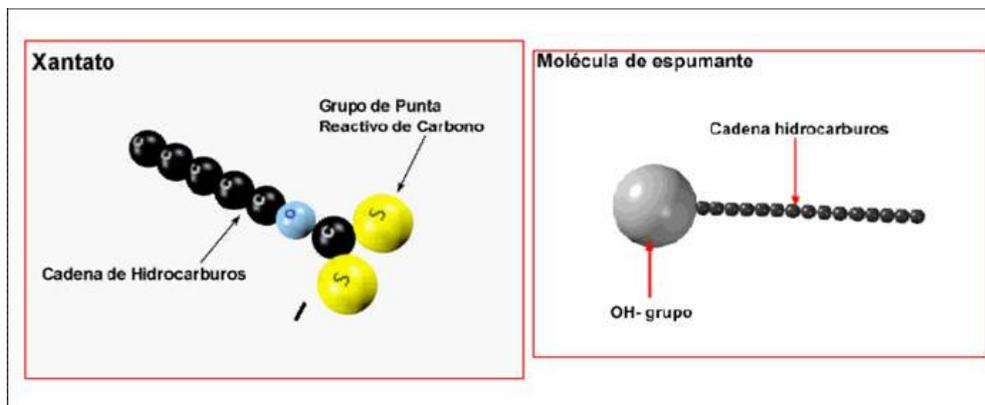


Figura 18: Colector y espumante

8.6. Tio-Compuestos

El grupo polar de los tio-compuestos contiene átomos de azufre no ligados al oxígeno. Los grupos no polares de los reactivos tio-compuestos son generalmente radicales de hidrocarburos (cadena hidrocarburada) de cadena corta. Entre los colectores del tipo tio-compuestos sobresalen los xantatos por ser de uso muy generalizado en la flotación de sulfuros. Algunos de estos xantatos son : Etilxantato de sodio, etilxantato de potasio, isopropil xantato de sodio, butil xantato de sodio, amilxantato de sodio, etc. Los tio-compuestos utilizados en flotación son: xantatos, ditioposfatos, ditiocarbamatos, mercaptanos, mercaptobenzotiazol.

8.7. Compuestos Ionizables No-Tio

Los más importantes en flotación son los siguientes:

1. Carboxilatos: ácido ($R-COOH$) y sus sales de sodio y potasio.
2. Sulfatos de alquil
3. Sulfonato de alquil
4. Fosfatos de alquil: mono alquil y di-alquil.
5. Aminas: usadas en las siguientes forma; sales de aminas no-substituidas, sal de amina primaria, sal de amina secundaria, sal de amina terciaria, sales de

amina substituida. Entre los compuestos hidrolizables, indicados arriba, solamente aquellos con radical de 6 a 20 carbonos son usados en flotación.

8.8. Compuestos No-Iónicos

Los más importantes son:

1. Alcoholes: R-OH.
2. Éteres.
3. Derivados polioxietilénicos de alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas.
4. Derivados polioxipropilénicos de alcoholes y grupos surfactantes.

Los espumantes comerciales más importantes son los siguientes: aceite de pino, ácido cresílico, alcoholes del tipo ROH (metilisobutil, carbonil, 2 etilhexanol, poliglicoles).

8.9. Adsorción

La flotación es un proceso que involucra el estudio de las propiedades de las interfases. Una de las formas de caracterizar una interfase es por la medida de la adsorción. La adsorción puede definirse como la concentración de una entidad química (iones y moléculas) en una interfase. La adsorción generalmente se expresa en moles o moléculas de adsorbido por área de interfase. Es un fenómeno espontáneo y exotérmico. Es común la clasificación de la adsorción, con base en la naturaleza de la interacción adsorbido/adsorbente, en adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción).

8.9.1. Adsorción Física

La adsorción física es resultante de interacciones químicas secundarias o residuales (tipo Van derWaals), caracterizándose por un bajo calor de interacción, ninguna o casi ninguna acción de selección entre el adsorbente y el adsorbido, siendo posible la formación de multicapas.

8.9.2. Adsorción Química

La adsorción química se debe a interacciones químicas primarias (por ejemplo, covalentes) entre el adsorbente y el adsorbido. Existe selectividad, formándose compuestos de superficie. Apenas una camada puede ser adsorbida.

8.9.3. Adsorción No Específica

Ocurre como respuesta a la atracción puramente electrostática. Es rápida, y rápidamente reversible, no pudiendo revertir el signo de la carga original del adsorbente.

8.9.4. Adsorción Específica

La contribución electrostática puede ser irrelevante y especies adsorbidas específicamente pueden aumentar, reducir, anular o revertir la carga original del adsorbente. Es relativamente lenta e irreversible.

8.10. Variables del proceso de flotación

Algunas de las variables de mayor importancia para el proceso de flotación son: **Granulometría:** Adquiere gran importancia dado que la flotación requiere que las especies minerales útiles tengan un grado de liberación adecuado para su concentración.

Tipo de Reactivos: Los reactivos pueden clasificarse en colectores, espumantes y modificadores. La eficiencia del proceso dependerá de la selección de la mejor fórmula de reactivos.

Dosis de Reactivo: La cantidad de reactivos requerida en el proceso dependerá de las pruebas metalúrgicas preliminares y del balance económico desprendido de la evaluación de los consumos.

Densidad de Pulpa: Existe un porcentaje de sólidos óptimo para el proceso que tiene influencia en el tiempo de residencia del mineral en los circuitos.

Aireación: La aireación permitirá aumentar o retardar la flotación en beneficio de la

recuperación o de la ley, respectivamente. El aire es uno de los tres elementos imprescindibles en el proceso de flotación, junto con el mineral y el agua.

Regulación del pH: La flotación es sumamente sensible al pH, especialmente cuando se trata de flotación selectiva. Cada fórmula de reactivos tiene un pH óptimo ambiente en el cual se obtendría el mejor resultado operacional.

Tiempo de Residencia: El tiempo de residencia dependerá de la cinética de flotación de los minerales de la cinética de acción de reactivos, del volumen de las celdas, del porcentaje de sólidos de las pulpas en las celdas y de las cargas circulantes.

Calidad del Agua: En las Plantas la disponibilidad de agua es un problema. Normalmente se utiliza el agua de recirculación de espesadores que contiene cantidades residuales de reactivos y sólidos en suspensión, con las consecuencias respectivas derivadas por este flujo de recirculación.

8.11. Aplicaciones: Algunos casos prácticos

8.11.1. Separación de Cu, Pb y Zn de un sulfuro

Se trata aquí de un mineral de sulfuros mezclados de galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS₂), y pirita (FeS), con carbonatos y silicatos, que puede tener la composición típica: 1% Cu, 4% Fe, 6% Pb, 10% Zn. Los colectores utilizados son xantatos, los cuales son susceptibles de hidrofobar la superficie mediante quimisorción, presumiblemente por formación del xantato del metal pesado o por adsorción de un dixantógeno por una reacción electroquímica. Esta hidrofobación depende de la carga superficial y por lo tanto del pH, lo que permite separar los minerales. Por otra parte, el efecto puede inhibirse con una sustancia que tiende a formar complejos como el cianuro, o a formar óxidos como el dicromato.

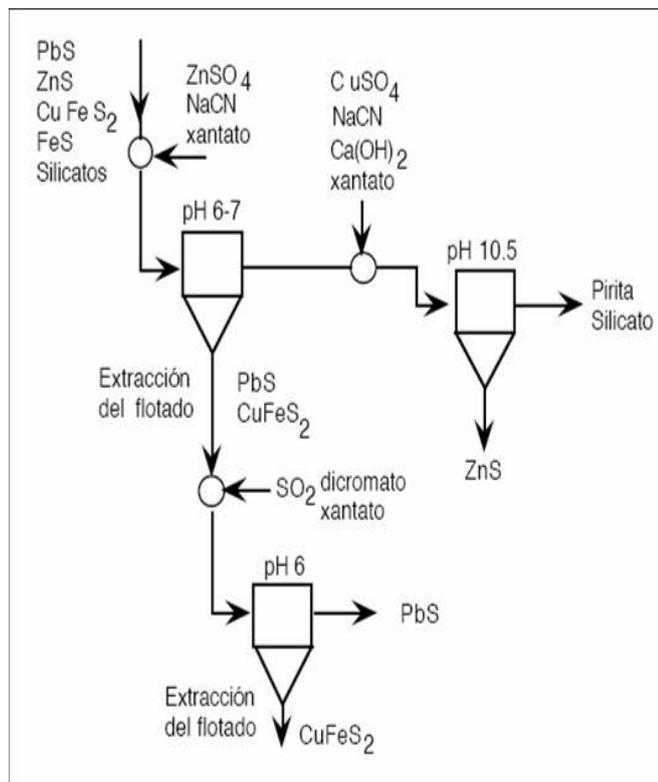


Figura 19: Separación del cobre y del zinc de un sulfuro complejo

8.11.2. Tratamiento de un mineral de Fluorita/Barita

A menudo la fluorita (CaF_2) y la barita ($BaSO_4$) se encuentran asociadas junto con impurezas de sulfuros (PbS) y una ganga de calcita $CaCO_3$ y silicatos. Un mineral típico puede contener : 30 % CaF_2 , 15 % $BaSO_4$, 25 % $CaCO_3$, con galena PbS (0,5 %), y con cerasita $PbCO_3$ (0,2 %). La galena se flota a pH 9 con amilxantato, la cerusita no flota con xantato sólo y se le debe añadir Na_2S para convertir el Pb superficial en la segunda separación. No se puede añadir Na_2S al principio porque inhibiría la flotación de la galena. Se añade luego silicato de sodio para impedir la flotación de silicatos, quebracho para impedir la flotación de calcita y dextrin para impedir la flotación de barita. La fluorita se flota a pH 9 con ácido oléico. A menudo existe toda una serie de bancos para llegar a una alta pureza de fluorita. Se filtra la pulpa y se eliminan todas las sustancias solubles. Luego se flota el $BaSO_4$ con alquil sulfato, usando quebracho como inhibidor de flotación de la calcita. En este proceso se usa la acción inhibidora tanto de sustancias inorgánicas (silicatos de sodio) como orgánicas (dextrin, quebra-

cho). También se usa la acción activadora del Na_2S para transformar la superficie de carbonato en sulfuro.

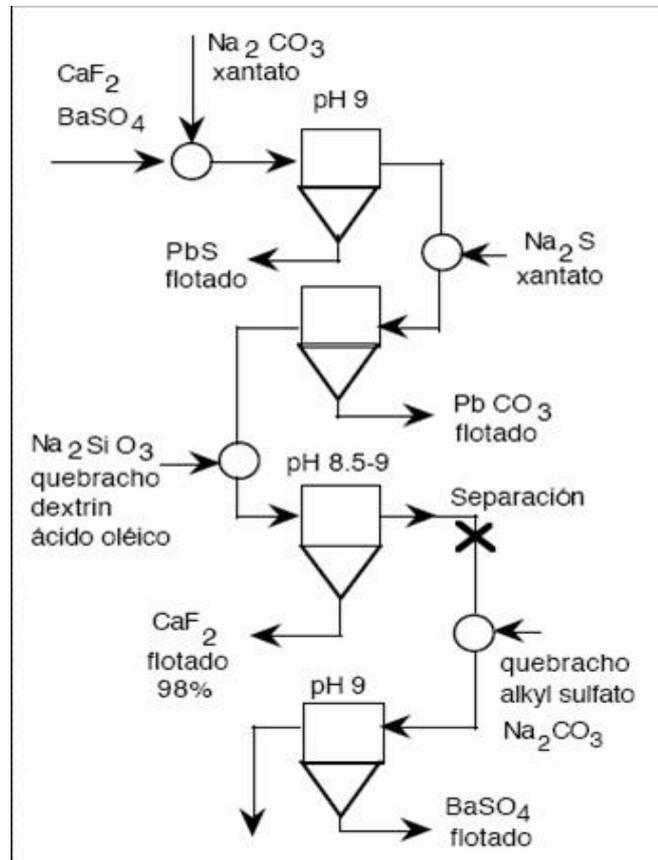
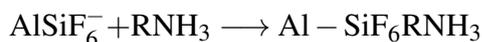
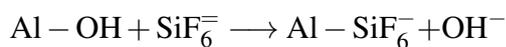


Figura 20: Separación de fluorita y barita

8.11.3. Tratamiento de un mineral de Pegmatita/Barita

Con este ejemplo de minerales compuestos de óxidos, se efectúan las separaciones a pH ácido, alternando surfactantes catiónicos y aniónicos. Los pegmatitas son minerales graníticos que contienen cuarzo, mica, feldspar, beril y trazas de óxidos de hierro. La separación se hace en base al pH que corresponde al punto isoelectrico de cada óxido: mica pH 1, cuarzo y feldspar pH 2.5, beril pH 3.5, óxidos de hierro pH 6. A pH 2.5 con aminas, sólo el mica está cargado negativamente y por lo tanto se recubre de amonios que sirven de colectores para flotarlos. A pH 3-3.5 sólo los óxidos de hierro son netamente positivos (punto isoelectrico a pH 6) y por lo tanto flotan con un colector aniónico tal un sulfonato de petróleo. En presencia de HF, el beril y el feldspar (aluminio-silicatos) se activan probablemente mediante la reacción:



y por lo tanto flotan, mientras que el cuarzo se queda. La separación del beril y del feldspar requiere la eliminación de la amina adsorbida por oxidación con hipoclorito. Se flota luego el beril con colector aniónico ya que a pH 3 es positivo mientras que el feldspar es negativo.

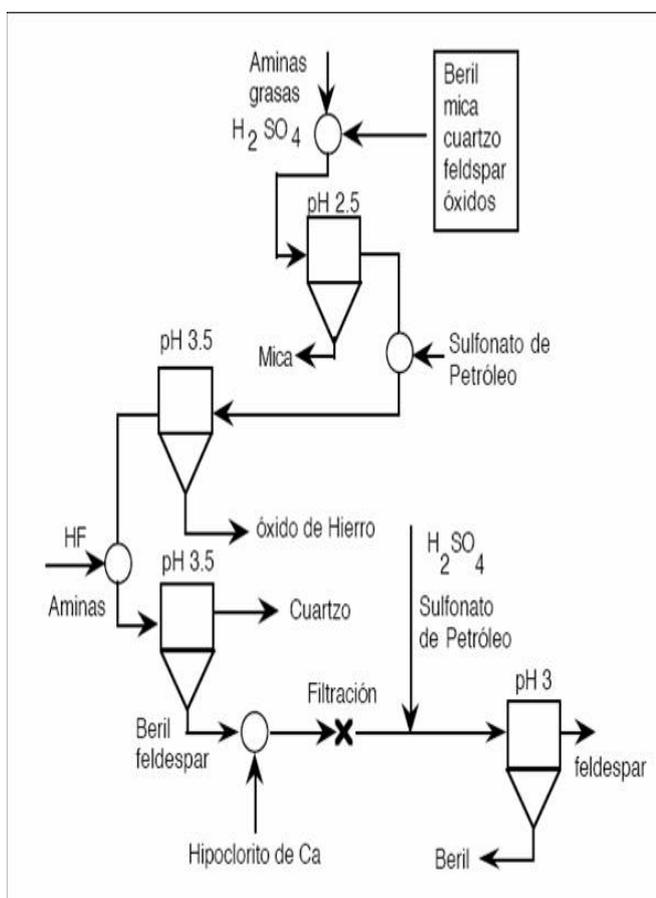


Figura 21: Flotación de pegmatita

8.12. Investigación en fisicoquímica interfacial

Los ejemplos anteriores muestran que las operaciones de flotación dependen de dos tipos de conocimientos científico-técnicos. De un lado, las técnicas de agitación,

contacto, burbujeo, reciclaje, etc. que involucran sistemas polifásicos extremadamente complejos. De otro lado, el conocimiento en cada caso del estado de la superficie de los minerales presentes, en general en función del pH, del o de los colectores y de los agentes activadores o depresores. Sin menospreciar las enormes dificultades tecnológicas involucradas en las operaciones fluomecánicas, no cabe duda que la parte físicoquímica interfacial es determinante. Se han realizado muchos estudios, pero todavía un gran número de efectos observados quedan sin explicación satisfactoria, y no queda duda que es un campo de investigación y desarrollo en el cual queda mucho por descubrir. Las investigaciones se dirigen en varias direcciones, entre las cuales:

- Efecto del pH sobre el estado de la superficie, para determinar el punto de carga cero, o pH al cual la superficie cambia de signo de carga.
- En presencia de un surfactante iónico susceptible de adsorberse, no sólo por atracción electrostática sino por adsorción específica por efecto hidrófobo, determinación del punto isoeléctrico, concentración del surfactante al cual la superficie cambia de signo.
- En presencia de surfactante, es importante conocer el isoterma de adsorción en función de la concentración, incluidas las diferentes posibilidades: monocapa, doble capa, etc., así como el mecanismo de adsorción.
- En presencia de mezclas de sustancias surfactantes, es importante establecer la competencia entre las diversas especies para la adsorción y la posible interacción entre sí y con eventuales aditivos espumantes.
- También es importante estudiar la posibilidad de transformación de la superficie mediante reacción química, quimisorción o fisorción, con el fin de facilitar o inhibir el papel de un colector.
- Finalmente, el recién proceso de floco-flotación se adentra todavía más en el campo coloidal. La floculación de partículas finas es de un interés particular; en este campo se pretende lograr una floculación selectiva, usando agentes específicos.

- Se hace necesario un estudio de la mezcla de las fases en la celda de flotación: efecto de la turbulencia en la colisión partícula-burbuja, (adhesión, separación); optimización de la celda, potencia necesaria y flujo de gas requerido para suspender las partículas y flotarlas.

Por supuesto todas estas líneas cubren también un gran número de fenómenos de interés en muchas otras aplicaciones industriales aparte de la flotación. De una parte todos los aspectos de mojabilidad conciernen las industrias de tintas, pinturas, dispersiones y suspensiones, incluso cementos, pulpa y papel, etc., así como las emulsiones asfálticas y algunas aplicaciones cosméticas y alimenticias.

8.13. Xantatos

Los xantatos son compuestos orgánicos obtenidos en reactores por reacción de bisulfuro de carbono, la soda o potasa cáustica y un determinado alcohol; el cual, le otorga las propiedades colectoras en el circuito de flotación para los minerales metálicos y poli metálicos. Estos compuestos se caracterizan por liberar un olor a azufre y son utilizados en muchas industrias, siendo su principal aplicación en la industria minera como colector para la flotación de minerales sulfurados, estos se adhieren a la superficie de los minerales y por acción del aire logran flotar y concentrar variedades de especies minerales bajo condiciones controladas de pH y otros agentes químicos. No son empleados en circuitos muy ácidos, porque tienden a descomponerse. Todos los Xantatos son solubles en agua, usualmente se alimentan como soluciones en concentraciones del 5 al 20 % en peso.²

Estos compuestos se distribuyen durante su uso en el material colectado o concentrado, descomponiéndose en fase gaseosa a la atmósfera y disuelto en los drenajes llegando a los cuerpos receptores, especialmente a los ríos. Estos compuestos se manifiestan porque forman espumas que flotan, el producto comercial presenta un color que puede variar desde blanco a amarillo profundo sin variaciones en su poder colector, son completamente solubles en agua, y pueden causar toxicidad en la fauna acuática en niveles

²Estudio de surfactantes y su implicancia en el proceso de obtencion de agua potable en la planta atarjea-XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental-Cancún, México

de 0.1 mg/L y en la salud humana, por lo cual es necesario su evaluación analítica como parte de un programa de prevención ó contingencia.

