

UCH-FC
Q. Ambiental
A189
C.1



**INTERACCION ENTRE XANTATOS ALIFATICOS UTILIZADOS
EN LA INDUSTRIA MINERA NACIONAL Y
POLIELECTROLITOS CATIONICOS**

Seminario de Título
entregado a la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al título de

QUIMICO AMBIENTAL



CAROLINA ANDREA ACUÑA CARO

**PROFESOR PATROCINANTE Y DIRECTOR SEMINARIO DE TÍTULO:
DR. HERNÁN RÍOS PEÑA Y LILLO**

Agosto, 2001



*Con cariño para Justo e Isabel,
Mis mejores amigos...*

*A la estrella que desde el cielo
ilumina mi vida y guía mis pasos
donde quiera que estos vayan.*



AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos al Dr. Hernán Ríos por la libertad que me otorgó para desarrollar este tema, por su apoyo y confianza. Además agradezco el financiamiento del Proyecto Fondecyt N° 1000798. A la Dra. Marcela Urzúa por su amistad y permanente preocupación a lo largo del desarrollo de este trabajo. Agradecer la amabilidad, paciencia y amistad de la Sra. María Luz Peña, cuyo aporte fue especialmente importante. A todos los profesores del laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias; especialmente a la profesora Consuelo Gamboa, por su amistad y experiencia.

A mis grandes amores: mis padres y hermano, mi pequeña pero hermosa familia, gracias por su comprensión, paciencia y apoyo en todos los momentos, sobre todo en los difíciles.

Por el gran aporte que significó para mí, el apoyo de mis amigos sin cuya fuerza y buenos augurios el camino habría sido muy difícil. Gracias a mi compañero de siempre y gran amigo Alvaro, a mis amigos Luis, M^a Rosario, Jessica, Alejandra, Pablo, M^a Carolina, José, Patricia, Pamela, Claudio, Cecilia y Bernardita; y a todos los que de una u otra forma compartieron conmigo estos inolvidables años de universidad.

INDICE DE MATERIAS



Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
INDICE DE MATERIAS	iv
INDICE DE FIGURAS	vi
INDICE DE TABLAS	vii
RESUMEN	viii
I. INTRODUCCION	1
1.1 XANTATOS EN MINERÍA	2
1.2 TEORÍAS DE LA ACCIÓN COLECTORA DE LOS XANTATOS	8
1.3 PROPIEDADES QUÍMICAS Y REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN DE LOS XANTATOS	10
1.4 APLICACIÓN DE LOS POLIELECTRÓLITOS EN MEDIO AMBIENTE	13
1.5 MODELO DE INTERCAMBIO IÓNICO	15
1.6 a.OBJETIVO GENERAL Y b. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
1.7 HIPÓTESIS DE TRABAJO	18
II. PARTE EXPERIMENTAL	19
2.1 SÍNTESIS DE LA SAL CUATERNARIA DE LA POLI[4-VINILPIRIDINA]	19
2.2 OBTENCIÓN DE LA CONSTANTE DE ASOCIACIÓN, (K _a)	21
2.3 INSTRUMENTOS UTILIZADOS	22
III. RESULTADOS Y DISCUSION	23
3.1 ESPECTRO DE ABSORCIÓN PARA XANTATO	23
3.2 DETERMINACIÓN DE LAS ABSORTIVIDADES MOLARES, (ε _{max})	24

3.3	TRATAMIENTO DE DATOS	27
3.4	DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE ASOCIACIÓN, (K_a), DE LOS SISTEMAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	29
3.5	DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE ESTÁNDAR DEL PROCESO DE INTERCAMBIO, (ΔG°)	40
3.6	DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD DE LA FASE ACUOSA	42
IV.	CONCLUSIONES	44
V.	BIBLIOGRAFIA	47





INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama de Flujo: Obtención de Cu a partir de Mineral Sulfurado	3
Figura 1.2 Celda de Flotación Fagergren	4
Figura 1.3 Estructura del Ácido Xántico y Xantato	7
Figura 1.4 Mecanismo de acción colectora de los xantatos. Teoría de Adsorción Iónica	9
Figura 1.5 Segmento de una Resina de Intercambio Catiónico	14
Figura 2.1 Estructura del derivado cuaternario de la poli[4-vinilpiridina]	20
Figura 2.2 (a) Espectro de la poli[4-vinilpiridina] (P ₄ VPy), (b) Espectro IR de la poli[4-vinilpiridina] cuaternaria (P ₄ VPyC _n Br)	20
Figura 3.1 Espectro Etilxantato de sodio con $\lambda_{m\acute{a}x}$ 301nm	23
Figura 3.2 Curva de Calibración Amilxantato	25
Figura 3.3 Curva de Calibración Butilxantato	25
Figura 3.4 Curva de Calibración Isopropilxantato	26
Figura 3.5 Curva de Calibración Etilxantato	26
Figura 3.6 $\{([X]_i / [X]_w) - 1\}^2$ versus $\{(\Delta / [X]_w) + 1\}$ para el intercambio iónico AX/C ₆ , AX/C ₈ y AX/C ₁₀	30
Figura 3.7 $\{([X]_i / [X]_w) - 1\}^2$ versus $\{(\Delta / [X]_w) + 1\}$ para el intercambio iónico BX/C ₆ , BX/C ₈ y BX/C ₁₀	31
Figura 3.8 $\{([X]_i / [X]_w) - 1\}^2$ versus $\{(\Delta / [X]_w) + 1\}$ para el intercambio iónico IPX/C ₆ , IPX/C ₈ y IPX/C ₁₀	32
Figura 3.9 $\{([X]_i / [X]_w) - 1\}^2$ versus $\{(\Delta / [X]_w) + 1\}$ para el intercambio iónico EX/C ₆ , EX/C ₈ y EX/C ₁₀	33
Figura 3.10 K _a versus el número de átomos de carbono en la cadena lateral del polielectrólito	38

INDICE DE TABLAS



Tabla 3.1 Absortividades Molares para los diferentes xantatos, (ϵ_{\max})	27
Tabla 3.2 Datos para el sistema Butilxantato/ C_{10}	28
Tabla 3.3 Constantes de asociación experimentales, (K_a)	34
Tabla 3.4 Energía libre estándar de intercambio, (ΔG°)	40
Tabla 3.5 Conductividad Específica de la Fase Acuosa	42

RESUMEN

En el presente Seminario de Título se estudia la interacción entre xantatos alifáticos de diferente longitud de cadena lateral, *etilo*, *isopropilo*, *butilo y amilo* y polielectrólitos anfipáticos derivados cuaternarios de la poli[4-vinilpiridina] con cadenas laterales de bromuro de n-alquilo de 6, 8 y 10 átomos de carbono, a través de la interfase agua/cloroformo. Uno de los objetivos del Seminario se centra en la determinación de las constantes de asociación, K_a , que permiten establecer la selectividad del polielectrólito en estudio por esta serie de xantatos alifáticos. Para el logro de este propósito se determinaron las K_a mediante un modelo que supone intercambio iónico 1:1 y que el grado de disociación del polielectrólito es nulo, no cambia durante todo el proceso. Las K_a determinadas se compararon con aquellas obtenidas en otros polielectrólitos catiónicos y en otros sistemas del tipo doble capa eléctrica. La concentración inicial y final de cada xantato estudiado se determinó por espectrofotometría a una longitud de onda de 301 nm. Las K_a encontradas son semejantes a las informadas en estos sistemas, sin embargo presentan un comportamiento distinto con relación al aumento de su magnitud tanto con la longitud de la cadena lateral del xantato, como con la del polielectrólito anfipático.

INTRODUCCION

La Minería es una de las actividades industriales que aporta gran cantidad de desechos nocivos para el medio ambiente y, consecuentemente para la salud humana. Por esta razón resulta de vital importancia, especialmente en nuestro país, desarrollar estudios científicos, básicamente de carácter físico químico que permitan plantear soluciones para el tratamiento de los desechos emitidos y, de esta forma, encontrar las vías para mejorar la calidad de vida de las personas que se encuentran expuestas a este tipo de contaminación, la cual afecta tanto la calidad del aire como de los suelos y cursos de agua.

Dentro de este contexto, la necesidad de implementar tecnologías que nos permitan un desarrollo productivo y económico en armonía con el medio ambiente se hace cada vez mayor. Es así como los estudios científicos sobre este tipo de temas son el inicio para encontrar posibles soluciones y, de esta forma, dar paso a posteriores diseños y aplicaciones en los procesos industriales que favorezcan un desarrollo sustentable.

Los estudios de ciencias básicas aplicados a ésta problemática son escasos, especialmente en países en vías de desarrollo como el nuestro, que recién en los últimos años en respuesta a las exigencias de los mercados internacionales, ha demostrado mayor interés o se ha visto forzado a resolver los problemas medioambientales asociados con la producción industrial.