Los xantatos utilizados como reactivos de flotación, son sales de xantatos de sodio ó potasio (ó ácido ditiocarbónico) y son hechos comercialmente de alcoholes conteniendo de 2 a 6 átomos de carbono. Los xantatos de cadena larga usualmente no son efectivos. Los xantatos son ampliamente utilizados como excelentes promotores para todos los minerales de sulfuro. En ausencia de agentes modificadores son esencialmente no selectivos en su acción. Generalmente a medida que el carbono de cadena larga crece, se hace más potente, pero menos selectivos.

Por eso el etil xantato es el xantato más débil y el más selectivo; y el amil y exil xantatos son los más potentes y colectores menos selectivos. En conjunto con un agente sulfurizante, tal como el sulfuro de sodio ó hidrosulfuro de sodio son buenos promotores en la flotación de minerales oxidados de plomo y cobre. Por esta aplicación, el xantato isopropílico y el xantato amílico son los más frecuentemente utilizados. Dentro de la composición de los xantatos tenemos $\text{Et-O-K} + \text{CS}_2$ formando el $\text{Et-O-CS}_2\text{K}$.

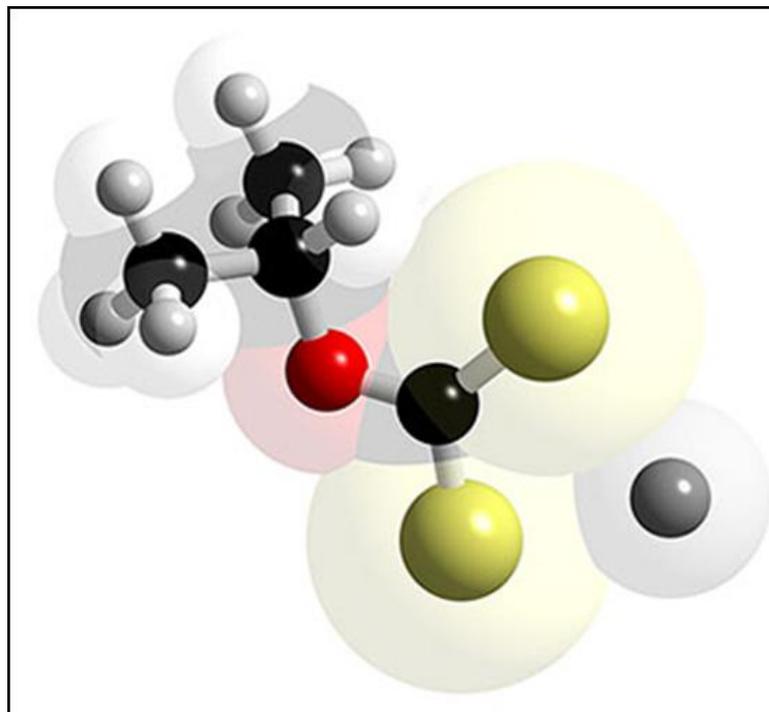


Figura 22: Xantato isopropilico de sodio

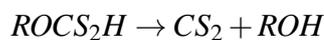
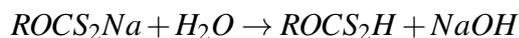
8.14. Historia del uso de Xantatos

El uso principal de xantatos de los metales alcalinos, sodio y potasio, es como coleccionistas de minerales. Este uso fue introducido por Keller en 1925. El xantato etílico de sodio también fue utilizado en el extranjero como un herbicida defoliante, y como un aditivo. En el caucho para proteger contra los gases atmosféricos, especialmente el oxígeno y el ozono. En Australia, xantato etílico de sodio ha sido utilizado ampliamente en la industria minera por más de 30 años.

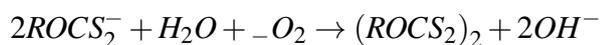
8.15. Descomposición de Xantatos

Los Xantatos se descomponen en la presencia de agua. Hay tres vías de descomposición de xantatos en solución acuosa.

Xantatos al disociarse generan la formación de los cationes de metales alcalinos y aniones xantato. El se somete a una solución tras la hidrólisis ácida xánticas que se descompone en disulfuro de carbono y alcohol.



El xantato es oxidado a dixantógeno. El alcance de esta reacción es muy pequeño y depende del pH. El equilibrio se alcanza después de aproximadamente 5-10% de la oxidación del xantato, y el aumento de la reacción con una caída en el pH.



En medio neutro o alcalino, los xantatos se descomponen por hidrólisis



8.16. Factores que afectan la descomposición

La tasa de descomposición de xantato etílico de sodio depende de varios factores, la operación de concentración más importante, el pH de la solución y la temperatura. Otros factores que afectan la tasa de descomposición incluyen el envejecimiento de la solución y la presencia de sales de metales.

8.16.1. Concentración

Tasa de descomposición se acelera a altas concentraciones.

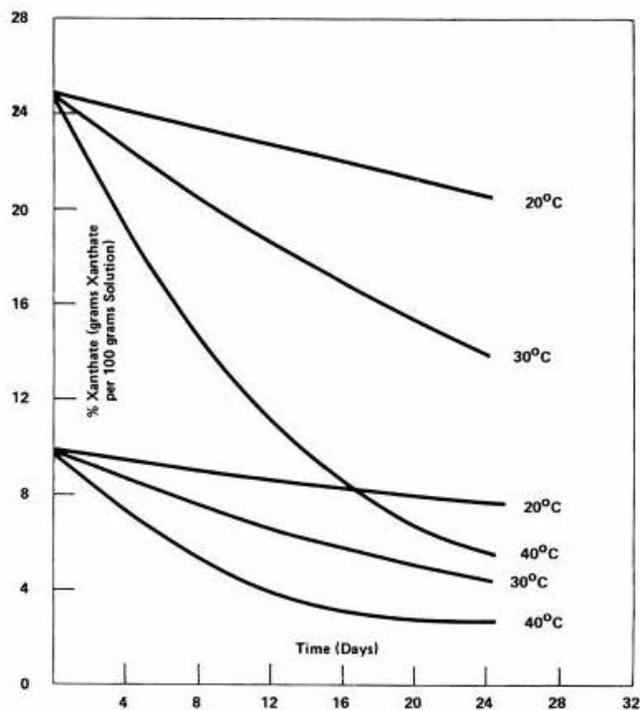


Figura 23: Muestra las tasas de descomposición de 25 % y 10 % de las soluciones de Xantato etílico de sodio.

8.16.2. Temperatura

Aumentos de las tasas de descomposición con el aumento de la temperatura.

Tabla 3: Efecto de temperatura en la velocidad de descomposición de solución 10 % de xantato etílico de sodio a pH 10

Temperatura	Descomposición/día
20°C	1.1 %
30°C	2.7 %
40°C	64.6 %

8.16.3. pH

La descomposición es rápida a pH inferior a 7 y disminuye a medida que aumenta el pH. La tasa de descomposición a un pH de 6 es aproximadamente el doble de la tasa a un pH de 8. A pH 6,5 la tasa de descomposición es de 16% por día. En la minería de proceso, xantato etílico de sodio se utiliza como una solución acuosa con un pH de 7 a 11. Alcalis se utilizan a menudo para estabilizar las soluciones xantato y se puede agregar durante la fabricación de sólidos de xantato etílico de sodio o en zonas de extracción durante la preparación de soluciones acuosas.

8.16.4. El envejecimiento de la solución

La tasa de descomposición disminuye con la edad de la solución. La descomposición es mayor durante la primera hora y luego disminuye la tasa. La disminución de la tasa de descomposición se debe a la acumulación de productos de la reacción que inhiben la descomposición adicional. En los procesos de flotación, las soluciones de xantatos generalmente se almacenan por un día.

8.16.5. Sales metálicas

La descomposición es acelerada por la presencia de sales de metales, como cobre, hierro, plomo y zinc. Sales de metales a menudo están presentes en los tanques de flotación cuando se utilizan xantatos.

8.17. Los métodos analíticos de xantato etílico de sodio

El análisis cuantitativo de las soluciones de xantato puede llevarse a cabo en plantas de flotación de comprobación de fuerza de la solución. Los métodos de análisis para xantato etílico de sodio. El ultra-violeta método espectrofotométrico es superior a los métodos químicos como la presencia de pequeñas cantidades de compuestos de azufre, presentes como subproductos de la disociación, puede interferir con el análisis por métodos químicos. El método espectrofotométrico es útil para el análisis de xantato en plantas de flotación, en los laboratorios de investigación y de sistemas automáticos de regulación de reactivo. La presencia de la reducción de los iones y dixantógenos no afecta la absorción de la luz.

8.17.1. Los métodos químicos

Los métodos químicos disponibles para el análisis de xantatos son:

- Método yodométrico
- Precipitación en forma de una sal de cobre
- Ácido método de base
- Método argentométrico
- Método Mercurimétrico
- Método del ácido perclórico

8.17.2. Método yodométrico

Este método se basa en la oxidación de xantato a dixantógeno por el yodo. Se utiliza para diluir el yodo en solución acuosa (0.001N) y el punto final se detecta utilizando almidón como indicador. Una precisión del 1% puede ser obtenido por este método. Como el análisis es propenso a la interferencia de otros agentes reductores tales como el sulfuro, sulfito, tiosulfato y el plomo, el método se recomienda como una guía aproximada a la concentración de xantato, por ejemplo, en los licores de flotación y soluciones de xantato frescos.

8.17.3. La precipitación de Xantato como una sal de cobre

El xantato en una solución acuosa en frío se precipita en forma de sal de cobre a partir del reactivo de sulfato de cobre tartrato. El xantato de cobre filtrado se disuelve en 10 M de ácido nítrico y los iones de cobre libre se determinan yodométricamente. Impurezas tales como sulfito, tiosulfato y carbonato no interfirieren, pero sulfuros de plomo y tiocarbonatos dan resultados altos.

8.17.4. Método Ácido-base

Este método tiene una precisión de 1% y es útil para el análisis en laboratorios de química. Una solución diluída de xantato acuosa es acidificada con un exceso de 0,01

M de ácido clorhídrico para producir sulfuro de carbono neutral y alcohol. El exceso de ácido se valora por retroceso con el estándar de 0,1 M de álcali utilizando rojo de metilo como indicador. La presencia de hidróxido de la muestra puede ser corregida por separado, titulando con una solución 0,1 M de ácido a un punto final de la fenolftaleína. Los Carbonatos y sulfatos pueden ser eliminados antes de la valoración como sales de bario.

8.17.5. Método argentométrico

El xantato de plata se precipita de una solución diluida de xantato de nitrato de plata, seguido por la adición de un exceso de solución valorada de tiocianato de hierro usando un 10% de nitrato como indicador. El tiocianato en exceso se valora por retroceso con nitrato de plata. Una seria desventaja del método es el ennegrecimiento de la plata xantato amarillo precipitado en la presencia de un exceso de nitrato de plata.

8.17.6. Método Mercurimétrico

El método Mercurimétrico tiene una precisión del 1%. El Xantato se disuelve en 40% de dimetilamina acuosa, calentado y luego se valora con 0,05 N O-hidroximercuribenzoato (HMB) utilizando tiofluoresceína como indicador.

8.17.7. Método de ácido perclórico

El xantato se disuelve en ácido acético glacial, seguido por valoración con 0,1 N de ácido perclórico utilizando cristal violeta como indicador.

8.17.8. Método gravimétrico

El método gravimétrico convierte la solución de xantato a plomo xantato por la adición de 10% de nitrato de plomo. El xantato de plomo se separa por disolución en benceno. El benceno se evapora en la capa de benceno separado. El importe del xantato presente en la solución se puede calcular del peso de xantato de plomo precipitado. Un factor de corrección para permitir la solubilidad leve de xantato en el agua puede ser aplicada para mejorar la fiabilidad del método.

8.17.9. Determinación analítica de sulfuro de carbono

El monitoreo atmosférico de disulfuro de carbono se lleva a cabo en algunos sitios como en las minas de disulfuro de carbono se desprende durante el almacenamiento y el uso de xantato etílico de sodio. Toma de muestras para el disulfuro de carbono puede llevarse a cabo en lugares fijos, o por personal de seguimiento. Una serie de muestras de aire y los métodos analíticos están disponibles para la determinación de disulfuro de carbono en el aire. La estimación de la concentración de metabolitos de disulfuro de carbono en la sangre o la orina puede ser utilizada como una medida de la exposición.

8.18. Tipos de Xantatos

8.18.1. Xantato etílico de potasio (Z-3)

Es el Reactivo de mayor selectividad por su corta cadena carbonada. Usado generalmente en menas complejas de Ag/Pb o Zinc. PEX es un xantato, una clase de reactivo de la flotación, basada en el alcohol etílico alquílico C2 en la forma de la sal del potasio. El xantato de etilo de potasio es el xantato más débil, pero es muy selectivo dado las condiciones químicas correctas. Es el mejor para la recuperación de los sulfuros que son relativamente hidrofóbicos como la galena. Puede recuperar todos los sulfuros pero debido a su naturaleza débil, la cinética de la flotación es muy lenta. El colector PEX (xantato de etilo de la flotación del potasio) no se recomienda para el sulfuro de cobre o la flotación cobre-activado de la esfalerita a menos que los grados principales sean bajos. Esto es debido a la retención grande requerida para compensar la cinética lenta. Tampoco es recomendado para los minerales parcialmente oxidados porque no tendrá la fuerza de tracción para recuperar los minerales respectivos. El PEX se recomienda para los minerales con contenido de zinc, minerales de cobre de calidad inferior, y minerales que contienen una cantidad mínima de zinc. El colector PEX será selectivo contra los sulfuros del hierro en pHs más bajos que otros xantatos. Dosificación típica: 10-100g/ton. Solución: 5 %-25 %

Fórmula:



8.18.2. Xantato etílico de sodio (Z-4)

Se transporta y almacena como un sólido. El Xantato etílico de sodio en polvo y “pellets” son estables si se conservan en condiciones secas y frescas. Sin embargo, son higroscópicas cuando se expone a la humedad.



Peso Molecular 144.14

Apariencia: De color amarillo pálido, polvo amorfo.

Olor: desagradable debido a la presencia de disulfuro de carbono.

Punto de fusión: 182-256 °C

Punto de ebullición: No es aplicable, ya que se descompone al calentarla.

Peso específico: 1,263

8.18.3. Xantato amílico de potasio (Z-6)

Reactivo poderoso y el menos selectivo, usado generalmente en circuitos de acción rápida y sobre todo en el tratamiento de minerales de Zinc. Es usado también en circuitos de flotación con una acidez moderada. Empleados en circuitos muy ácidos, porque tienden a descomponerse.

Fórmula:



Colector más poderoso para el tratamiento de flotación de sulfuro de multi-minerales metálicos, especialmente un buen colector para la flotación de Cu / Ni el mineral de sulfuro, así como el oro asociado con pirita. Es relativamente poco selectivo. Se tiende a recuperar todos los sulfuros si el pH del circuito se mantiene entre pH 7 y 9. Es más comúnmente utilizados en la industria del oro para recuperar el oro asociado a sulfuros de hierro. También se ha utilizado en la flotación de metal basado en un colector de gran alcance es necesaria, mientras que un pH alto con cal y depresivos pueden limitar la recuperación de sulfuros de hierro. Esta práctica se ha hecho en los minerales de cobre-níquel, minerales de cobre y de cobre de minerales de oro. Se puede mezclar con xantato etílico de potasio (Collector-PEX) y xantato isopropílico de sodio (Collector-SIPX) para crear una colección con la selectividad de PEX y SIPX y el poder de la

recogida de los colectores-PAX.

8.18.4. Xantato isopropílico (Z-11)

Parecido al primero por su cadena carbonada y su menor costo. Es el reactivo más usado en el Perú para el tratamiento de minerales polimetálico.

Fórmula:



8.18.5. Xantato sec-butílico (Z-12)

Colector de acción similar al Xantato Isobutilico de Sodio, usado en circuitos de Plomo o Zinc.

Fórmula:



8.18.6. Xantato isobutílico de sodio(Z-14)

Colector ampliamente usado para flotar sulfuros de plomo, plata y zinc, también es usado en los circuitos de flotación de cobre con buenos resultados metalúrgicos. Puede sustituir en algunos casos al Xantato Etilico de potasio.

Fórmula:



8.19. Datos toxicológicos en animales

8.19.1. Toxicidad aguda

Hay muy poco publicado y los datos inéditos sobre los efectos adversos en la salud de xantatos en general y xantato etílico de sodio, en particular. Los datos toxicológicos para otros xantatos también se evaluaron para cada caso, los efectos adversos de diferentes xantatos son similares.

8.19.2. Toxicidad oral

Toxicidad por ingestión de xantato etílico de sodio El estudio se llevó a cabo en 1951 y cumple en general con protocolos de ensayo actual tales como la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) las directrices para las pruebas de los productos químicos 401. Esto es anterior a los requisitos de buenas prácticas de laboratorio, sin embargo, el estudio se consideró suficiente para esta evaluación. Un 10% de solución acuosa de xantato etílico de sodio se administró por vía oral por sonda. El pH de la solución fue de aproximadamente 10,5 a 11. Los animales observaron signos de graves de efectos toxicológicos de siete días. La mayoría de las muertes ocurrieron en el primer día y los animales que sobrevivieron parecían normales dentro de dos días. El estudio no indica cuántos animales desarrollaron los síntomas, a que dosis y el día de desarrollo de los síntomas. Los resultados de este estudio indican que una solución acuosa del 10% xantato etílico de sodio tiene una DL50 oral de 730 mg/kg en ratones machos. Los órganos que daña por vía oral son el sistema nervioso central, hígado y bazo.

8.20. Efectos en la salud humana

La literatura toxicológica sobre xantatos es muy limitada. La mayoría de los efectos tóxicos reportados se relacionan con la capacidad de los xantatos para liberar bisulfuro de carbono cuando se calientan. La flotación de cobre no incluye ningún calentamiento, por lo tanto es improbable que en este proceso se libere bisulfuro de carbono. Un perfil químico del etil xantato de sodio preparado por el Centro Canadiense de Salud y Seguridad Ocupacional (CCOHS, 2004) indica que el etil xantato de sodio tiene el olor desagradable del bisulfuro de carbono, que es parecido al de la calabaza podrida. No se dispone de un umbral de olor para esta sustancia química. El etil xantato de sodio no se acumula en el organismo (CCOHS, 2004). Los xantatos tienen baja toxicidad aguda y oral, como lo indican las LD50s, que son las dosis a las que mueren el 50% de los animales de prueba. El amil xantato de potasio causa dolor y lesión ligera en la córnea del ojo y puede quemar la piel por contacto prolongado. En un estudio de toxicidad crónica de este xantato, se aplicó un aerosol acuoso a perros, conejos, ratas y ratones. No hubo efectos negativos en los tres últimos a 23 mg/m³, pero en los per-

ros expuestos a este nivel hubo daños al hígado. Dado que sólo se probó una dosis, no se determinó un nivel sin efecto (Kirk-Othmer, 1992a). Hay poca información sobre exposición humana a los xantatos. El contacto con el isopropil xantato de sodio ocasionó dermatitis leve (Gosselin, 1976; citado en HSDB, 2006). El polvo puede absorber la humedad de la piel y producir irritación. El material sólido puede causar algo de lagrimeo, parpadeo y dolor temporal leve al ser enjuagado de los ojos por las lágrimas. La única información sobre exposición de inhalación se refiere a la capacidad de los xantatos para formar bisulfuro de carbono (CCOHS, 2004). La única pauta de salud para xantatos es una publicada en la Unión Soviética (Kirk-Othmer, 1992a). La concentración máxima permisible recomendada para el etil xantato era 0.5 mg/ m³ y 1.0 mg/ m³ para el isopropil, isobutil e isoamil xantatos (Ovanesyan, 1984; citado en Kirk-Othmer, 1992a). No se proporcionaba información adicional sobre la definición exacta de una concentración máxima permisible ó sobre el método para derivar estos valores. Puesto que el amil xantato de potasio y el isopropil xantato de sodio son los principales compuestos usados en la concentradora, la concentración de 1.0 mg/m³ es la más apropiada. Utilizando el peso molecular del amil xantato de potasio (202.37), esta concentración equivale a 0.1 partes por millón (ppm) ($1 \text{ mg/ m}^3 \times 24.5 / 202.37 = 0.1 \text{ ppm}$). Debe anotarse, sin embargo, que debido a la falta de información sobre la derivación y definición de este valor, hay poca confianza en el mismo. Según la información en la literatura, el potencial de efectos tóxicos por inhalación de xantatos depende de su capacidad para formar bisulfuro de carbono. La tasa a la cual se genera bisulfuro de carbono a partir del material sólido es altamente variable y depende de factores tales como la temperatura, humedad, pH y edad (CCOHS, 2004). Los xantatos son estables en condiciones normales de uso y almacenamiento (RENASA, 2006).

CAPITULO V

9. TOXICOLOGIA AMBIENTAL

9.1. Compuestos Cancerígenos

El termino neoplasia significa “nuevo crecimiento” e incluye los tumores benignos y los malignos, que reciben el nombre de cáncer. Un agente cancerígeno es aquel que provoca la aparición de lesiones neoplásicas en el organismo. La existencia de relaciones causales entre determinadas ocupaciones y el cáncer se ha conocido desde hace varios siglos. En la actualidad, gran número de personas siguen expuestas a compuestos cancerígenos formados en la combustión incompleta de productos orgánicos, siendo la contaminación del medio ambiente interior una de las principales causas de portabilidad en los países en vías de desarrollo. El gran desarrollo industrial del siglo XIX en Europa se vió acompañado por un crecimiento paralelo en el uso de compuestos químicos, algunos de los cuales resultaron ser capaces de inducir cáncer en los trabajadores expuestos. El listado de compuestos cancerígenos no se reduce al ámbito de la química orgánica. Entre los compuestos inorgánicos con actividad cancerígena figuran distintos compuestos metálicos, entre los que destacan diversos compuestos de cadmio, cromo y níquel, cuyos efectos cancerígenos en el hombre han quedado demostrados en estudios epidemiológicos realizados en el medio industrial. El arsénico es asimismo un agente cancerígeno para el hombre, cuya actividad se ha puesto de manifiesto tanto en estudios ocupacionales como en la exposición de la población a través del agua de abastecimiento.[3]

9.2. Mecanismo de la tumorigénesis

La acción de los agentes químicos y físicos, como las radiaciones ionizantes, puede dar lugar a la inducción de transformaciones neoplásicas en las células. Los mecanismos responsables de esta transformación pueden ser genotóxicos o no genotóxicos. Estos últimos reciben el nombre de mecanismos epigenéticos. Los mecanismos genotóxicos implican la alteración estructural del ADN y la subsiguiente fijación de dicha alteración por proliferación celular. En la mayor parte de los casos, la alteración del ADN

se corrige mediante la actividad normal de los mecanismos celulares de reparación, que restituyen el ADN a su situación original o activan la muerte programada de las células alteradas, mediante el proceso conocido con el nombre de apoptosis. Cuando no se consigue reparar el ADN alterado ni activar la apoptosis, el proceso de replicación celular produce nuevas células a su vez alteradas, es decir, se genera una alteración heredable o mutación. Aquellas mutaciones que afectan genes implicados en el control de la proliferación celular conducen a la transformación neoplásica de la célula. La posterior expansión clónica de las células transformadas desemboca en el desarrollo de un tumor. Otros compuestos químicos pueden ocasionar la aparición de tumores a pesar de no poseer actividad genotóxica. Los compuestos cancerígenos no genotóxicos actúan por inducción de la actividad mitótica o por inhibición de la apoptosis. En el primer supuesto, la mayor proliferación inducida por estos compuestos permite la expansión clónica de células alteradas, bien por la acción de xenobióticos o por lesiones espontáneas en el ADN. De la misma forma, la inhibición de la apoptosis permite la conservación de células preneoplásicas y su progresión en el ciclo de replicación celular.

9.3. Activación metabólica y genotoxicidad

La biotransformación de compuestos extraños, o xenobióticos, se produce mediante una serie de reacciones enzimáticas clasificadas en dos grandes grupos: reacciones de fase I y reacciones de fase II. Las reacciones de fase I consisten en procesos de oxidación, reducción o hidrólisis, en los que se obtienen metabolitos normalmente más hidrosolubles que el compuesto original, con grupos funcionales capaces de establecer enlaces con moléculas endógenas muy hidrosolubles, formando conjugados fácilmente excretables en la orina o las heces. Las reacciones de conjugación constituyen las reacciones de fase II de la biotransformación. El efecto conjunto de las reacciones de biotransformación es convertir el xenobiótico, en una especie no reactiva y fácilmente eliminable del organismo. Sin embargo, los mecanismos enzimáticos que en la mayor parte de los casos conducen a la detoxificación, en ocasiones pueden dar lugar a metabolitos más tóxicos que los compuestos originales. En estas ocasiones se dice que se ha producido una bioactivación, o activación metabólica. Los radicales libres

formados durante ciertos procesos de biotransformación también parecen ser los responsables directos de los efectos cancerígenos observados en algunos compuestos. Aunque los radicales libres difieren sustancialmente en su grado de estabilidad, muchos de ellos son especies muy reactivas que reaccionan fácilmente con los componentes celulares. Se ha demostrado la formación de radicales libres en el metabolismo de numerosos compuestos cancerígenos, como las nitrosaminas, los nitrocompuestos y el dietilbestrol. Por otra parte, la presencia de compuestos que inhiben la formación de radicales libres, como los compuestos antioxidantes, reduce la actividad cancerígena de estos compuestos. La formación de radicales libres desempeña un papel muy importante en la actividad cancerígena de las radiaciones ionizantes. Los radicales libres intervienen en la activación de compuestos químicos para dar lugar a especies electrófilas muy reactivas, y también pueden reaccionar directamente con el ADN, dando lugar a cambios estructurales en las bases que lo forman. Una consecuencia importante del papel que la activación metabólica desempeña en el comportamiento tumorigénico de los compuestos químicos es que las diferentes rutas metabólicas predominantes es distintas especies pueden dar lugar a susceptibilidades muy variables frente a un mismo agente.

9.4. Mutagénesis

Una mutación es cualquier cambio heredable en el ADN. Un compuesto presenta actividad mutagénica cuando tiene la capacidad de producir cambios en el ADN, o mutaciones. Las mutaciones pueden tener lugar en células germinales o en células somáticas. En las mutaciones en células germinales, los cambios en el material genético de los óvulos o espermatozoides pueden transmitir a las generaciones futuras. Dependiendo del tipo de mutación, los efectos pueden ser nulos, o dar lugar a un espectro amplio de efectos tóxicos, desde la muerte del embrión o del feto a la aparición de distintas lesiones congénitas. Las mutaciones en las células somáticas no pueden pasar a otros individuos, pero si son transmitibles en un mismo individuo en la medida en que dan lugar a un defecto genético en las células resultantes de la expansión mitótica de la célula mutante. La mutagénesis se debe a alteraciones estructurales del ADN con el resultado de replicación deficiente de la región afectada del genoma. Además de

la alteración estructural del ADN, la mutagénesis implica la proliferación de la célula mutante y el fallo de los sistemas de reparación del ADN.

9.5. Etapas del desarrollo del cáncer

El desarrollo del cáncer es normalmente un proceso lento, caracterizado por un prolongado periodo de latencia entre la exposición al compuesto cancerígeno y la aparición de la enfermedad. Las etapas que conducen a la enfermedad consisten en una serie de cambios celulares que reflejan modificaciones estructurales y funcionales del genoma. En la actualidad se distinguen tres etapas del desarrollo del cáncer: iniciación, promoción y progresión.

9.5.1. Iniciación

Consiste en la alteración inicial de la célula como resultado de la interacción con el agente químico. Desde el punto de vista molecular, la iniciación se caracteriza por lesiones genotóxicas que escapan a los mecanismos de reparación del ADN y quedan subsiguientemente fijadas durante la división celular. La iniciación es un fenómeno irreversible, de forma que las características genotípicas de la célula iniciada se mantienen en el tiempo. El fenómeno de iniciación, por tanto, es el proceso original de formación de células preneoplásicas, que quedan en un estado de latencia, en condiciones de conducir al desarrollo de las lesiones cancerosas propiamente dichas solo sí, a continuación, reciben los estímulos apropiados para su expansión clónica. Desde el punto de vista morfológico, las células iniciadas no presentan diferencia alguna respecto a las células normales.

9.5.2. Promoción

La segunda etapa en el desarrollo del cáncer consiste en la proliferación de las células iniciadas, estimuladas por la acción de agentes químicos denominados promotores. Numerosos compuestos, tanto xenobióticos como de carácter endógeno, poseen actividad promotora. A diferencia del mecanismo de acción de los agentes iniciadores, ni los promotores ni sus metabolitos reaccionan con el ADN. Otra diferencia fundamental entre el modo de acción de los agentes iniciadores y los promotores es la reversibilidad

de la promoción. Todos los estudios experimentales realizados muestran que, al suspender la exposición al promotor, se produce un descenso en el tamaño de la lesión. La reversibilidad de la acción de los promotores parece explicarse por la mayor actividad apoptótica de las células en ausencia de dichos agentes. La propia actividad promotora parece deberse, al menos en parte, a la inhibición de la apoptosis de las células preneoplásicas efecto que se observa en numerosos promotores, tanto exógenos como endógenos. La potencia relativa de distintos agentes promotores depende de la velocidad de proliferación de las células preneoplásicas sobre las que ejercen su actividad. Un promotor es tanto mas potente cuanto mayor es la velocidad de proliferación de las células preneoplásicas sobre las que actúa.

9.5.3. Progresión

Es la transición de las células iniciadas, amplificadas durante la etapa de proliferación celular de la promoción, a células malignas caracterizadas por una elevada velocidad de crecimiento, invasividad, metástasis, respuesta hormonal alterada y decreciente grado de diferenciación. Otras características de las células malignas que pueden aparecer en la fase de progresión son la expresión de genes fetales y la producción ectópica de hormonas. La aparición y afianzamiento de estas características se ha asociado a la creciente inestabilidad cariotípica de las células a medida que avanza su proceso de proliferación. La progresión, como la iniciación es un proceso irreversible, que va ganando en autonomía a medida que se desarrolla, de forma que las células que lo experimentan tienden a ser menos sensibles a las influencias ambientales. Los agentes progresores en sentido estricto serian aquellos capaces de causar la transición celular entre las etapas de promoción y progresión. Los mecanismos implicados en la actividad progresora incluyen la alteración de la integridad de los telómeros, la amplificación o transposición de genes, la inhibición de la reparación del ADN, la hipometilación y la recombinación del ADN.

9.6. Clasificación de los compuestos cancerígenos.

Existen distintos procedimientos para la clasificación de los compuestos químicos en función de su capacidad para producir cáncer en seres humanos, basados en el uso

conjunto de datos epidemiológicos y ensayos en animales.

Evidencia suficiente.- en estudios realizados sobre personas, se considera que existe evidencia suficiente de efectos cancerígenos cuando se ha establecido la existencia de una relación causal entre la exposición al agente y la aparición del cáncer en el hombre, esto es, cuando se ha observado una relación positiva entre la exposición y el cáncer, en estudios en los que se puede descartarse con un nivel razonable de confianza el azar, el sesgo o los factores de confusión.

Evidencia limitada.- los estudios realizados en personas indican una asociación positiva entre la exposición al agente y el cáncer, para la cual se puede formular una interpretación causal creíble, pero no se pueden descartar otras alternativas, como el azar, el sesgo o los factores de confusión.

Evidencia inadecuada.- en estudios realizados en personas. Se produce cuando los estudios disponibles presentan una calidad, consistencia o significación estadística insuficiente para permitir alcanzar conclusiones sobre la presencia o ausencia de asociación causal entre la exposición y cáncer, o cuando no existen datos sobre cáncer en personas para el agente causal estudiado.

Evidencia indicativa de ausencia de actividad cancerígena.- se entiende cuando existen varios estudios adecuados, que comprenden el rango completo de niveles de exposición esperable para seres humanos, consistentes entre sí, pero que no muestran asociación positiva alguna entre exposición al agente y cáncer de ningún tipo en personas. La conclusión de ausencia de actividad cancerígena para un determinado agente deber necesariamente limitarse a los tipos de cáncer, niveles de exposición y duración de la observación correspondiente a los estudios realizados.

9.7. Estilo de vida y cáncer

Además de la exposición a agentes cancerígenos en el puesto de trabajo, se han identificado una serie de factores de riesgo relacionados con el estilo de vida. Estos

factores de riesgos parecen estar vinculados a más del 70% de los casos de cáncer, mientras que se cree que la exposición ocupacional tiene una contribución mucho más modesta, del orden del 4% en las sociedades occidentales.

9.7.1. Alimentación

Dentro del primer grupo de factores, referentes a la alimentación, se encuentra el consumo de bebidas alcohólicas, la presencia de contaminantes en los alimentos y el contenido calórico de la dieta. Numerosos estudios epidemiológicos indican que el consumo calórico excesivo y el sobrepeso resultante se encuentran asociados a una mayor incidencia de cáncer en las personas.

9.7.2. Reproducción

La edad avanzada en el primer parto y la falta de descendencia son factores de riesgo de varios tipos de cáncer en las mujeres. De esta forma, al aumentar la edad de la madre en el primer parto se observa un aumento en el riesgo de padecer cáncer de mama. La causa de esta elevación en la incidencia de cáncer parece ser la producción endógena de hormonas que poseen un efecto promotor.

9.7.3. Otros hábitos: tabaco y exposición solar

El consumo de tabaco en sus distintas formas constituye una de las principales causas de aparición de cáncer. Otros estudios han demostrado el efecto cancerígeno del humo del tabaco en los fumadores pasivos, lo que ha ido conduciendo a la adopción creciente de medidas para prohibir fumar en lugares públicos, como centros de trabajo o transporte público. La exposición a la radiación solar es responsable del desarrollo del cáncer de piel en las personas. El cáncer de piel es la lesión neoplásica más frecuente en el ser humano. Del total de cáncer diagnosticado por año, algo menos de un tercio son cáncer de piel, cuya causa principal es la exposición a la radiación solar. La relación entre exposición a la radiación solar y el cáncer se ha demostrado en diversos estudios epidemiológicos.

9.8. Compuestos Orgánicos Volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) incluyen diversas clases de compuestos químicos, con distinto grado de volatilidad y liposolubilidad, utilizados en grandes cantidades en la industria, en el transporte y el ámbito doméstico. Entre sus propiedades generales se encuentran, además de la volatilidad, su carácter iónico y su reducido peso molecular, por lo que son buenos candidatos para la absorción por todas las vías de interés medioambiental, por ingestión, inhalación y cutánea. Los compuestos orgánicos volátiles incluyen numerosos disolventes, tanto halógenados como no halógenados, utilizados en múltiples aplicaciones: agentes desengrasantes, pinturas, barnices, lacas, tintas, aerosoles, síntesis química y adhesivos. Otra aplicación importantísima de los compuestos orgánicos volátiles es la de combustibles y sus aditivos. Algunos COVs como los subproductos de la cloración del agua de abastecimiento, se ingieren en pequeñas dosis por toda la población. La exposición a COVs es, por tanto, prácticamente universal en las sociedades desarrolladas, y alcanza sus niveles más elevados en medios ocupacionales.

Los COVs son también protagonistas de numerosos casos de contaminación ambiental de origen industrial en los que se hace necesaria la restauración y limpieza de terrenos y aguas subterráneas.

9.9. Disolventes clorados

9.9.1. Tetracloruro de carbono

Se utiliza extensamente como disolvente, desengrasante, fumigante y antihelmíntico, así como en síntesis química, hasta que comenzaron a hacerse evidentes sus efectos tóxicos, manifestados principalmente en lesiones hepáticas y renales, además de sus efectos cancerígenos. Este compuesto ataca la capa de ozono, por lo que su uso en Europa a partir de 1997 se prohibió en virtud del Protocolo de Montreal. A pesar de ello, el tetracloruro de carbono continúa siendo un contaminante atmosférico ubicuo y siguen encontrándose casos de contaminación de terrenos y aguas subterráneas en los que este compuesto es uno de los principales contaminantes. El tetracloruro

de carbono, como otros disolventes clorados, tiene una densidad superior a la unidad. En consecuencia, si esta presente como contaminante en el subsuelo continua su descenso en el acuífero al alcanzar el nivel freático, ya que su densidad es superior a la del agua, impregnando así los suelos que atraviesa hasta acumularse en el material impermeable del nivel inferior del acuífero. Este comportamiento dificulta y encarece considerablemente las tareas de descontaminación. El principal proceso responsable de la distribución del tetracloruro de carbono en el medio ambiente es la volatilización. En el medio ambiente atmosférico, aguas y suelos superficiales, el tetracloruro de carbono tiende a volatilizarse íntegramente dada su elevada presión de vapor (115 mm Hg a 25 °C). Su tiempo de vida media en ríos y lagos se ha estimado en 1,3 horas y 5 días, respectivamente, siendo la volatilización el único fenómeno considerado en el cálculo de su tasa de desaparición de estas masas de agua.

9.9.2. Tricloroetileno

El 1,2 - tricloroetileno (TCE) es un agente desengrasante muy utilizado en la industria de transformadores metálicos, en las operaciones de limpieza y tratamiento de superficies previas a la pintura o recubrimiento electrolítico de piezas metálicas. Como el tetracloruro de carbono, el TCE posee una densidad superior a la unidad, es muy poco vistoso y no tiende a adsorberse en la fracción sólida del terreno, por lo que presenta una elevada movilidad en suelos, incluso pavimentados, que atraviesa con facilidad por grietas y fisuras hasta alcanzar el terreno natural. La biodegradación del TCE en el medio ambiente es lenta, especialmente en medios anaerobios como los encontrados habitualmente en sedimentos y aguas subterráneas, con tiempos de vida media calculados en acuíferos en el intervalo 25 días a 6 años. El tricloroetileno se absorbe rápida y eficazmente por todas las vías de exposición de interés medioambiental, especialmente por ingestión e inhalación. Como el tetracloruro de carbono, su absorción cutánea solo es efectiva cuando se produce contacto directo con el producto líquido.