1.1 XANTATOS EN MINERÍA

El enriquecimiento de un mineral mediante Flotación genera residuos peligrosos para el ecosistema, sin embargo este mecanismo de producción es ampliamente utilizado en el rubro de la minería¹. Por ejemplo, para que un mineral cuprífero sea rentable en Chile se requiere que tenga una "ley" no menor al 1%. Por lo tanto, los volúmenes de producción de cobre anual dan una idea de la cantidad de residuos indeseables que genera tal proceso productivo. En éste, la Flotación se utiliza para separar minerales mixtos o finamente interestratificados, a fin de concentrarlos por separado. Para ello se utilizan sustancias químicas especiales, conocidos como agentes colectores, que producen reacciones tensoactivas fisico-químicas en el mineral.

En la Figura 1.1 se muestran los procesos básicos de extracción de un mineral. La materia prima debe ser triturada con anterioridad, de manera que queden únicamente interestratificaciones mínimas de los materiales a ser separados. Luego, la mena es introducida en celdas de Flotación (Figura 1.2) que contienen la solución que le otorga características hidrofóbicas a las partículas del mineral que se desea concentrar. De esta forma, e insuflando aire desde el fondo del recipiente, estas partículas se adhieren a las burbujas de aire subiendo con ellas a la superficie en forma de espuma. Los fragmentos sobrantes, desde las partículas ultrafinas hasta las de tamaño coloidal sedimentan lentamente dando origen a los lodos residuales.

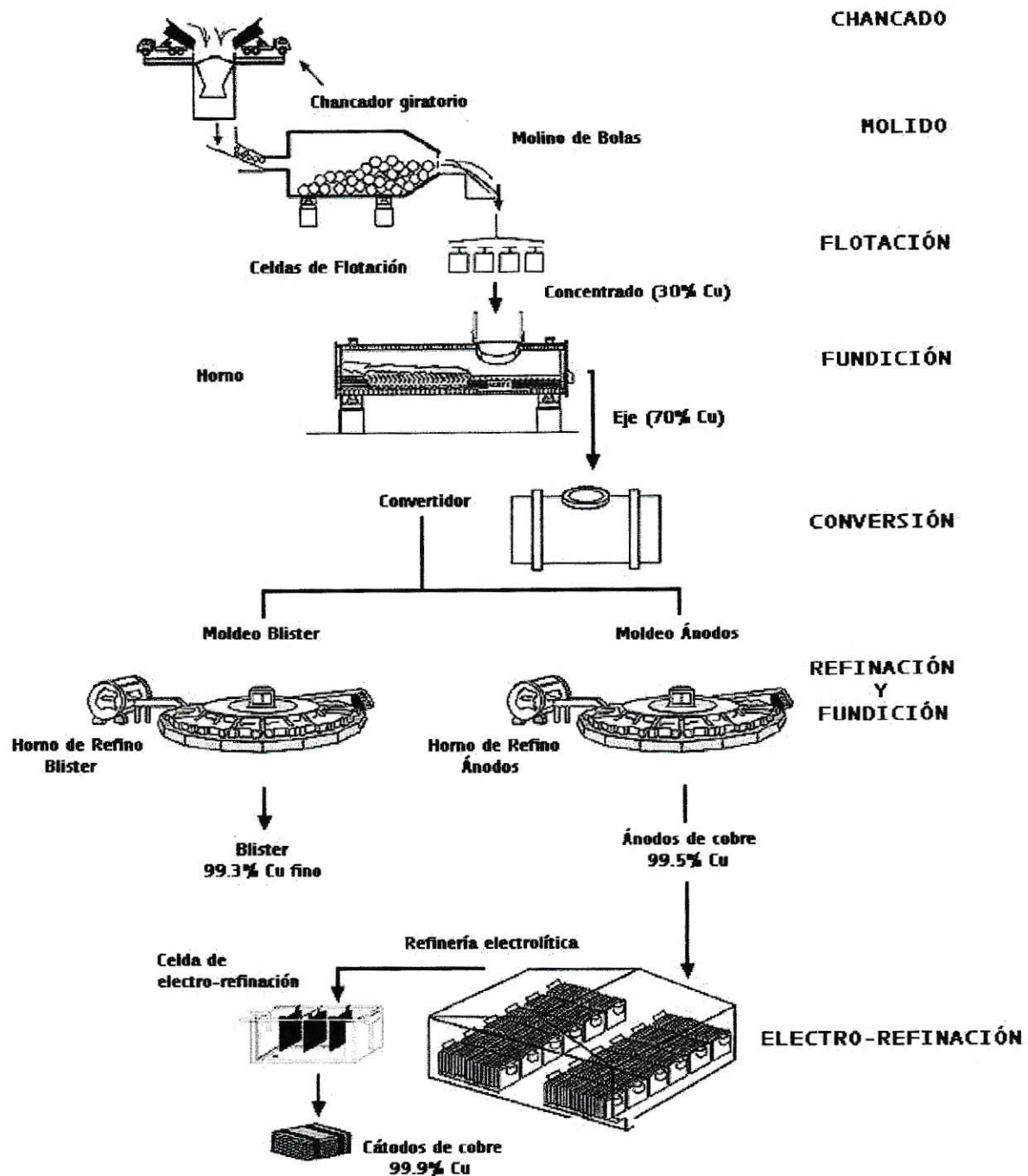


Figura 1.1 Diagrama de Flujo: Obtención de Cu a partir de Mineral Sulfurado². Los cátodos se obtienen de minerales sulfurados con una ley de 0,5 a 1,2% de cobre. Mediante el proceso de Flotación se convierte al mineral triturado en un concentrado de 30% de cobre, el cual es fundido para llegar a un eje de 70% de cobre. Luego se somete a fusión en hornos convertidores para llegar a una pureza de 99%, eliminando impurezas adicionales a través de refinación obteniendo Blister (99.3% Cu) y Ánodos (99.5% Cu). Estos últimos siguen el proceso de electro-refinación a través del cual se obtienen cátodos que contienen 99.99% de cobre.

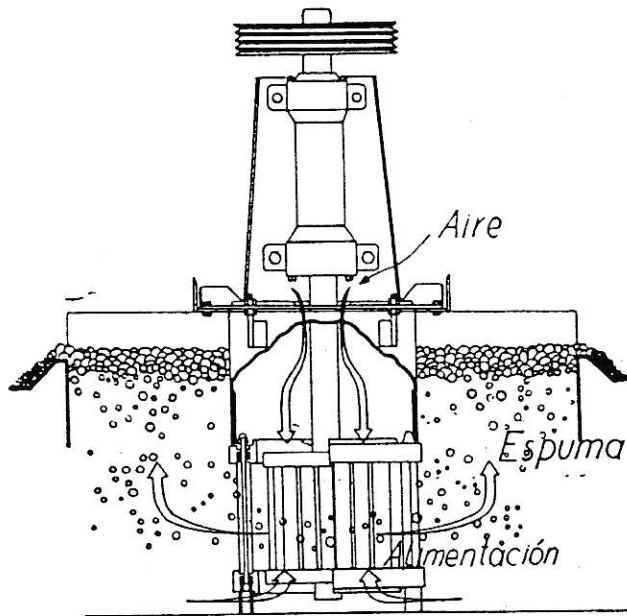


Figura 1.2 *Celda de Flotación Fagergren*³. El aire de la atmósfera ingresa a través de un cilindro con algunas perforaciones que encierra el eje central en cuyo extremo inferior está el rotor. Este succiona desde arriba el aire y desde abajo la pulpa, que al chocar en su interior produce que la pulpa se impregne de aire.

Los reactivos de Flotación se dividen en *espumantes*, *modificadores* y *colectores*.

Los reactivos *espumantes* como terpenos, cresol, metil isobutil carbinol, etc., determinan el tamaño de las burbujas de aire y estabilizan la espuma en la celda de Flotación. Su consumo para tratar minerales sulfurados se encuentra entre los 5 y 50 gramos por tonelada de mineral bruto.

Dentro de los reactivos *modificadores* se emplea comúnmente cal o hidróxido de sodio para ajustar la alcalinidad y ácido sulfúrico para acidular. Además, se utilizan reactivos de pasivación o activación, por ejemplo, sulfato de zinc y sulfato de cobre, respectivamente, para acentuar las diferencias de impermeabilidad de los distintos minerales a separar. En la Flotación selectiva de minerales sulfurados se emplean cianuros alcalinos. En caso de agregarlos, la pulpa debe ser siempre alcalina para evitar el escape de ácido cianhídrico a la atmósfera. Las cantidades añadidas varían entre 1 y 10 gramos por tonelada de mineral. Otros reactivos que se emplean en este proceso selectivo son el sulfuro de sodio, el dicromato de potasio y los formadores de complejos, como por ejemplo el ácido etilendiamino tetracético, EDTA.