9.9.3. Tetracloroetileno

El tetracloroetileno o percloroetileno (PERC) se utiliza como disolvente en tintorerías, para la limpieza en seco de prendas de vestir, ropa de cama, alfombras y tapicerías. El PERC es un contaminante relativamente común de suelos, acuíferos y aguas superficiales, que comparten con los disolventes clorados expuestos anteriormente las propiedades de elevada densidad y baja viscosidad. Posee una volatilidad alta (presión de vapor a 25 °C, 18,5 mmHg), siendo la volatilización el proceso más importante en la distribución medioambiental de este compuesto. Se volatiliza fácilmente a partir de suelos y masas de agua, con tiempos de vida media de volatilización del orden de 2-5 horas en suelos, 1 hora en ríos y 5 días en lagos. La biodegradación en el medio ambiente se produce lentamente, con un tiempo de vida media de la degradación aeróbica de 180 días, y de 98 días para la degradación anaeróbica. La hidrólisis no constituye una vía de transformación de importancia medioambiental (tiempo de vida media, 270 días).

9.9.4. Cloruro de metileno

El cloruro de metileno o diclorometano se utiliza en aplicaciones industriales y domésticas, como disolventes, desengrasante, propelente de aerosoles y en aplicaciones agrícolas y alimentarias, como la extracción de cafeína en la preparación de café descafeinado y como fumigante de cereales. También se forma durante la cloración del agua de abastecimiento. Es un contaminante ubicuo, encontrado en forma habitual en estudios de contaminación de suelos, aguas subterráneas y aguas superficiales. La volatilización, como el resto de los disolventes clorados, es el principal mecanismo de distribución en el medio ambiente. La biodegradación en el medio ambiente es lenta, con un tiempo de vida media de 11- 108 días, dependiendo de la masa bacteriana y de la concentración de nutrientes, en ensayos realizados en medio anaerobio. El principal metabolito del diclorometano es el monóxido de carbono, que se excreta por exhalación de los pulmones.

9.9.5. Cloroformo

El cloroformo forma parte de los trihalometanos, cuya principal aplicación en la actualidad es la de agentes refrigerantes. Algunos trihalometanos, como el propio cloroformo, se forman en el curso de la cloración del agua de abastecimiento. Esta vía de exposición a concentraciones muy reducidas, del orden de 10- 70 ppb, es prácticamente universal en aquellas localidades donde la cloración es el procedimiento de desinfección del agua potable. El cloroformo fue uno de los primeros agentes anestésicos utilizados en intervenciones quirúrgicas, aunque este uso desapareció totalmente hace años dados los efectos tóxicos de este compuesto sobre el hígado y el riñón de las personas expuestas. La volatilización es también el principal mecanismo de distribución en el medio ambiente de este disolvente clorado. El cloroformo es muy volátil (presión de vapor a 25 °C, 197 mmHg) y se evapora fácilmente desde la superficie de suelos y aguas. El tiempo de vida media por volatilización desde ríos y lagos se ha calculado en 1,3 horas y 4,4 días, respectivamente. El cloroformo se absorbe eficazmente por las tres vías de interés medioambientales, ingestión, inhalación y cutánea. Esta última contribuye eficazmente a la absorción de cloroformo en el medio doméstico. La eliminación de cloroformo tiene lugar en forma de dióxido de carbono, su principal producto metabólico, fundamental por exhalación.

9.10. Hidrocarburos aromáticos

9.10.1. Benceno

El benceno es un componente minoritario (1-2 %) de la gasolina de automoción. Desempeña un papel importante en la gasolina sin plomo por sus propiedades antidetonantes. En la actualidad, su principal aplicación es la industria de síntesis química, aunque durante muchos años se ha utilizado como disolvente de uso general. Las principales fuentes de exposición medioambiental al benceno son las emisiones a la atmósfera de vapor de gasolina y de los humos de motores de explosión, así como el consumo de tabaco. El benceno es un compuesto muy volátil (presión de vapor a 25 °C, 94,8 mmHg), por lo que la volatilización es el proceso más importante en su distribución medioambiental. Se evapora fácilmente desde la superficie de suelos y aguas.

El tiempo de vida media por volatilización estimado en ríos y lagos es de 1 hora y 3,5 días, respectivamente. Es soluble en agua, por lo que el benceno en fase vapor presente en la atmósfera se ve arrastrado fácilmente por la lluvia (solubilidad, 1.790 mg/L a 25 °C).

9.10.2. Tolueno

Es un componente de la gasolina de automoción, de la que representa un 5-7%. Se utiliza extensamente como disolvente en pinturas, lacas, colas, como agente de limpieza y en la industria química, como intermedio de la fabricación de numerosos compuestos orgánicos, como el ácido benzoico, benzaldehído, benceno y uretano, así como explosivos y tintas. También se han detectado emisiones de tolueno de fuentes naturales, como volcanes e incendios forestales. El tolueno es un contaminante ubicuo de suelos, aguas superficiales y subterráneas. Es un compuesto volátil (presión de vapor a 25 °C, 28,4 mmHg) por lo que su evaporación es el principal mecanismo de distribución en el medio ambiente. Se evapora fácilmente desde la superficie de suelos y aguas. El tiempo de vida media de su volatilización desde ríos hasta lagos se ha estimado en 1 hora y 4 días, respectivamente.

9.10.3. Xilenos

Los xilenos o dimetilbencenos, se utilizan en grandes en múltiples aplicaciones, entre las que destaca su uso como disolvente y como componente de las gasolinas y combustibles de aviación, formando parte de la fracción denominada BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos). Otras importantes aplicaciones son la industria de la goma y el caucho, y cada uno de los isómeros por separado constituye la base de obtención de numerosos compuestos orgánicos, como los ácidos ftálico, isoftálico y terftálico, así como el dimetilterftalato, todos ellos utilizados en la obtención de plastificantes y componentes de fibra y película de poliéster. La distribución medioambiental de los xilenos está condicionada fundamentalmente por la volatilización (presión de vapor a 25 °C, 7,99 mmHg). Los xilenos son básicamente insolubles en agua. Se volatilizan con facilidad desde la superficie de suelos y agua. Los tiempos de vida media para la volatilización desde ríos y lagos son respectivamente, de 3 y 99 horas. El

metabolismo de los xilenos es rápido, estos compuestos no tienden a acumularse en el organismo humano.

9.10.4. Etilbenceno

Se utiliza fundamentalmente como base para la síntesis de estireno y como componente de la gasolina (fracción BTEX) y el combustible de aviación. Es también un contaminante ubicuo de suelos y aguas subterráneas.

9.11. Disulfuro de Carbono

El Disulfuro de Carbono en estado puro es un líquido incoloro o ligeramente amarillento, casi sin olor o con olor agradable similar al del Cloroformo. El Disulfuro de Carbono con impurezas, que usualmente se emplea en una gran variedad de procesos industriales, es un líquido amarillento de olor desagradable similar al de la putrefacción de material orgánico vegetal. El Disulfuro de Carbono se evapora a temperatura ambiente, y el vapor es, en una proporción mayor al doble, más pesado que el aire. Explota con facilidad al contacto con el aire y además se incendia fácilmente. En la naturaleza, se encuentran pequeñas cantidades de Disulfuro de Carbono provenientes de gases liberados a la superficie terrestre, por ejemplo, en erupciones volcánicas o sobre pantanos. Comercialmente, se encuentra como una mezcla azeotrópica con agua que contiene 97.2 % de Disulfuro.

9.11.1. Propiedades Químicas

El Disulfuro de Carbono reacciona con sulfuros, alcoholes, Amoníaco, Aminas y Cloro para producir importantes derivados y productos intermedios industriales. También reacciona lentamente con álcalis acuosos para producir tritioarbonato y carbonato. Los tritioarbonatos también se forman a partir de sulfuros metálicos. Reacciona con álcalis alcohólicos para producir xantatos (sales de ditiocarbonatos). Esta reacción es la base para el proceso en el cual la celulosa se convierte en xantato y se regenerada como fibras y películas. Reacciona con Amoníaco, y dependiendo de la concentración del Amoníaco y de la temperatura, forma ditiocarbamato de amonio, tritioarbonato de amonio y tiocianato de amonio. Con agua reacciona rápidamente en presencia de

alúmina y óxidos catalizadores sobre los 150 °C para producir dióxido de Carbono y sulfuro de Hidrógeno.



9.11.2. Incompatibilidades

El Disulfuro de Carbono es altamente inflamable; reacciona vigorosamente con agentes oxidantes y puede generar calor, posiblemente ignición o inclusive explotar. Cuando se calienta hasta descomposición, libera gases tóxicos de óxidos de Azufre. Puede generar cargas electrostáticas como resultado del flujo, agitación, etc. La sustancia se puede inflamar espontáneamente al contacto con superficies calientes. Ataca algunos tipos de plástico, caucho y Revestimientos. En general esta sustancia es incompatible con aire, óxidos, halógenos o metales oxidantes; al ser expuesto al calor o llamas cercanas reacciona violentamente con aluminio, Cloro, compuestos azo, hipocloritos, etilAmina diAmina, etileno, flúor, compuestos azo metálicos de litio, Potasio, cesio, rubidio y sodio, óxidos de nitrógeno, Potasio, Zinc y Acido Sulfúrico mas permanganato.

9.11.3. Producción

El Disulfuro de Carbono se produce comercialmente mediante la reacción de Azufre y Carbón o metano. Se ha utilizado etano, Propano y Propeno con un alcance limitado. El proceso con metano ha ido reemplazando el anterior proceso usando Carbón desde que fue introducido por primera vez a principios de los años cincuenta. Este último ya no es de gran importancia en la manufactura de Disulfuro de Carbono en Estados Unidos, Europa y Japón. En lugares en los que el metano o gas natural no se encuentran disponible, o cuando se trata de una planta pequeña, el proceso con Carbón todavía supe los requerimientos locales.

9.11.4. Producción a Partir de Carbón y Azufre

El proceso básico de producción de Disulfuro de Carbono a partir de Carbón y Azufre ha cambiado desde su primera implementación en la segunda mitad del siglo

XIX. Aún se usan las cámaras de calentamiento externo, pero el diseño del equipo se ha perfeccionado por ejemplo en cuanto al uso de mejores materiales de construcción. Actualmente, en las plantas de este tipo, el Azufre fundido se vaporiza y sobrecalienta antes o después de su entrada a la cámara de calentamiento. La reacción entre el vapor de Azufre sobrecalentado y un lecho estacionario de Carbón a una temperatura de 800 °C a 900 °C toma lugar dentro de la cámara a una presión ligeramente mayor a la atmosférica. El producto gaseoso, que está compuesto de Disulfuro de Carbono, cierta cantidad de Azufre, sulfuro de Hidrógeno, sulfuro de carbonilo e inertes, pasa a través de un condensador y un absorbedor con aceite en el cual se recupera el Disulfuro de Carbono crudo; el producto puro se obtiene después de un tratamiento en columnas de destilación. El gas de residuo, compuesto principalmente de Sulfuro de Hidrógeno, sulfuro de Carbonilo e inertes, se incinera con una solución cáustica o se recircula a una planta recuperadora de Azufre. La calidad del Carbón es un factor extremadamente determinante, ya que si el material posee una reactividad menor, será necesaria la operación a una temperatura mayor para garantizar la conversión; es por eso que se prefiere el uso de Carbón derivado de madera dura. El Carbón normalmente se precalienta hasta los 500 °C para eliminar los volátiles que pueden facilitar la formación de subproductos no deseados.

9.11.5. Producción a Partir de Metano y Azufre

Este proceso se derivó de la creciente necesidad de Disulfuro de Carbono en los años cuarenta y de las limitaciones presentadas por el proceso anterior. Se precalienta el gas natural purificado, que contiene un 95 % de metano y pequeñas concentraciones de Propano e hidrocarburos pesados, hasta 250 °C en la sección convectiva del horno de reacción. Este es un horno de pirolisis típico de la industria petroquímica, con secciones de radiación y convección. El gas metano caliente se mezcla con el Azufre líquido y se introduce en el espiral horizontal de calentamiento ubicado en la sección de radiación. Allí, se vaporiza el Azufre líquido y se eleva la temperatura de la mezcla hasta 550-650 °C. La presión de operación es de 400-700 kPa. Alternativamente, es posible introducir el metano y el Azufre separadamente en diferentes puntos del espiral. Se agrega un ligero exceso de Azufre (5 %) para asegurar la conversión del

metano y para minimizar la formación de alquitrán. La mayoría de los hidrocarburos se convierten antes que el gas abandone el último reactor. Al salir del horno, el gas pasa a través de un condensador de Azufre, donde se separa gran parte del exceso de Azufre. Posteriormente, el gas refrigerado pasa a través de un depurador de Azufre y luego al depurador de Disulfuro de Carbono, donde se remueve el Azufre restante. El gas relativamente libre de Azufre entra entonces a condensadores de agua para separación de la mayor parte de Disulfuro de Carbono. El Disulfuro de Carbono restante se remueve mediante absorción con aceite. El gas de Sulfuro de Hidrógeno de la salida del absorbedor contiene 1-2% de metano y menos de 1000 ppm de Disulfuro de Carbono. Este gas se recircula a una planta de recuperación de Azufre. El Disulfuro de Carbono de los condensadores se envía a una columna estabilizadora para remover las impurezas de bajo punto de ebullición. Los fondos provenientes de esta columna, se procesan posteriormente en una columna de purificación, donde se separan los contaminantes de alto punto de ebullición. Finalmente, se lava con agua e hidróxido de sodio, y el producto terminado se bombea a tanques de almacenamiento. Otros Procesos El uso de diferentes materias primas para la producción de Disulfuro de Carbono es un tema de gran interés. Materiales sin refinar incluyendo metano y Sulfuro de Hidrógeno; coque y Carbón con dióxido de Azufre y Sulfuro de Hidrógeno; hidrocarburos líquidos con Azufre, hidrocarburos con Azufre y dióxido de Azufre; hidrocarburos clorados con Azufre; monóxido de Carbono y Azufre. La mayoría de estas alternativas son poco atractivas debido a su bajo rendimiento, la formación de subproductos no deseados o dificultades para el procesamiento que resulta en la formación de alquitrán y polímeros.

9.12. Aplicaciones y usos

La elaboración de fibras de rayón es el uso industrial más importante del Disulfuro de Carbono. También se usa, hasta cierto punto, como solvente en diversos procesos industriales incluyendo la refinación de parafinas y petróleo, y más recientemente en la producción de agentes de flotación y herbicidas. Sin embargo, el riesgo de exposición a altas concentraciones de Disulfuro de Carbono durante estos procesos es pequeño comparado con el de la industria del rayón. Estas fibras se usan en la producción de filamentos de hilo textil, fibras estables de rayón y películas de celofán. El Disulfuro

de Carbono ha sido un químico industrial importante desde los años ochentas debido a sus muchas propiedades útiles, incluyendo su capacidad de solubilizar grasas, cauchos, Fósforo, Azufre y otros elementos. Las propiedades solventes del Disulfuro de Carbono lo hacen indispensable en la preparación de grasas, lacas y alcanfor, en la industria refinadora de petróleo y en parafinas. Además, lo han hecho altamente apropiado para una gran variedad de aplicaciones industriales incluyendo: vulcanización y manufactura de cauchos y accesorios de caucho; producción de resinas, xantatos, tio-cianatos, adhesivos para madera y agentes de flotación; inhibidor en la polimerización de cloruro de vinilo; en la conversión y procesamiento de hidrocarburos; purificación de petróleo; brillo de metales preciosos en galvanoplastia; como un agente para incrementar la resistencia a la corrosión y el desgaste de metales; removedor de óxido de metales y para la remoción y recuperación de metales y otros elementos de aguas de desecho y otros medios. También se ha usado industrialmente como un medio para promover la sulfatación en la síntesis de elementos de las tierras raras usados en los semiconductores, como un regenerador de catalizadores de Sulfuros metálicos de la serie de transición, y como solvente para la remoción de impresiones en plásticos de reciclaje. Otra aplicación industrial de relativa importancia la constituye el uso como materia prima para la producción de tetracloruro de Carbono. Sin embargo, la mayoría de productores industriales de tetracloruro de Carbono han sustituido al Disulfuro de Carbono por metanol. En la industria de alimentos, el Disulfuro de Carbono se ha usado para proteger las frutas frescas de insectos y hongos durante su transporte en barcos, para adhesivos de empaques de alimentos y en la extracción de solventes de inhibidores de crecimiento. En la agricultura, el Disulfuro de Carbono ha sido utilizado a nivel mundial como fumigante para el control de insectos en bodegas de granos, normalmente se mezcla con tetracloruro de Carbono para reducir el riesgo de incendio. También se usa para remover infestaciones de larvas de moscas en el estómago de los caballos y de ectoparásitos de los cerdos, aunque esta aplicación se ha reducido.

9.13. Efectos sobre la salud del disulfuro de carbono

Los efectos del Disulfuro de Carbono en la salud humana y el ambiente dependen de la cantidad presente de esta sustancia y de la frecuencia y el tiempo de exposi-

ción. Los efectos también dependen de la salud de la persona o de las condiciones del ambiente cuando ocurre la exposición. Inhalar o consumir Disulfuro de Carbono por períodos cortos de tiempo afecta el sistema nervioso; los efectos van desde mareo y dolor de cabeza, visión borrosa y agitación hasta convulsiones, coma y la muerte. El vapor del Disulfuro de Carbono irrita la nariz y la garganta. El contacto directo del Disulfuro líquido con la piel causa quemaduras. El Disulfuro de Carbono puede ocasionar daños severos en los ojos. Estos efectos no ocurren con los niveles normales de Disulfuro de Carbono que se encuentran en el ambiente. El Disulfuro de Carbono puede causar también daño al sistema cardiovascular, resultando en un incremento de la presión arterial y enfermedad coronaria. Existen estudios que demuestran que el personal que es expuesto permanentemente a Disulfuro de Carbono ha desarrollado insuficiencias gastrointestinales y del sistema inmunológico. A niveles muy altos, el Disulfuro de Carbono puede ser mortal debido a los efectos causados sobre el sistema nervioso. Algunos trabajadores que han inhalado altos niveles de Disulfuro de Carbono durante las horas de trabajo han manifestado dolor de cabeza, cansancio y problemas para dormir. Algunos trabajadores que han inhalado bajos niveles de Disulfuro de Carbono, han presentado ligeros cambios de humor. Estudios en humanos han demostrado que el Disulfuro de Carbono se absorbe rápidamente por los pulmones (80% de retención en los primeros 15 min.). Se demostró absorción de soluciones acuosas de Disulfuro de Carbono a través de la piel. El Disulfuro de Carbono por sí mismo no representa peligro a los niveles encontrados en el ambiente. Puede contribuir a la formación de niebla tóxica de carácter fotoquímico al reaccionar con otras sustancias orgánicas volátiles en el aire. Las personas que con mayor frecuencia están expuestas a Disulfuro de Carbono son los trabajadores de plantas que lo usan en sus procesos de manufactura. El personal se puede exponer al respirar aire, beber agua o consumir comida con contenidos de Disulfuro de Carbono. También se puede exponer mediante el contacto con la piel con tierra, agua u otras sustancias que contengan Disulfuro de Carbono. Las únicas rutas de exposición significativas son por inhalación y contacto con la piel. La única forma por la que el Disulfuro de Carbono pueda entrar al organismo humano por ingestión, es de forma accidental o completamente intencional (suicidio).