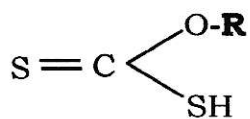
Los reactivos *colectores* son compuestos tensoactivos de carácter orgánico que impermeabilizan la superficie del mineral y son seleccionados en función de los diversos minerales. Por ejemplo, para minerales no sulfurados se requieren entre 100 y 1000 gramos de sulfonato de alquilo, como sulfonato de butilo, o de ácidos grasos no saturados provenientes de la oxidación de aceites vegetales, como ácido esteárico o palmítico, por tonelada de mineral. Para los minerales sulfurados se requieren entre 10 y 500 gramos de xantato por tonelada de mineral. Debido a que en Chile el mineral de cobre se encuentra en grandes cantidades como sulfuros de distinta

composición, como la calcocita (Cu_2S), covelita (CuS), calcopirita (CuFeS_2) y bornita (Cu_5FeS_4); es posible extraer el cobre mediante la aplicación de xantatos.

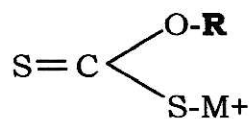
En relación con lo anterior, los xantatos presentan alta eficiencia colectora ya que pueden ser utilizados en muy baja concentración y aún así obtener resultados satisfactorios; además la facilidad de su obtención en términos económicos y técnicos es otra de las ventajas que favorecen la elección de estos compuestos.

Desde su introducción como agentes colectores de mineral en 1925, han sido objeto de múltiples estudios y aplicaciones^{4,12}. En efecto, los xantatos alifáticos se han utilizado como agentes quelantes en Química Analítica⁴ y en muchas otras aplicaciones tales como agentes acelerantes en procesos de vulcanización de caucho⁵, en la industria de celulosa⁶, como catalizador en la polimerización de olefinas⁷, etc. Desde el punto de vista básico, se ha estudiado la interacción de micelas y xantatos alifáticos⁸. También se ha propuesto y probado un método que permite vía xantatos intercambiar contraiones en sistemas micelares catiónicos⁹ y polielectrólitos¹⁰. Algunos complejos de xantatos han sido recientemente usados como compuestos antivirales y antitumorales^{11,12}.

Los xantatos (Figura 1.3) son sales derivadas del ácido xántico, el cual es un ácido alquílico ditiocarbónico con los dos átomos de oxígeno del ácido carbónico reemplazados por azufre y un átomo de hidrógeno reemplazado por un grupo alquilo. La fórmula global de estos compuestos corresponde a $\text{R-O-CS}_2\text{M}^+$, en donde R es un radical alifático lineal o ramificado y M^+ un ion alcalino, generalmente, Na^+ o K^+ .



ácido xántico

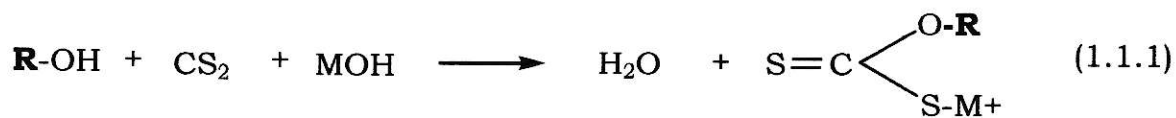


xantato

Figura 1.3 Estructura del Ácido Xántico y Xantato.

El átomo de hidrógeno del ácido xántico no sólo puede ser reemplazado por el ion de un metal alcalino, sino que también por uno alcalino térreo o por un segundo grupo alquilo, dando origen a otro tipo de compuesto.

La obtención química de estos compuestos, se realiza a partir de la reacción entre disulfuro de carbono, un alcohol y una base de un metal alcalino. Los tres reactivos se deben encontrar en la razón estequiométrica 1:1:1, con eliminación de una molécula de agua. La reacción general es:



1.2 TEORÍAS DE LA ACCIÓN COLECTORA DE LOS XANTATOS

Las teorías acerca de la acción colectora de los xantatos⁵, han servido para llevar a cabo estudios relacionados con la química de superficie de estos compuestos, junto con la determinación de constantes fisicoquímicas tales como solubilidad, velocidad de oxidación e interacción con iones metálicos bajo diferentes condiciones.

El mecanismo de acción de estos compuestos comprende la adsorción de los iones xantato en la superficie del mineral. Se forma así una película hidrofóbica de cuya naturaleza depende la eficiencia de la colección. Además, ésta depende de la solubilidad relativa de los xantatos de metales pesados y de la química de las soluciones de xantato bajo las complejas condiciones de Flotación.