9.13.1. Inhalación

La inhalación representa la principal ruta de absorción del Disulfuro de Carbono, que es proporcional a la concentración del Disulfuro de Carbono en el aire inhalado. El organismo humano alcanza un equilibrio entre la cantidad de Disulfuro de Carbono inhalado y el exhalado entre los primeros 60 minutos de exposición. El porcentaje retenido en el equilibrio es de aproximadamente 40-50% de la cantidad de Disulfuro de Carbono presente en el aire. Una exposición a niveles altos puede ser fatal. Se puede presentar irritación local y faringitis además de causar efectos adversos en el sistema nervioso central. Los síntomas en general son mareo, dolor de cabeza, náuseas, dificultad respiratoria, vómito, debilidad, irritabilidad y alucinaciones. Se han reportado leves síntomas con dosis de 320-390 ppm por varias horas. Síntomas claros se han manifestado con dosis de 420-510 ppm por 30 min. Los síntomas se tornan serios después de una exposición de 1150 ppm por 30 minutos; es peligroso para la salud después de concentraciones entre 3210-3850 ppm; y es fatal en 30 minutos a concentraciones mayores a 4815 ppm.

9.13.2. Contacto piel/ojos

Ya que es un solvente de materia orgánica, se puede esperar que el Disulfuro de Carbono pase a través de la piel. La absorción que se presenta entonces es relativamente alta. Los trabajadores expuestos a soluciones y vapor de Disulfuro de Carbono absorberán cierta cantidad a través de la piel. Esto debe tenerse en cuenta a la hora de la evaluación de la exposición total. Al absorber Disulfuro de Carbono a través de la piel, se presentan síntomas similares a los de la inhalación, además de irritación, resecaimiento y enrojecimiento de la piel. El contacto directo con Disulfuro de Carbono líquido puede provocar quemaduras en la piel o en los ojos. El contacto con la piel puede producir dolor y enrojecimiento, el contacto prolongado produce quemaduras de alguna gravedad. El contacto con los ojos causa quemaduras severas en la córnea, en etapas iniciales se manifiesta enrojecimiento y ardor.

9.14. Ingestión

Esta es una de las formas menos comunes de contacto con el Disulfuro de Carbono. Se puede dar en incidentes accidentales o en casos de intento de suicidio. Debido a que el Disulfuro de Carbono no está presente en el medio ambiente en concentraciones elevadas, este tipo de exposición no posee relevancia en los efectos de la sustancia sobre la vida en plantas y animales. En caso de que el Disulfuro de Carbono sea ingerido, los síntomas son los mismos presentados por inhalación, pero aún más severos, denotando de esta forma la intensidad de la absorción en el organismo. La ingestión oral de 15 mL de Disulfuro de Carbono puede ser fatal para un adulto.

9.15. Efectos crónicos

Una exposición prolongada a Disulfuro de Carbono por inhalación puede tener efectos adversos en el sistema nervioso y cardiovascular. La exposición crónica al Disulfuro de Carbono ha dado como resultados primarios, problemas neurológicos y cardiovasculares. También se han reportado insuficiencias gastrointestinales e inmunológicas; se han reportado efectos cardiovasculares que incluyen incrementos en la presión arterial, cambios en el ecocardiograma (ECG), incremento en los triglicéridos del plasma, disminución de la densidad de lipoproteínas, incremento de enfermedades coronarias, angina y por lo tanto, mortalidad. Estos efectos se incrementan debido a un gran número de factores de riesgo, como fumar, hábitos de alimentación, diabetes e inactividad física. Entonces, la combinación de dos o más factores de riesgo incrementa enormemente la incidencia de enfermedades coronarias. Otra limitación reportada a partir de estudios realizados es la exposición a combinaciones de Disulfuro de Carbono con otras sustancias químicas manipuladas en la industria del rayón textil, como el Sulfuro de Hidrógeno.

9.16. Efectos sistemáticos

9.16.1. Sistema Respiratorio

El Disulfuro de Carbono es muy irritante, pero no se han realizado muchos estudios acerca de sus efectos en el sistema respiratorio. Se ha encontrado que como consecuen-

cia de la exposición a Disulfuro de Carbono se desarrolla tos crónica, pero es necesario tener en cuenta los efectos irritantes de otras sustancias presentes en cualquier planta de fibras de rayón (Acido Sulfúrico, Sulfuro de Hidrógeno) o alguna otra en donde se emplee con importancia.

9.16.2. Cardiovasculares

Existe evidencia de cambios vasculares causados por exposición durante períodos largos a Disulfuro de Carbono. Los cambios vasculares debidos al Disulfuro de Carbono son similares a los producidos por la arteroesclerosis causada por la edad.

9.16.3. Gastrointestinales

Los síntomas gastrointestinales son muy comunes en los trabajadores y pacientes expuestos a altos niveles de Disulfuro de Carbono. Se ha encontrado la prevalencia de desórdenes gastrointestinales y disfunción en el hígado en trabajadores expuestos a niveles bajos de Disulfuro de Carbono.

9.16.4. Hematológicos

Se ha encontrado un decremento moderado en la concentración de hemoglobina y en el recuento de eritrocitos con una leve exposición a Disulfuro de Carbono. No se puede atribuir estos resultados únicamente al Disulfuro de Carbono debido a las condiciones del análisis, además no se han encontrado cambios hematológicos significativos en trabajadores expuestos a altos niveles. No se ha confirmado que el Disulfuro de Carbono cause anemia.

9.16.5. Efectos Musculares

No se encontraron estudios referidos a los efectos musculares de la exposición, ingestión o contacto con Disulfuro de Carbono.

9.16.6. Hepáticos

En estudios realizados se han encontrado perturbaciones funcionales en el hígado y degeneración de células del hígado en trabajadores expuestos a niveles extremada-

mente altos (1400-2200 mg/m³).

9.16.7. Renales

Pacientes expuestos a Disulfuro de Carbono han presentado lesiones arterioscleróticas en los riñones. Estos síntomas solo se han encontrado como consecuencia de una exposición a niveles muy altos y prolongados.

9.16.8. Neurológicos

Los síntomas agudos que se presentan en el sistema nervioso central después de la inhalación de Disulfuro de Carbono están asociados con mareo, fatiga, dolor de cabeza, cambios de humor, letargo, visión borrosa, agitación, delirio, alucinaciones, convulsiones y coma.

9.16.9. Otro

Se ha encontrado que una exposición a Disulfuro de Carbono genera ciertos problemas de recepción en el oído. También se detectó un decrecimiento en la habilidad de distinguir sonidos entre 1.5-3.0 dB. Se le ha atribuido la pérdida de sensibilidad a altas frecuencias.

9.17. Ecotoxicidad

Esta es una sustancia tóxica para la vida acuática pero poco persistente en el medio ambiente.

Las plantas y los animales probablemente no almacenan el Disulfuro de Carbono dentro de sus sistemas metabólicos y por eso no se almacena en las cadenas alimenticias.

Toxicidad Para Peces

Alburnus CL50 96 horas: 65.000 $\mu\text{g}/\text{l}$

Toxicidad en Plantas Acuáticas

Chlorella Pyrenoidosa EC50 96 semanas: 21.000 $\mu\text{g}/\text{l}$

Toxicidad en Invertebrados Acuáticos

Daphnia Magna CL50 48 semanas: 2.100 $\mu\text{g}/\text{l}$

9.18. Remoción de xantatos con carbón activado

El carbón activado es un excelente material adsorbente, que también tiene otros usos. Los más recurrentes son purificación de agua y en corrientes de aguas residuales para eliminar compuestos orgánicos, cloro y algunos metales pesados. Durante siglos se ha sabido que el agua guardada en barriles quemados conservaba por más tiempo su buen sabor, pero no fue sino hasta el siglo XX que se desarrolló el verdadero carbón activado para utilizarse en máscaras antiguas en la Primera Guerra Mundial y para decoloración del azúcar. Ambas aplicaciones continúan en la actualidad. En los años 60, varias plantas de tratamiento de aguas empezaron a utilizar carbón activado en polvo (PAC) o carbón activado granular (GAC) para el tratamiento del sabor y del olor. Actualmente, el carbón activado se utiliza en cientos de aplicaciones diferentes, tanto para sistemas de vapor como para tratamiento de líquidos. El carbón activado se fabrica a partir de cualquier material carbónico como la madera, el carbón mineral, la cáscara de coco, etc., el cual es clasificado según el tamaño, carbonizado y activado para crear la enorme área de superficie y la estructura interna del poro que define al carbón activado. Son las altas temperaturas (1,800 - 2,000 o F = 982 - 1,093°C), la atmósfera especial del horno y la inyección de vapor del proceso de fabricación del carbón activado lo que “activa” y crea la porosidad, dejando mayormente una “esponja” de esqueleto de carbón. Los poros varían en tamaño desde “microporos” de <20 angstroms y “mesoporos” de 20 - 100 angstroms, hasta “macroporos” de >100 angstroms en un rango de hasta más de 100,000 angstroms. El área de superficie (AS) del carbón activado varía de 500 a 2,500 metros cuadrados por gramo (m^2/g), dependiendo de la materia prima y del proceso de activación. El grado típico de carbón para tratamiento de agua tiene un área de superficie de 900 a 1,100 m^2/g . La NSF International y la American Water Works Association (AWWA) han establecido estándares para el carbón activado y la American Society for Testing and Materials (ASTM) ha escrito métodos de prueba para permitirle a uno comparar la actividad (área de superficie o número de yodo), la densidad, el tamaño de malla, la humedad, la ceniza, la resistencia a la abrasión y

otros parámetros aplicables a las especificaciones del carbón. No hay un solo tipo de carbón activado que resulte ser el mejor para todas las aplicaciones. El de base madera es muy macroporoso y es excelente para remoción de color (moléculas grandes), pero usualmente se aplica PAC, ya que el carbón activado granular GAC base madera es demasiado suave para resistir en una operación de columna de GAC. De igual manera, el GAC de cáscara de coco es muy duro y resistente a la abrasión, pero dado que es muy microporoso tendría un desempeño pobre en una aplicación de decoloración. El carbón activado base carbón mineral tiene la distribución más amplia en tamaño del poro e incluye poros de todos tamaños, por lo que se le considera como el carbón “atrapa-todo”. Los carbones con valor agregado como los lavados al ácido, con pH ajustado, tamaño a la medida o impregnados especialmente (como los impregnados de plata para reducir el desarrollo biológico), también están disponibles para aplicaciones especiales.

9.18.1. Carbón Activado Granular

Para la mayoría de los sistemas de tratamiento de aguas/aguas residuales industriales, comerciales y muchas municipales, el GAC se utiliza en una operación de columna y la corriente del líquido se pasa a través de la cama de GAC en un flujo descendente o, en situaciones especiales, en el modo de flujo ascendente. El GAC típico es de 22 a 30 libras por pie cúbico (lbs/pe³), dependiendo de si fue fabricado a partir de carbón mineral o cáscara de coco, y su tamaño es de 8×30 o de 12×30 o de 12×40 US Malla (12×30 quiere decir que el 90% del GAC es más grande que una malla 30 y más pequeño que una malla 12; un 5% puede ser más grande que una malla 12 y un 5% más pequeño que una malla 30).

Se deben tomar en consideración varios factores al diseñar un sistema adsorbedor de GAC:

- Tipo y elementos por adsorber
- Naturaleza de lo adsorbido
- Capacidad de flujo
- Tiempo de contacto

- Profundidad de la cama de GAC
- Temperatura influente
- pH
- Efluente deseado
- Un solo adsorbedor o en serie
- Caída de presión
- Procedimiento de muestreo
- Requerimientos del pre-filtro
- Retrolavado
- Costos de operación

El carbón pudiese funcionar demasiado bien como un adsorbente y ser prohibitivo en cuanto al costo si se utiliza para hacer todo el trabajo pesado en un sistema de tratamiento. En muchos casos se utiliza la prefiltración y/o el tratamiento biológico/químico antes del sistema GAC, el cual actúa entonces como un filtro de pulido final económico. La construcción y el diseño del adsorbedor son muy importantes y puede evitar muchos dolores de cabeza durante la operación. Los adsorbedores deben ser seleccionados apropiadamente en cuanto al tamaño para la capacidad de flujo máximo, deben contener la cantidad correcta de GAC (para permitir un adecuado tiempo de contacto) y permitir espacio libre para el retrolavado si se requiere. Los sistemas de pulido del agua potable (como la reducción de cloro en una planta embotelladora de refrescos o de cerveza) pueden fluir de 6 a 10 galones por minuto por pie cuadrado (gpm/pie^2) y tener un tiempo de contacto total de 5 a 10 minutos, en tanto que los sistemas de aguas residuales tienen típicamente varios adsorbedores en serie y dan de 2 a 4 gpm/pie^2 y un tiempo de contacto de 10-30 minutos por adsorbedor. El sistema de distribución del flujo de alimentación y el sistema de recolección del flujo efluente son de importancia crítica para una óptima operación. Los materiales de construcción, el tipo y calidad de la válvula, y/o el recubrimiento o revestimiento del tanque determinan la durabilidad y

la vida de servicio del adsorbedor. Los sistemas adsorbedores típicos para aguas/aguas residuales son operados en serie con dos o tres tanques y se toman muestras del flujo de alimentación, del sistema intermedio y del efluente. Cuando el nivel efluente del primer adsorbedor alcanza la misma concentración que el flujo de agua alimentado, el carbón se ha desgastado y es intercambiado por nuevo GAC y el tanque se pone al final de la serie, quedando ahora el segundo tanque como primero. De este modo cada adsorbedor GAC está completamente saturado y funciona al máximo de su potencial. El carbón desgastado puede ser utilizado para relleno de tierras o reactivado fuera del sitio para reuso directo o puede ser utilizado en otras aplicaciones. En muchas aplicaciones correctivas, se utiliza el carbón reactivado porque es adecuado para la tarea y es más económico por sus índices de mayor rendimiento. En los sistemas en que la adsorción competitiva y/o la interferencia biológica son evidentes, es muy difícil predecir el desempeño el GAC. Cada tipo de GAC tiene una cierta afinidad con cada tipo de compuesto, de manera que las variables son muchas. Sin embargo, muchos sistemas se basan en diseños y prácticas probadas que han funcionado en el pasado, y la base de datos isotérmicos del carbón (información real y generada por computadora referente a la capacidad adsorsiva del GAC para compuestos específicos) ha crecido significativamente en los últimos 10 años. En algunos casos no es la capacidad adsorsiva del GAC lo importante, sino el efecto catalítico del área de superficie, como cuando el GAC reduce el cloro de la molécula Cl_2 a iones de cloruro (Cl^-). Esta es una reacción rápida y es la razón de por qué los pequeños filtros de agua residenciales y al extremo de la llave del agua pueden reducir efectivamente el cloro con un tiempo de contacto mínimo. La capacidad del GAC para adsorber un compuesto depende de la polaridad iónica, del peso molecular, la solubilidad y la concentración del compuesto. Algunos compuestos (como el benceno, un componente de la gasolina) son adsorbidos a porcentajes superiores al 40 % por peso sobre el GAC, mientras que otros, como el metanol, cargan a menos del 1 % por peso. El GAC tiene afinidad con unos cuantos compuestos inorgánicos (el yodo se adsorbe tan bien, que se utiliza como una medida de área de superficie), como el plomo, el mercurio y el arsénico, pero estas reacciones dependen mucho del pH, de la concentración y de la valencia del compuesto. Una forma de GAC (hecho de hueso animal activado) es mejor para la adsorción de metal pesado, del fluoruro y del núclido radiactivo. El carbón activado es un excelente adsorbente y se utiliza en

muchos procesos y sistemas diferentes para remover compuestos no deseados. Para poder determinar si el GAC es factible para una aplicación, se necesita conocer varios factores:

- Capacidad de flujo, Galones por minuto (gpm) promedio y pico
- Horas de operación (8, 16, 24 horas/días)
- Información del flujo de agua alimentada, cantidad de compuestos a ser removidos³
- Requerimientos del efluente o agua producto, límites permitidos, carbono orgánico total (COT), demanda química de oxígeno (DQO), aceite y gas (OG), etc.
- Temperatura de la corriente, grados Fahrenheit o Celcius (el GAC funciona mejor entre 40-90°F = 4-32°C)
- pH de la corriente (el GAC funciona mejor entre un pH de 4-10)
- Pre-tratamiento disponible, filtro de arena, tratamiento biológico, ajuste de pH, etc.
- Índice estimado de uso de GAC (libras de GAC por día)
- Otros compuestos en la corriente (alto contenido mineral u otros orgánicos, como virus y bacterias)

Entre las características típicas del carbón activado granular (GAC) se incluye las siguientes (Norma AWWA B 600-74):

- Tamaño comunes : 8×16; 8×30; 10×30; 12× 40; 14×40; 20×40
- Tamaño efectivo: 0.55-1.3 mm
- Coeficiente de uniformidad: <2.1
- Humedad:<8 %
- Densidad aparente: >360 Kg/m³

³Concentración en partes por millón (ppm), miligramas por litro (mg/L) o libras por día (lbs/día)

- Resistencia a la abrasión: >70 %
- Número de yodo >500 mg/g

Ejemplo

Índice estimado de uso inicial de GAC-utilizar 10% de la carga por peso para la mayoría de los orgánicos. Si la corriente contiene 10 mg/L de compuestos orgánicos (igual a 10 ppm) y el flujo es de 100 GPM, 24 horas por día, entonces: 100 GPM = 144,000 GPD, 144,000 GPD = 544,320 litros/día ($144,000 \times 3.78$ litros/galón) cada litro tiene 10 mg de compuesto, por lo que $544,320 \times 10 = 5,443,200$ mg de compuestos por día. Dividir entre 1,000 para obtener los gramos por día de compuestos - 5,443.2, y dividir de nuevo entre 454 (454 gramos/libra) para obtener 11.98 lbs/día de compuestos orgánicos. Si el GAC carga 10% por peso, entonces, $11.98 \times 10 = 119.8$ libras de GAC serán utilizadas por día. Si el precio del GAC es de US \$ 1.00/lb, entonces el costo de operación es de unos US \$120/día para remover alrededor de 12 libras/día de orgánicos en aguas residuales. Naturalmente, uno debe añadir el precio inicial del equipo, los costos del operador y el servicio de cambio del GAC/ eliminación de desechos para obtener un presupuesto real de operación. Aún cuando hay muchos tipos de carbón activado hechos a partir de diversas materias primas, los de base carbón mineral y de cáscara de coco son los más comunes para los sistemas de operación de columna en tratamiento de agua. La vida de servicio depende del tipo de carbón, de los contaminantes influentes, de la capacidad de flujo, del tiempo de contacto, del diseño del sistema, etc. El carbón activado desgastado puede ser reciclado algunas veces para uso futuro en sistemas correctivos o puede ser reactivado en el sitio según se requiera para reuso en el sitio si el uso de la aplicación garantiza el costo del sistema. El carbón activado remueve compuestos de sabor y olor del agua potable, lo que da por resultado un agua con mejor sabor y más sana para consumo humano. Este remueve el cloro y las cloraminas del agua potable utilizada para hacer bebidas como agua embotellada, refrescos y cerveza. En sistemas de aguas residuales, el carbón activado usualmente es parte del proceso de tratamiento que reduce los niveles de compuestos orgánicos, como herbicidas, insecticidas, compuestos orgánicos volátiles (COVs) y benceno tolueno etilbenceno y xilenos (componentes de la gasolina). La dosis de tratamiento con Carbón Activado en polvo suele ser menor de 5 mg/l, aunque

variará en función de las características de los contaminantes y de la calidad final requerida. El Carbón Activado granular se usa en lechos fijos solo o formando una bicapa con arena.

Tabla 4: Compuestos orgánicos adsorbibles por GAC

Clases compuestos	Ejemplos
Aromáticos policíclicos	Naftaleno, bifenilo
Aromáticos clorados	Clorobenceno, PCB's, endrina, DDT
Aminas aromáticas y aminas alifáticas de alto peso molecular	Anilina, Diamina de tolueno
Surfactantes	Alquil benceno sulfonatos, Xantatos
Tintes orgánicos solubles	Azul de metileno, tintes textiles
Combustibles	Gasolina, queroseno, aceite
Disolventes clorados	Tetracloruro de carbono, percloroetileno,
Ácidos alifáticos y aromáticos	Ácidos de alquitrán, ácidos benzoicos
Pesticidas/herbicidas	2,4-D, atrazina, simazina, aldicarb,alachlor, carbofurano

9.18.2. Carbón Activado en Polvo

En plantas de purificación de agua el carbón activado en polvo, partículas de tamaño menor que los huecos de una malla 50 [15], diámetro promedio de partículas menor de 0,1 mm, area superficial de 500 a 600 m²/g y densidad aparente de 0.3 a 0.75 g/cm³, se ha usado bastante para control de olores y sabores causados principalmente por:

- Gases disueltos como el ácido sulfhídrico y el metano
- Materia orgánica proveniente de algas, microorganismos, maleza, yerba u hojas en descomposición.
- Fenoles, cresoles y otros contaminantes orgánicos
- Residuales altos de cloro combinado

- Detergentes
- Compuestos químicos agrícolas como los pesticidas

El carbón activado en polvo puede aplicarse en casi cualquier lugar antes de la filtración, pero el sitio de aplicación óptimo debe seleccionarse de acuerdo con la secuencia de los otros procesos de tratamiento. Al seleccionar los puntos de aplicación de carbón activado en polvo, se deben tener en cuenta los siguientes hechos de importancia:

- El carbón activado funciona mejor a valores bajos de pH
- El tiempo de contacto del carbón depende tanto de su aplicación al comienzo de los procesos de tratamiento como de la habilidad del carbón para permanecer en suspensión y en circulación.
- La superficie activa del carbón debe preservarse, previniendo su revestimiento, tapado o sellado por agentes químicos, especialmente por los coagulantes.

La aplicación de carbón en polvo sobre la tubería de agua cruda provee, a la vez, tiempo de contacto y dispersión. El tiempo de contacto debe ser, por menos, quince minutos para utilizar la mayor parte de su capacidad adsorbtiva. Tiempo de contacto de hasta una hora son de gran ayuda cuando la circulación o mezcla son pobres. El carbón aplicado en esta forma puede servir, además, para suministrar núcleos de formación de flocs y mejorar la coagulación de aguas de alcalinidad natural baja.

La aplicación de carbón activado en polvo, antes de la coagulación, se recomienda en los casos siguientes:

- Ocurrencia frecuente de olores y sabores
- Descomposición, dentro de la planta, de materiales que pueden causar olores y sabores
- Olores y sabores severos que requieren dosis grandes de carbón

En todos los casos, la dosis de carbón debe ser la requerida para suministrar un agua agradable al paladar. Como guía para purificación de aguas, se sugieren las dosis siguientes:

- Para problemas rutinarios: aplicación continua de 2-8 mg/L
- Para problemas severos intermitentes: 5-20 mg/L
- Para tratamiento de emergencia, derrame de sustancias químicas: 20- 100 mg/L

En resumen, el carbón activado en polvo sera siempre útil para remover olores y sabores despues de otros tratamientos. La localización de los puntos de aplicación dependerá de cada problema específico y del tipo de planta de purificación, pero debe permitirse un tiempo de contacto, antes de la filtración, lo mas prolongado posible. Las siguientes son características típicas del carbón activado en polvo según la norma AWWA B600-66:

- Valor de fenol:<30
- Humedad:<8 %
- Finura: %pasa malla 100>99 %
%pasa malla 200>95 %
%pasa malla 325>90 %

9.19. Diseño de sistema de remoción de xantatos en el ambiente

En una planta de proceso de flotación que se muestra en la Fig.24, es factible extraer los olores de la flotación mediante el esquema propuesto en el diseño de sistema de tratamiento de contaminación atmosférica. Fig.25, de acuerdo a las dimensiones del ambiente de flotación.



Figura 24: Celdas de flotación en planta metalurgica de la FIGMM-UNI

El proceso de adsorción más común es mediante el carbón. El adsorbedor de carbón usa partículas de carbón activado para controlar y recuperar las emisiones gaseosas contaminantes. En este proceso, el gas es atraído y se adhiere a la superficie porosa del carbón activado, lográndose una eficiencia de remoción de 95 a 99 por ciento. Se usa particularmente para recuperar compuestos orgánicos valiosos, por ejemplo, el percloroetileno que se usa en los procesos de lavado al seco. Los sistemas de adsorción pueden ser regeneradores o no regeneradores. Un sistema regenerador usualmente contiene más de un lecho de carbón. Mientras un lecho retira activamente los contaminantes, el otro se regenera para uso futuro. Para extraer los contaminantes atrapados en el lecho y llevarlos a un dispositivo de recuperación se usa vapor. Mediante la regeneración, las mismas partículas de carbón activado se pueden usar una y otra vez. Los sistemas de regeneración se usan cuando la concentración del contaminante en el flujo de gas es relativamente alto.

Usualmente, los sistemas no regeneradores tienen lechos más delgados de carbón activado. En un adsorbedor no regenerador, el carbón gastado se descarta cuando se satura con el contaminante. Debido al problema de desechos sólidos que genera este sistema, los adsorbedores no regeneradores de carbón se usan cuando la concentración del contaminante es sumamente baja.

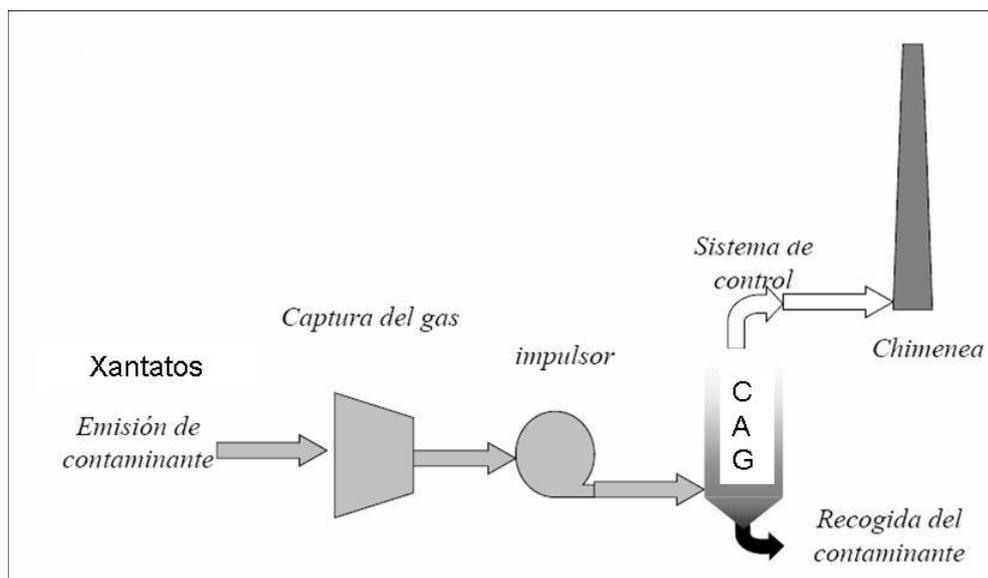


Figura 25: Diseño de sistema de tratamiento de contaminación atmosférica

El uso de lechos de contacto y filtración con carbón, por gravedad, puede ser más económico porque se pueden utilizar muros de concreto comunes a dos filtros. La mayoría de estas unidades tienen capacidad máxima de 15.000 m³/d, con tiempos de contacto hasta 30 minutos y áreas menores de 100 m². La remoción de compuestos orgánicos y de turbiedad, en filtros de carbón activado granular, depende del tipo de carbón activado. Los filtros de carbón activado granular con tamaño efectivo pequeño y coeficiente de uniformidad grande favorecen la adsorción rápida de los compuestos orgánicos y la reestratificación después del lavado para mantener el frente de adsorción. Los filtros de CAG con tamaño efectivo grande y coeficiente de uniformidad pequeño favorecen carreras de filtración más largas, facilitan la limpieza del filtro y reducen la pérdida de carga. Filtros de carbón activado granular (CAG) para purificación de agua, usados para adsorción y filtración de sólidos suspendidos, con flujo en descenso, pueden estar conformados así:

- Lecho de carbón: 60-100 cm
- Tamaño de carbón: 12 × 40 (TE=0.55-0.65 mm; CU<2.4)
8 × 40 (TE=0.80-1.0 mm; CU<2.4)
- Tiempo de contacto en lecho vacío: 7-9 minutos

- Lecho de arena: 30 cm
- Tamaño de arena: 0.35-0.60 mm de tamaño efectivo
- Duración de la carrera <55 horas
- Turbiedad del efluente: <0.6 UNT
- Carga hidráulica: <180 m/d

Cuando es necesario proveer un tiempo de contacto prolongado para remover ciertos compuestos orgánicos se requieren profundidades grandes de CAG y, en este caso, se usan lechos de contacto con CAG. la vida útil de un lecho de CAG depende de la concentración y del tipo de compuestos orgánicos removidos. En plantas de purificación de agua, removiendo compuestos causantes de olores y sabores, la vida útil puede ser de hasta tres años, pero en plantas removedoras de trihalometanos la vida útil puede ser de solo un mes. Cuando es necesario proveer un tiempo de contacto prolongado para remover ciertos compuestos orgánicos de adsorción débil se prefiere colocar el CAG en un recipiente cerrado, como en un filtro a presión para obtener profundidades grandes de CAG. Este tipo de unidades se conocen como lechos de contactos con CAG, contactores o adsorbedores y se usan para remover contaminantes como el trihalometanos (TCE) de aguas subterráneas. Fig(26)

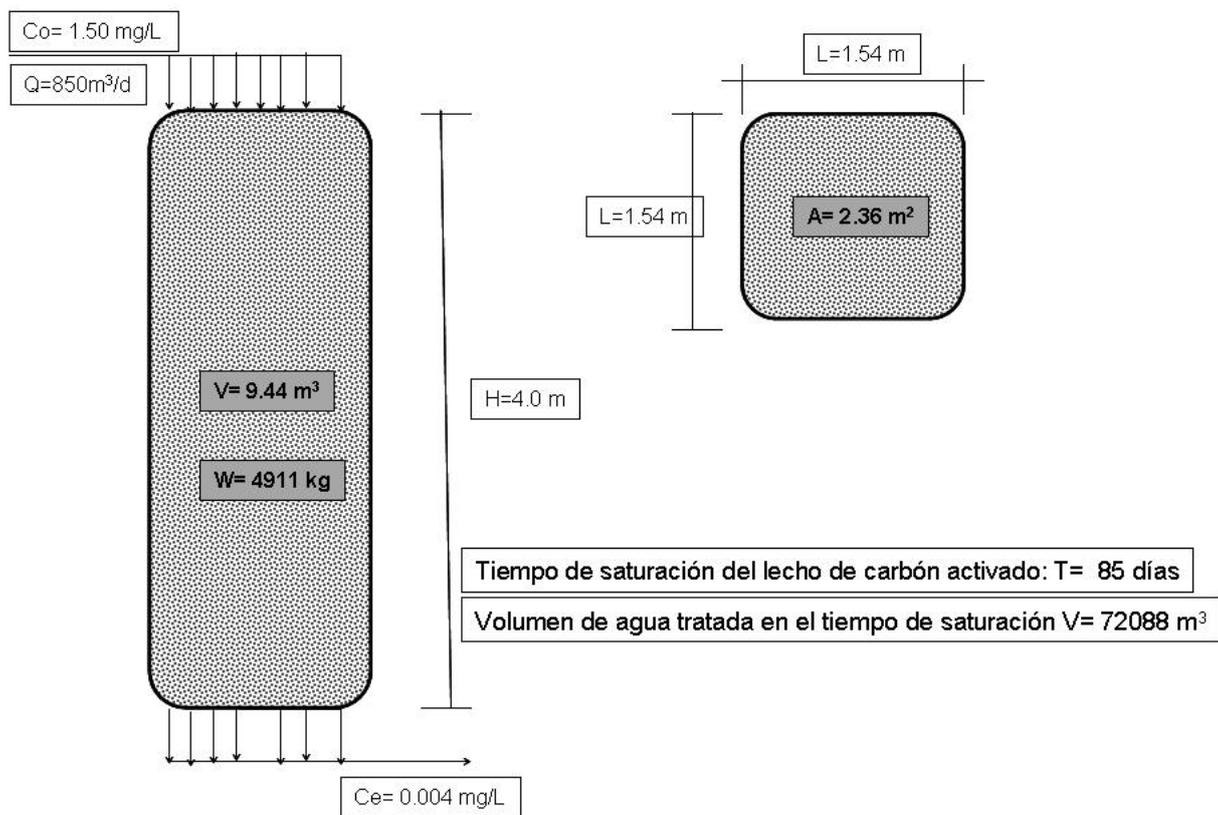


Figura 26: Diseño de lecho de carbón activado para remoción de xantatos en efluentes

CAPITULO VII

10. MARCO EXPERIMENTAL**10.1. Determinación de la metodología para cuantificación de xantato Z6 por Espectrofotometría UV-Vis****10.1.1. Discusión general**

1. Principio

Esta técnica se utiliza para determinar la concentración de xantato Z6 en muestras de efluentes mineros. La curva de calibración de bajo contenido de xantato Z6, la curva de calibración se ha construido desde 1 hasta 20 mg/L, la cual se ajusta a la ley de Lambert Beer, con un límite de cuantificación de 0.091 mg/L y un límite de detección de 0.027 mg/L. Los xantatos pueden introducirse en las aguas naturales a través de las descargas de plantas de flotación de minerales. Los métodos para la determinación de xantatos, deben ser lo suficientemente sensibles como para detectar las trazas de xantatos en concentraciones detectables de acuerdo a parámetros estadísticos, incluso de 1 mg/L o menos, hasta 20 mg/L en el que se observa el rango lineal de acuerdo a la ley de Lambert Beer.

2. Límite de detección

El método por espectrofotometría en rango UV es adecuado para determinar concentraciones de xantatos desde 2 mg/L.

3. Muestreo y almacenamiento

La técnica de muestreo implica la preservación de la muestra a pH alcalino agregando 4g de NaOH(s) por cada litro de muestra, para evitar la hidrólisis o la degradación del xantato, permitiendo determinar el 100% de su contenido. Para el almacenamiento de la muestra se utiliza frasco de plástico de un litro de capacidad. En el caso de que no se llegara a analizar de manera inmediata, debe

almacenarse la muestra en refrigeración a 4°C por un tiempo máximo de 24 horas.

10.1.2. Materiales

- Pipeta Volumétrica de 1 ml
- Pipeta Volumétrica de 2 ml
- Pipeta Volumétrica de 5 ml
- Pipeta Volumétrica de 10 ml
- Fiolas de vidrio de 100 ml
- Fiolas de vidrio de 50 ml

10.1.3. Equipos

- UV- 1700 Pharma Spec UV-VIS Spectrophotometer Shimadzu
- Balanza Libror AEL-200 Shimadzu

10.1.4. Reactivos

- **Solución Stock (1000 mg/L) de xantato Z6.-** Disolver 0.153 g de xantato Z6 con NaOH 0.1M y enrazar en una fiola de 100 mL

Calculo previo para preparar la solución stock

$$202 \text{ mg} \dots\dots 76 \text{ mg } CS_2$$

$$X \dots\dots\dots 100 \text{ mg } CS_2$$

$$X = 153.5 \text{ mg de Z6}$$

Siendo:

$$PM \text{ Xantato Z6} = 202 \text{ g/mol}$$

$$PM \text{ } CS_2 = 76 \text{ g/mol}$$

- **Solución Estándar (100 mg/L) de xantato Z6.-** Diluir 10 ml de la solución Stock de 1000 mg/L a 100 ml en una solución de NaOH 0.1M. Estandarizar la

solución con AgNO_3 0.02N como se describe a continuación: Tomar una alícuota de 20 ml de la solución estándar de 100 mg/L en un erlenmeyer de 350 ml, agregar 3 gotas de KI al 10%. Titular con AgNO_3 valorado hasta la aparición de un compuesto ligeramente amarillo.

- NaOH 0.1M
- HCl 0.1 N
- Xantato Z6 al 5 %

10.2. Parte experimental

10.2.1. Barrido espectral

Se realizó en un rango de 200 - 400 nm, con lo cual se encontró la máxima absorción a una longitud de onda de 300.80 nm utilizando un estándar de 10 mg/L de xantato Z6.

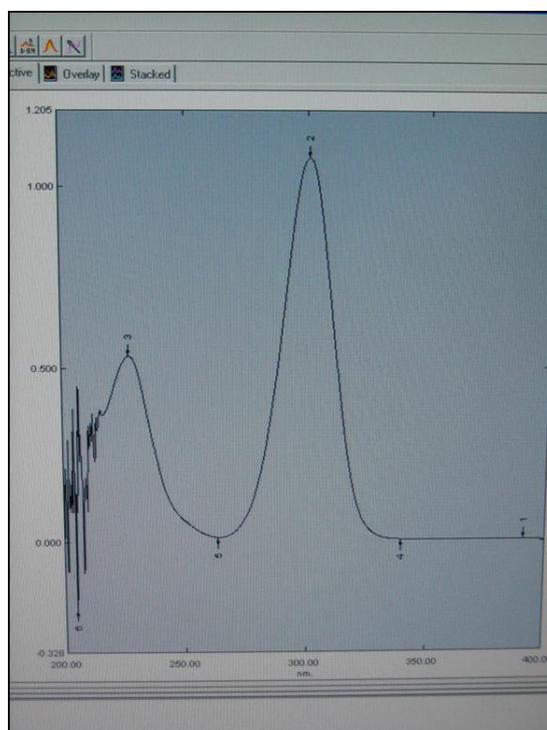


Figura 27: Barrido espectral para xantato Z6

10.2.2. Preparación de la curva estándar

Curva de calibración: Pipetear 1, 1.25, 2.5, 5 y 10 ml de la solución estándar de Xantato Z6 de 100 mg/L, a fiolas de 50 ml, se enraza con NaOH 0.1M. Preparar un blanco de NaOH 0.1M.

Tabla 5: Concentraciones de la Curva de Calibración

Vm(mL)	Concen.(ppm)	Abs
0.5	1	0.103
1	2	0.205
1.25	2.5	0.260
2.5	5	0.526
5	10	1.075
10	20	2.150

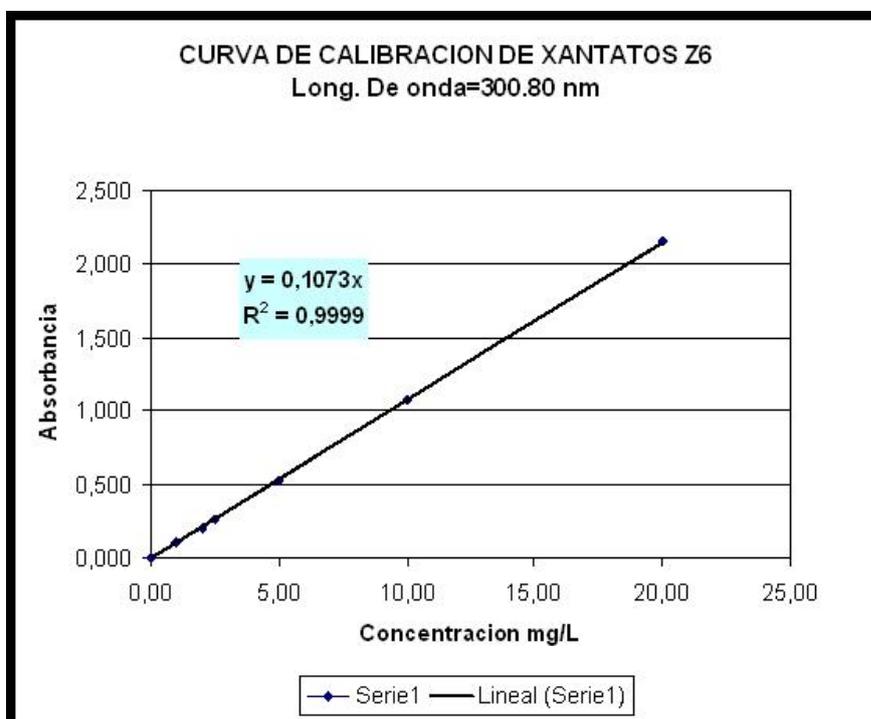


Figura 28: Curva de Calibración de xantato Z6

Límite de Detección y Límite de Cuantificación del método en la curva de calibración: se analiza 10 blancos del proceso analítico y se realiza la evaluación estadística

- Límite de Detección (LD): Mínima concentración o cantidad detectable
- Límite de Cuantificación (LC): Mínima concentración o cantidad cuantificable.

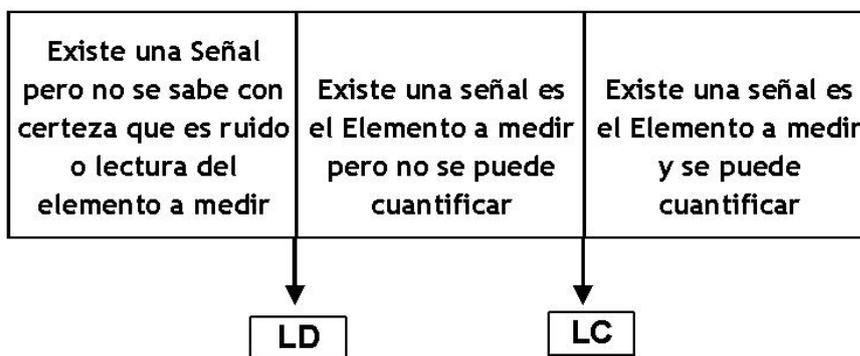


Figura 29: Límite de Detección y Cuantificación

CORRER UN BLANCO

Ensayo	Fecha	Xt Z6 (mg/L)
1	DIA 1	0,0001
2		0,0006
3		0,0009
4		0,0008
5		0,0008
6		0,001
7		0,0008
8		0,0009
9		0,0003
10		0,0006
Desviacion estandar		0,000286
1	DIA 2	0,0121
2		0,0066
3		0,0119
4		0,0114
5		0,0051
6		0,0087
7		0,0124
8		0,0078
9		0,0095
10		0,0087
Desviacion estandar		0,002504
1	DIA 3	0,0005
2		0,0005
3		0,0007
4		0,0004
5		0,0006
6		0,0007
7		0,0006
8		0,0004
9		0,0005
10		0,0009
Desviacion estandar		0,000155
Promedio de Desviacion estandar		0,00098

Figura 30: Cálculo para determinar LD y LD usando un blanco

CALCULO DEL LIMITE DE DETECCION

Haciendo uso del software MINITAB se ha obtenido la ecuación de la curva de calibración.

The regression equation is
 abs = - 0.00915 + 0.108 conc

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-0.009147	0.002311	-3.96	0.017
conc	0.107997	0.000244	441.80	0.000

Figura 31: Análisis de regresión LD

Abs=Absorbancia=Y

Conc=Concentracion= X

$$(y - y_b) = 3S_b \dots \dots \dots (1)$$

Datos:

$$S = S_{\text{blancos}} = S_b = 0,00098$$

$y_b = - 0.009147$ cuando $x=0$, en la ecuación, despejando y en la ecuación (1), tenemos:

$$y = 3S_b + y_b$$

$$y = (3 \cdot 0,00098) - 0,009147$$

$y = -0.006207$ es el valor de y en el limite de detección.

Calculando el Limite de Detección en concentración, mediante la ecuación

$$Y = - 0.009147 + 0.108X \dots \dots \dots (2)$$

Datos:

$$y = -0.006207$$

Reemplazando en la ecuación (2), y despejando x

$$X = LD = (-0.006207 + 0.009147) / 0.108$$

En Solución:

$$LD \text{ (mg/L)} = 0.027$$

CALCULO DEL LIMITE DE CUANTIFICACION

The regression equation is
 $abs = -0.00915 + 0.108 \text{ conc}$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-0.009147	0.002311	-3.96	0.017
conc	0.107997	0.000244	441.80	0.000

Figura 32: Análisis de regresión LC

$$(y - y_b) = 10S_b \dots \dots \dots (1)$$

Datos:

$$S = S_{\text{blancos}} = S_b = 0,00098$$

$$y_b = -0.009147 \text{ cuando } x=0, \text{ en la ecuación}$$

Despejando y en la ecuación (1), tenemos:

$$y = 10S_b + y_b$$

$$y = (10 * 0,00098) - 0,009147$$

$$y = 0.00065 \text{ es el valor de } y \text{ en el limite de cuantificación.}$$

Calculando el Limite de Cuantificación en concentración, mediante la ecuación

$$Y = -0.009147 + 0.108X \dots \dots \dots (2)$$

Datos:

$$y = 0.00065$$

Reemplazando en la ecuación (2), y despejando x

$$X = LC = (0.00065 + 0.009147) / 0.108$$

En Solución:

$$LC \text{ (mg/L)} = 0.0907$$

El método por espectrofotometría en rango UV es adecuado para determinar concentraciones de xantato Z6 con un límite de detección 0.027 mg/L y un límite de cuantificación de 0.0907 mg/L.

Tratamiento de la muestra

Triturar las muestras de Xantato, malla + 325 (realizar este procedimiento bajo campana extractora). Pesar 0.5 g. a 1.0 g. de muestra en vasos de 400 mL y agregar 50 ml. de acetona industrial. Agitar hasta que la solución se torne transparente-amarillo, filtrar en filtro N° 4 Agregar 25 mL solución de HCl. 0.1N al Xantato Agregar 3 gotas de rojo de metilo, y titular el exceso de HCl con NaOH de 0.1N, el viraje es de color rojo a amarillo claro, tomar en cuenta cuando el primer viraje dure 30 segundos.

Datos:

$$W \text{ xantato Z6} = 0.7948 \text{ g}$$

$$\text{Vol Gasto NaOH} = 0.1 \text{ mL}$$

$$\text{Normalidad HCl} = 0.098 \text{ N}$$

$$\text{Normalidad NaOH} = 0.099 \text{ N}$$

Anotar el gasto de sol. NaOH para realizar los cálculos:

$$\%Z_n = \frac{(\text{mlHCl} \times \text{f.c.} - \text{mlNaOH} \times \text{f.c.}) \times \text{P.M}}{\text{Peso} \times 10}$$

HCl = mL. de ácido que se tiene que añadir

NaOH = Solución titulante.

f.c. = Normalidad corregida del ácido.

P.M = Peso molecular del Xantato a analizarse.

Peso = Cantidad del analito a pesarse.

$$\%Z_6 = \frac{(25\text{mlHCl} \times 0,098 - 0.1\text{mlNaOH} \times 0,099) \times 202}{0,7948 \times 10}$$

$$\%Z_6 = 62,02$$

10.3. Flotación de minerales con Xantato Z6

10.4. Proceso de flotación

Acondicionamiento de muestra

1. Mineral de cabeza : Galena 400 g.
2. Agua potable: 1200 mL.
3. Peso específico del mineral: 6.26.
4. Volumen de agitación inicial: 440-470 rpm.
5. Tiempo de adición de reactivos: 30 minutos
6. En el acondicionamiento sin aire: 10 min.
7. Molienda: 60 % m-200
8. Mineral con agua: pH 5.5
9. Agregar regulador: 1 ml soda cáustica 10 %
10. pH= 7
11. Para Pb = 7- 7.5
12. Agrega 1 mL Cianuro de sodio 10 % se agrega gota a gota (depresor de Cu)
13. Agrega 1 ml Bisulfito de sodio 10 % (depresor de Fe)

14. Termina el acondicionamiento

Inicio del proceso de Flotación

1. Promotor primario: 1 gota de Ditiofosfato 242 (colector-espumante), se forma burbujas sin aire.
2. Aeropromotor 404: $\frac{1}{4}$ gota para minerales oxidados, es para realizar la limpieza (recupera elementos oxidados) El aire se regula según el tamaño de la burbuja.
3. Se agrega mas xantato Z6 al 5 % con jeringa de 3 mL cerrando el aire, gota a gota para apretar la espuma aglomerando.
4. Después de 2 minutos se saca la espuma a una luna de reloj (plateado) y se lava la espuma con agua de caño, con una piceta, para ver la granulometría y limpieza al microscopio, el lavado se descarta a la bandeja de porcelana.
5. Otra vez se pasa la espuma rebosante a la bandeja.
6. Se agrega mas xantato hasta completar los 3 mL totales.
7. Se continuo sacando el rebose de espuma a la luna de reloj y se observo mucho sedimento, aun no se agrega el espumante Metil isobutil carbinol
8. Se agrega mas flujo de aire para obtener mas espuma por rebose a la bandeja donde esta todo el concentrado.
9. Se agrego $\frac{1}{2}$ gota de aceite de pino (espumante fuerte) para formar burbujas mas pequeñas. Este espumante fuerte no requiere sacar la espuma con paleta, solo rebosa Si se agrega exceso de aceite de pino, se levanta todos los insolubles y no es conveniente. Cuando ya no rebosa solo se sigue sacando con paleta y se va agitando las espumas del concentrado de bandeja para romper el tamaño de espuma.
10. Se continua con el rebose de espuma a la bandeja, se platea lavando el mineral sobre la celda para ver si se sigue el Pb flotando y por el color negruzco se ve que es Pb (de la galena) se enjuaga la flotación.

11. Se agrega $\frac{1}{2}$ mL mas de xantato Z6 haciendo un total 3.5 mL, se agrega a la celda de flotación gota a gota sin aire para controlar la reacción, cuando deja de adicionar xantato Z6, le inyecta aire, otra vez se platea.
12. Al finalizar el scavenger el mineral queda clarificado.
13. Se agrega 0.5 mL de xantato Z6, haciendo un total de 1 mL de xantato Z6 en scavenger.
14. Luego 1 gota de aceite de pino con el aire cerrado para homogenizar.
15. Se va lavando la pestaña de la celda para recuperar.
16. Soltamos aire para flotar mas mineral estamos agotando y las espumas son mas pequeñas con el ultimo remanente, se platea y el residuo lavado de la lama se pasa a la bandeja.
17. Se termina la flotación, se apaga la celda.
18. Se decanta y se toma de la bandeja del agua de concentrado y del relave (que esta en el balde)
19. Agua total adicional 800 mL (en total 2000 ml)

Nota:

Si tiene molienda muy fina no sirve.

El líquido del agua no es el que se midio inicial (3:1) en la probeta, pero en la flotación se usa (4:1)

Después de la flotación

1. Se vierte el concentrado de la bandeja a la celda para el lavado del concentrado.
2. Se agrega 2 mL de silicato de sodio al 10 % (se agranda la burbuja, dispensor de lamas)
3. Se agrega 1 ml de NaCN al 10 % como depresor de piritas.
4. Se enjuaga con agua la pestaña de la celda.

5. De inmediato cuando se adiciona NaCN se forma la espuma y se regula inyección de aire.

Tabla 6: Volúmenes de efluentes obtenidas de la flotación

Efluentes en el proceso de flotación	Vol de Efluentes(mL)
Concentrado	380
Relave	1120
Concentrado Medio	940
Concentrado final (después del lavado)	230
Total	2670

Tabla 7: Pesos del proceso de flotación

Etapas en el proceso de flotación	Peso del proceso de flotación(g)
Concentrado	255.9
Relave	11.9
Concentrado Medio	84.4825
Concentrado final (después del lavado)	30.2825
Total	382.565

En el cuadro anterior el concentrado final y el concentrado medio corresponde a 340.3825 g.por sumatoria. Los resultados obtenidos de estas tres etapas corresponde a:

% de Pb en el concentrado = 85.096

% de Pb en el lavado = 7.57

% de Pb en el relave = 2.98

% de Pb en el efluente = 4.354

Tabla 8: Porcentaje de Xantato en las etapas del proceso de flotación

Etapas en el proceso de flotación	Porcentaje de xantato (%)
Concentrado	60.9
Relave	27.5
Efluente (liquido)	6.7
Aire	4.9

Tabla 9: Parámetros de aguas obtenidas de la flotación

Muestras filtradas	pH/T°	Conductividad (μs)	E_H(mV)
Concentrado	6.5/24.5	623	-9
Relave	6.8/24.6	467	-19
Concentrado Medio	6.9/24.6	315	33
Concentrado final (después del lavado)	6.7/24.6	1647	62

Tratamiento de Muestras

Se filtra las muestras de los efluentes obtenidos, se pesa 0.2 g de NaOH y se disuelve con 50 mL de la muestra de los filtrados de los efluentes (para que la concentración final sea de NaOH 0.1 M) se lleva a fiola de 50 mL. Se repite para cada muestra. $B_k = \text{NaOH } 0.1\text{M}$, $\lambda = 300.80 \text{ nm}$

Tabla 10: Concentración de xantato Z6 en las muestras de efluentes de flotación

Muestras filtradas	Concen(mg/L)	Abs
Concentrado	1.150	0.124
Relave	1.788	0.192
Concentrado Medio	2.640	0.283
Concentrado final (después del lavado)	2.178	0.234

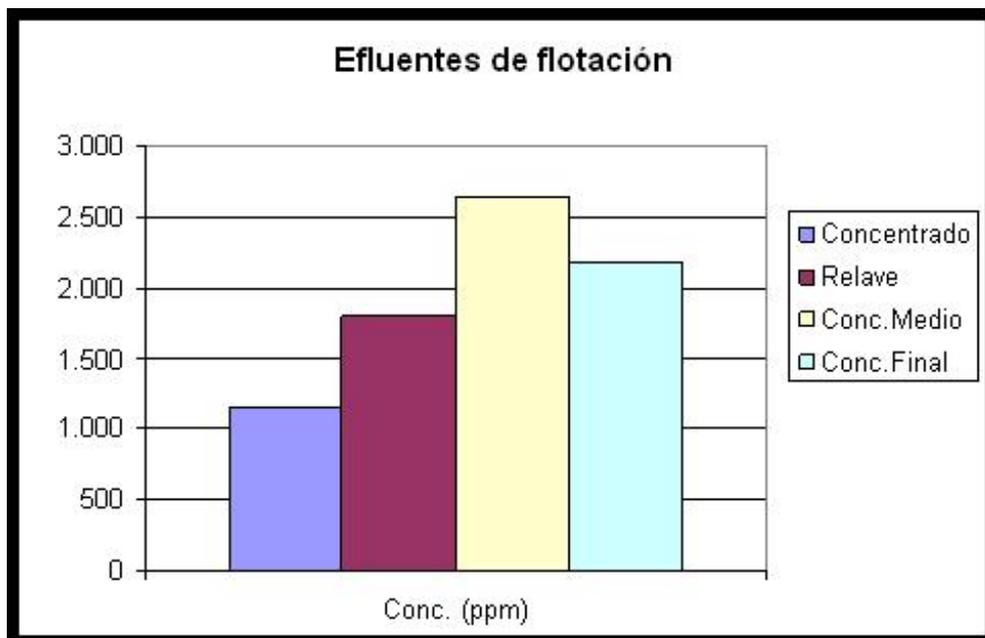


Figura 33: Concentración de los efluentes de flotación

10.5. Prueba de Toxicidad con peces “Guppy” con xantato Z6

10.5.1. Principio de la prueba

Esta prueba se basa en exponer a los peces al Xantato Z-6 por un período de hasta 96 horas. Durante este tiempo se ha registrado la mortalidad de los peces a las 24, 48, 72 y 96 horas, para calcular la concentración del Xantato que causa una mortalidad de 50% de la población expuesta. A esta concentración capaz de matar a la mitad de los organismos, se le denomina concentración letal media (CL50). Para la realización de la prueba se ha determinado la solubilidad del Xantato Z-6 a probar en el agua, así como, se ha definido el método analítico para determinar la concentración de este compuesto en el agua. Los peces guppys (*Poecilia reticulata*) son ovovivíparos de agua dulce procedente de Centroamérica que habita en zonas de corriente baja de ríos, lagos y charcas. Es muy conocido en el mundo de la acuariofilia puesto que su cuidado no ofrece grandes dificultades y se reproduce con muchísima facilidad. Los guppys son peces de agua caliente y se recomienda criarlos en temperaturas entre los 22°C y 28°C (óptima: 25°), aunque son peces muy tolerantes con las condiciones del agua, siendo posible criarlos a temperatura ambiente si ésta no se aleja mucho de este intervalo. El

mantenimiento de estos peces requiere agua de un pH ligeramente alcalino, pero no debería ser inferior a 6,5 ni superior a 8; se recomienda que la dureza del agua esté entre 179 mg/L y 358 mg/L (10° y 20°dGH), aunque pueden soportar durezas de hasta 537 mg/L (30°dGH) e incluso vivir en aguas ligeramente saladas. Los peces Guppys presentan una gran resistencia física a diferentes condiciones ambientales, son buenos organismos para trabajos toxicológicos.[6]. Los resultados de esta prueba, predicen la toxicidad potencial de los diferentes compuestos que se encuentran en el ambiente.

10.5.2. Materiales y reactivos

Para esta prueba de toxicidad estática, se utilizó los siguientes materiales:

- Vasos de vidrio de 250 mL
- Guantes
- Mandil de laboratorio y Anteojos
- Pipetas
- Espátulas
- Frascos
- Viales
- Papel aluminio
- Mangueras y piedras aireadoras
- Depósito para los Ensayos para agua dulce
- Depósito para el material biológico empleado
- Redes para peces
- Alimento balanceado para peces.
- Agua potable declorada con anticloro (1gota /litro de agua potable)

- Solución neutralizante iones de metales y de sales disueltas (3 gotas/litro de agua potable)

Equipos Utilizados

- Bomba de aireación
- Multiparametro Watertest Hanna para medir la temperatura, conductividad eléctrica, pH, Eh.
- Balanza analítica
- Pipetas
- Tanques inertes

10.5.3. Preparación de soluciones

Para la preparación de las soluciones de trabajo y la solución stock se disolvió el xantato Z6 en agua de potable de clorada. El ensayo se realizó a pH en el rango de 7.5-7.7, temperatura de 25.6 °C, conductividad específica de 1002 $\mu\text{S}/\text{cm}$, dureza total de 201 (mg CaCO_3/L), alcalinidad 62.63 (mg CaCO_3/L), nitratos 19.80 mg/L, nitritos 1.173 mg/L y fosfatos 0.222 mg/L.

Las soluciones utilizadas en el experimento se preparó al momento de iniciar la prueba de toxicología.

10.5.4. Organismos de prueba

Origen de los peces

Los organismos que se utilizaron para esta prueba toxicológica se obtuvieron de granjas acuícolas privadas libres de contaminación.

10.5.5. Características de los organismos para iniciar el cultivo

Para esta prueba se utilizó peces de 1.5-2.5 cm de longitud total aproximadamente. La concentración de oxígeno disuelto varió entre 5 y 6 mg/L. Cabe resaltar que las condiciones recomendadas para la subsistencia de los peces Guppies en un estado de normalidad, se muestran en la tabla.11

Tabla 11: Calidad fisicoquímica inicial del agua para la aclimatación de peces Guppys

Turbiedad (NTU)	Nitrito (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Fosfato (mg/L)	Cloruros (mg/L)	pH	Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	Dureza (mg CaCO ₃ /L)	Conductividad E. (uS/cm)
1.30	1.173	19.80	0.222	190	6.88	62.63	201	1002

Estos valores fueron medidos a nivel de laboratorio previamente, para la realización de toxicidad del estudio y para la preparación de las soluciones de las diferentes dosis de xantato Z6 en el siguiente orden: 0.0 mg/: 0.5 mg/L, 1 mg/L, 1.5 mg/L, 10 mg/L, 25 mg/L. de xantato Z6 en un vol de 1L.

10.5.6. Desarrollo de la prueba

Se utilizo vasos de vidrio de 250 mL con un volumen total de agua de 8 litros. En cada vaso se coloco 150 ml de las soluciones de trabajo incluyendo el blanco en el orden siguiente: Blanco, estándar, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 1.5 mg/L, 10 mg/L, 25 mg/L. En cada vaso de prueba se coloco 12 peces. Durante la prueba desde 24 a 96 horas, no se suministro alimento ni inyección de aire. Todo lo anterior se preparó por triplicado. Asimismo, se evitó el estrés en los organismos, ya que el estrés puede interferir y cambiar el comportamiento de los peces, influyendo de esta manera en los resultados de los ensayos.



Figura 34: Pez Guppy durante la prueba



Figura 35: Prueba de toxicología con peces Guppy

10.5.7. Criterio para evaluar la respuesta

Los peces fueron observados durante todo el tiempo de experimentación. Los peces muertos, fueron retirados inmediatamente del vaso de prueba y se depositaron en una bolsa especial de material de desecho biológico y tóxico.

10.5.8. Expresión de resultados

Los registros de la mortalidad para cada período de exposición se expresan en porcentaje y se grafican contra la concentración de la sustancia, en una hoja de papel con escala logarítmica. También se pueden utilizar los procedimientos estadísticos para calcular las CL50 de cada período de exposición. Los límites de confianza ($p = 0.95$) para los valores de las CL50 son determinados usando diferentes programas estadísticos como Statistica.

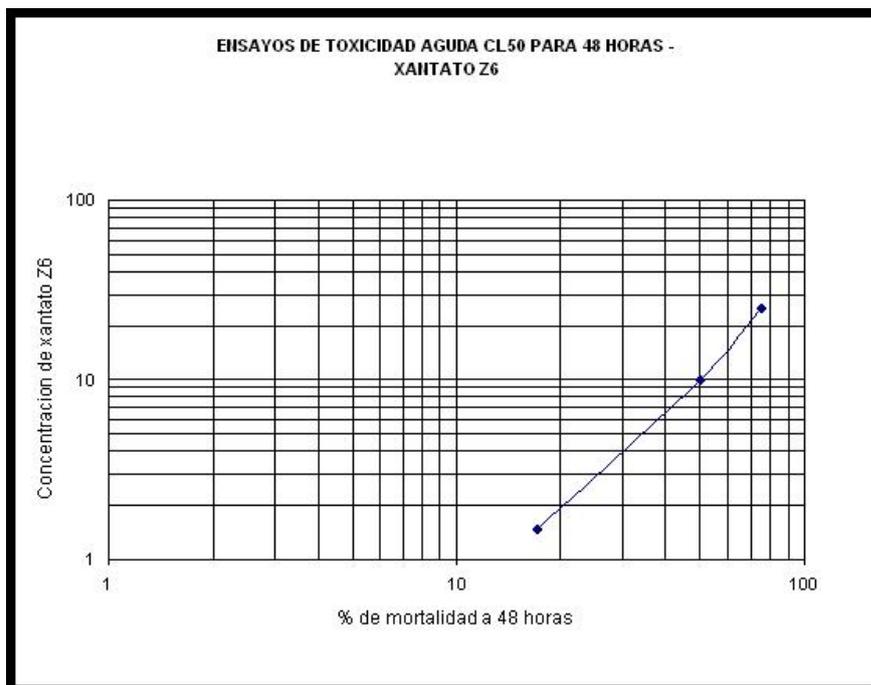


Figura 36: Análisis de resultados de ensayos de toxicidad aguda a 48 hrs.

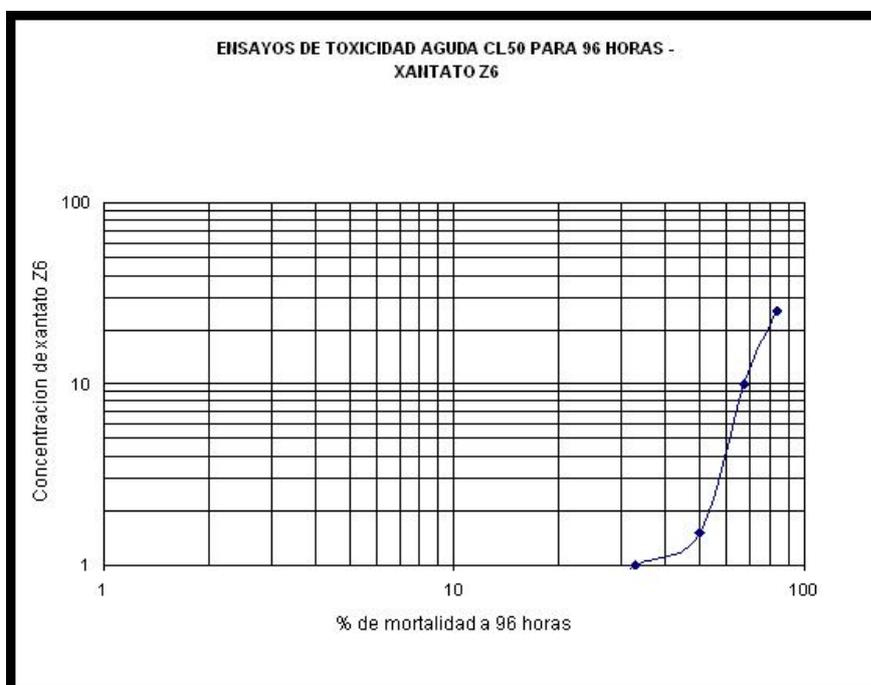


Figura 37: Análisis de resultados de ensayos de toxicidad aguda a 96 hrs.

10.6. Monitoreo Ambiental de Xantato Z6 en el aire

10.6.1. Materiales

- Fiolas de 100 ml
- Bandeja de plástico
- Vasos de 100 ml
- Baguetas
- Probeta de 50 ml

10.6.2. Equipos

- Gas Sampling UNIT CFP-301 - Shimadzu
- Balanza Libror AEL-200 - Shimadzu
- UV- 1700 Pharma Spec UV-VIS Spectrophotometer - Shimadzu

10.6.3. Reactivos

- NaOH 0.1M
- Solución de Xantato Z6 al 5%

10.6.4. Modo de operación del equipo de monitoreo de calidad de aire

1. Conectar a 110 V.
2. Agregar la solución de NaOH 0.1 M la celda de burbujeo (aprox 40 mL) y conectar el otro extremo de la manguera a la salida del equipo (gas outlet)
3. Colocar la muestra Xantato Z6 cerca al orificio de entrada de captador de aire.
4. Encender primero el ventilador (cooler) y luego la bomba (pump).

Se debe tener todo el ambiente de trabajo cerrado durante el desarrollo de la prueba.

10.6.5. Prueba

Esta prueba se realizó poniendo en exposición 167 mL de una solución de xantato Z6 al 5% en agua, con pH 10.5, la misma que se colocó en una bandeja de plástico sin tapa. El contenido de xantato disperso en el aire en un ambiente con dimensiones de 400 cm de largo, 335 cm de ancho y 280 cm de altura, fue captado en 37 mL de NaOH 0.1 M, en una celda de burbujeo, el cual es parte del equipo de monitoreo de gases en el aire, con un tiempo de exposición de 450 min y un flujo captación de aire de 1.0 L/min. Terminado el experimento se leyó la concentración de xantato obtenido en los 37 mL de NaOH 0.1M. en un espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 300.80 nm obteniéndose un resultado de 0.174 mg/L de xantato Z6 (con una absorbancia de 0.018 en la curva de calibración del método espectrofotométrico para la determinación de xantatos)



Figura 38: Equipo empleado para el monitoreo ambiental

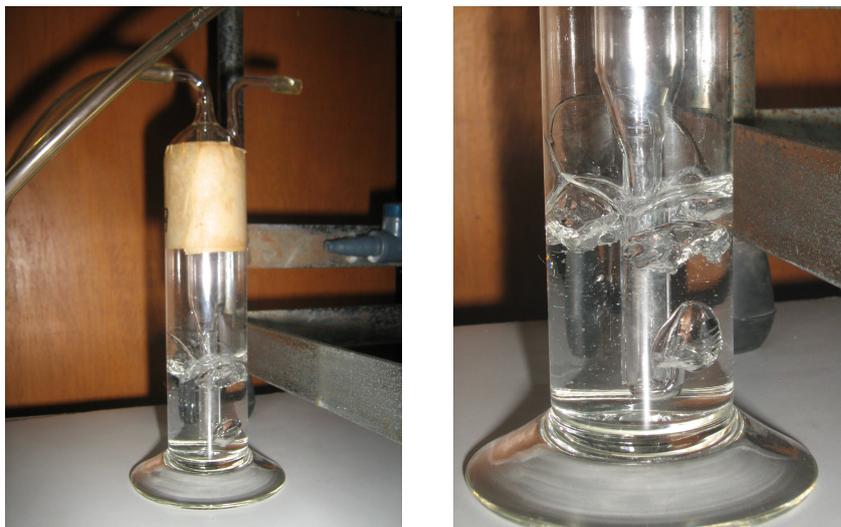


Figura 39: Celda de captación de xantato en NaOH 0.1M

CAPITULO VIII

11. CONCLUSIONES

1. La cuantificación de xantato por espectrofotometría de UV-Visible, en medio alcalino se realizó en el rango ultravioleta a una longitud de onda de 300.80 nm, obtenido experimentalmente del barrido espectral entre 200 a 400 nm.
2. Este método a sido desarrollado en el Laboratorio de Espectrometría de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la UNI, utilizando el equipo UV-1700 Pharma Spec UV-VIS Spectrophotometer Shimadzu, el mismo que se a validado estadísticamente para su confiabilidad.
3. La curva de calibración para determinar xantato amílico de potasio (Z6) cuya fórmula es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCS}_2\text{K}$ con peso molecular 202 g/mol, es lineal entre 1.00 a 20.00 mg/L, con un factor de correlación $R^2 = 0.9999$. El límite de detección del método es de 0.027 mg/L y el límite de cuantificación es de 0.091 mg/L resultado de 10 datos de concentración del blanco por día durante 3 dias sucesivos, haciendo un total de 30 datos.
4. Este método ha sido desarrollado exclusivamente para la determinación de Xantato amílico de potasio (Z6). Debido a que no existe un método de referencia, se realizó la validación del mismo utilizando el T de studente de 2 colas, siendo el T calculado 0.36 menor a T de tablas (2.26) para determinar la pureza del Xantato Z6.
5. En las pruebas experimentales se ha logrado la cuantificación de xantatos en el efluente líquido del concentrado, relave, concentrado medio y concentrado final en concentraciones de 1.150, 1.788, 2.640 y 2.178 mg/L de xantato Z6, los mismos que en la industria suelen ser descargados en cuerpos receptores como lagunas o ríos, lo cual de acuerdo al caudal del agua podría causar desequilibrio ecológico en la flora y fauna respectiva.

6. La prueba de toxicología aguda utilizada con peces (Pez “Guppy”) en cuatro etapas: 24, 48, 72 y 96 horas a permitido obtener la concentración letal media CL50, igual a 1.5 mg/L de Xantato Z6 a las 96 horas, por lo cual muestra ser tóxico bajo ciertas dosis de concentración comprendidas en la curva de calibración.
7. Con respecto a la toxicidad aguda con xantato Z6, los resultados al 95% de confianza son los siguientes:
 - a) CL 50 a 48 horas = 10 mg/L de xantato Z6
 - b) CL 50 a 96 horas = 1.5 mg/L de xantato Z6

De estos periodos de exposición se observa que a menor tiempo de exposición, mayor es la CL 50.

8. El monitoreo de aire muestra una concentración de xantato Z6 de 0.174 mg/L en 37 mL de NaOH 0.1M a pH 10.5 con un olor fuertemente característico en el ambiente de monitoreo, con un tiempo de captación 450 min, lo cual produce un olor perceptible causando dolores de cabeza. Este valor de xantato Z6 presente en el aire, captado a través del equipo de monitoreo, equivale a 0.021 mg/día de xantato Z6.(día=24 horas)
9. Lo positivo de este trabajo es que la Metodología de Evaluación y Remoción de Xantatos en Procesos de Flotación utilizando el Xantato Z6 sirve de modelo para la Evaluación de otros Xantatos de composición química diversa y la remoción respectiva contribuyendo a la prevención del medio ambiente así como a la Salud de los trabajadores dentro del ámbito de trabajo, por otro lado permite el fortalecimiento de las relaciones sistema comunitario - ecosistemas asociadas a la Responsabilidad Social.

12. RECOMENDACIONES

1. Para flotar es necesario comprobar la dureza del agua a utilizar debido a que los carbonatos pueden conducir a precipitación de sales que perturben el proceso, haciéndolo ineficiente.
2. De acuerdo a los resultados de esta tesis, específicos para la cuantificación del Xantato amílico de potasio (Z6) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCS}_2\text{K}$ - PM = 202 g/mol, en los efluentes del proceso de flotación y en las emisiones gaseosas respectivas, se recomienda continuar investigando la cuantificación de los diversos xantatos debido a que cada uno de ellos tienen características químicas inherentes a su composición química, es decir se debe realizar curvas de calibración para cada tipo de xantato a ser utilizado en los procesos de Flotación dependiendo de las características del mineral a flotar. Para lo cual se brinda la información siguiente:
 - Xantato etílico de potasio (Z-3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCS}_2\text{K}$ - PM = 160
 - Xantato etílico de sodio (Z-4) $\text{C}_3\text{H}_5\text{NaOS}_2$ - PM = 144
 - Xantato isopropílico (Z-11) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCS}_2\text{Na}$ - PM = 158
 - Xantato sec-butílico (Z-12) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K}$ - PM = 188
 - Xantato sec-butílico (Z-12) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{Na}$ - PM = 172
 - Xantato isobutílico de sodio (Z-14) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OCS}_2\text{Na}$ - PM = 172
3. En base a las acciones realizadas en la recomendación 2, se recomienda realizar monitoreos continuos para obtener una data estadística consistente (30 datos) y elaborar gráficas de control definiendo el límite superior de advertencia (igual al promedio mas 2 veces la desviación estándar) y el límite superior de control (igual al promedio mas 3 veces la desviación estándar). El Límite superior de advertencia será el indicador para realizar la remoción de los xantatos en los efluentes líquidos y de las emisiones gaseosas en el proceso de flotación.
4. La ejecución de las recomendaciones 2 y 3 son las herramientas que preemitirán

a las Empresas mineras promover programas de sensibilización en la población, destacando la sostenibilidad del proceso de flotación mediante la evaluación analítica de los xantatos en sus residuos, incluyendo los impactos ambientales y las medidas de mitigación para evitar toda posibilidad de conflicto con las comunidades involucradas en el área de influencia.

CAPITULO IX

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Sutulov, *Flotación de minerales*, Instituto de Investigaciones Tecnológicas. Concepción (1963).
- [2] J. Yianatos, *Flotación de minerales*, (2005).
- [3] M. D. Moreno Grau, *Toxicología Ambiental*, España, (2003).
- [4] V. Astucuri T., *Introducción a la Flotación de minerales*, Lima - Peru, (1994).
- [5] O. Zapata-Perez, J. M. Pedrero Rios, *Ensayo de Toxicidad Aguda con larvas y juveniles de los peces Tilapias, Carpa y Ciclidos*, 155-165.
- [6] M. Nuñez, J. Hurtado, *Bioensayos de Toxicidad Aguda utilizando Daphnia magna straus (Cladorea, Daphniidae) desarrollada en medio de cultivo modificado*, Rev.Peru.Biol 12(1):165-170.(2005)
- [7] J. Silva, C. Fuentealba, E. Bay-Schmith, A. Larrain, *Estandarización del bioensayo de toxicidad aguda con Diplodon Chilensis usando un tóxico de referencia*, Gayana 71(2):135-141.(2007)
- [8] Stanley E. Manahan, *Environmental Science and Technology*, New York 179-186, 477-501
- [9] A.Lilia, *Introducción a la Toxicología Ambiental*, 53-79, México (1997)
- [10] J.Salager, A.Forgiaini de Guedez, *Fundamentos de la flotación*, Venezuela (2007)
- [11] Leja, *Surface Chemistry of Froth Fotation*, p. 231, USA (1973)
- [12] Carniel, Stein, *Método para la determinación de Trazas de Xantatos en las Aguas*, Fac. de Ing. Ambiental.UNI.
- [13] J.A. Romero Rojas, *Purificación del agua*, Ed. Escuela Colombiana de Ingeniería, p. 311-332, Colombia (2005)

- [14] R. Crites, G. Tchobanoglous, *Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones*, Ed. Mc Graw Hill, p.99-101, Colombia (2000)
- [15] USEPA, *Process Design Manual for Carbon Adsorption*, (1973)

CAPITULO X

13. GLOSARIO

1. **Apoptosis:** es una forma de muerte celular, que está regulada genéticamente
2. **Coalescencia:** es el proceso en el que dos dominios de fase de composición esencialmente idéntica entran en contacto para formar un dominio de fase mayor.
3. **Concentración letal media (CL50):** es la concentración de una sustancia que causa el 50% de la mortalidad a un grupo de organismos durante un período de experimentación.
4. **Defoliante:** Agente químico (producto agrícola o arma química) o biológico que provoca la caída de las hojas de las plantas
5. **Ganga:** Materia que acompaña a los minerales y que se separa de ellos como inútil.
6. **Mena:** es un mineral del que se puede extraer un elemento, un metal generalmente, por contenerlo en cantidad suficiente para ser aprovechado.
7. **Micelas:** conglomerado de moléculas que constituye una de las fases de los coloides. Es el mecanismo por el que el jabón solubiliza las moléculas insolubles en agua, como las grasas.
8. **Mojabilidad:** es la capacidad que posee un líquido para esparcirse sobre una superficie dada y esta en función del tipo de fluido y de la superficie sólida.
9. **Muerte:** un pez es considerado muerto si no se observa algún movimiento en sus opérculos, branquias y si no responde cuando la aleta caudal es tocada.
10. **Prueba estática:** es la prueba efectuada para evaluar la CL50 en donde la solución en donde se encuentran los peces (agua) no es cambiada durante el experimento.

11. **Sustancia estándar:** sustancia que es utilizada para comprobar y confirmar las condiciones de la prueba (verificar si hay reproducibilidad).