Por otra parte, la *Teoría de la Solubilidad* desarrollada por Taggart^{5,13,14}, se basa en el supuesto de que el compuesto formado en la superficie del mineral es menos soluble que el compuesto libre en la solución. Además, supone la oxidación de la superficie del mineral para dar origen a compuestos oxisulfurados, los que reaccionarían con el xantato formando el film hidrofóbico. Sin embargo, esta teoría no logra explicar la flotación selectiva de minerales utilizando xantatos.

En 1950 Cook y Nixon^{5,15}, propusieron la *Teoría de Adsorción Molecular Neutra* según la cual el xantato disuelto en la solución, se hidroliza, aumentando la concentración de ácido xántico, siendo este compuesto el que se adsorbe en la superficie mineral.

Otra teoría, propuesta por Wark y Cox^{5, 16,17} y, posteriormente, por Gaudin^{5,18}, supone que la adsorción de iones xantato ocurre por procesos de

intercambio iónico; esta teoría denominada de *Adsorción Iónica* (Figura 1.4), es la más aceptada como una explicación válida para el mecanismo de acción de los xantatos.

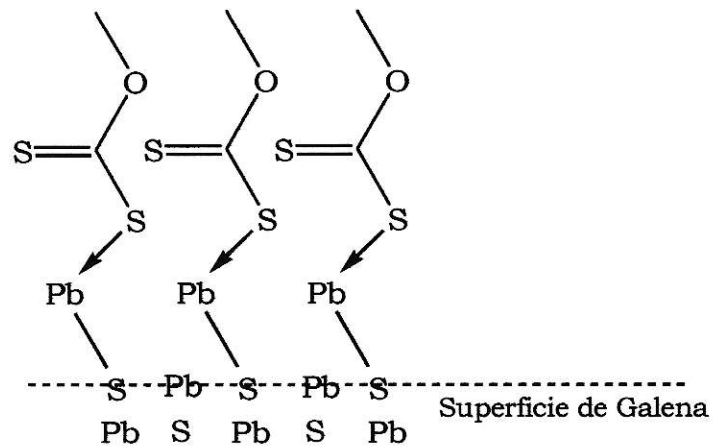


Figura 1.4 *Mecanismo de acción colectora de los xantatos. Teoría de adsorción Iónica.* Representación de un film monomolecular de xantato adsorbido sobre la superficie de galena (PbS), formado en solución diluida de xantato⁵.

1.3 PROPIEDADES QUÍMICAS Y REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN DE LOS XANTATOS.

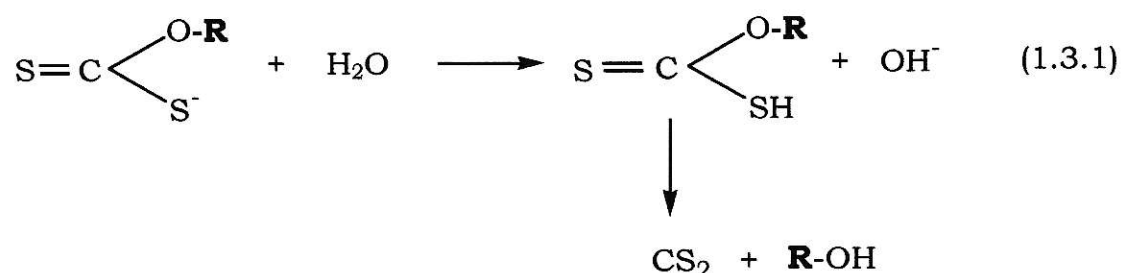
Los xantatos de metales alcalinos en estado sólido, son de color amarillo pálido cuando están puros y desprenden un olor muy débil. Sin embargo, si estos permanecen en la atmósfera por un período de tiempo apreciable, adquieren un color amarillo oscuro y un olor bastante desagradable, parecido al del CS₂. Esto se atribuye a los productos de su lenta descomposición en la atmósfera, la mayoría de los cuales corresponden a compuestos organosulfurados, razón principal de los malos olores percibidos aún en bajas concentraciones.

Un comportamiento similar se observa para los xantatos en soluciones acuosas; cuando están puros se disuelven fácilmente en agua generando una solución cristalina. Al encontrarse más tiempo en contacto con la atmósfera, su descomposición se produce principalmente por reacciones de hidrólisis y oxidación.

Dentro de los productos generados por la descomposición de los xantatos en estado sólido se encuentran los dixantógenos, alcoholes, azufre elemental, mercaptanos, mercaptidos y sulfuros metálicos.

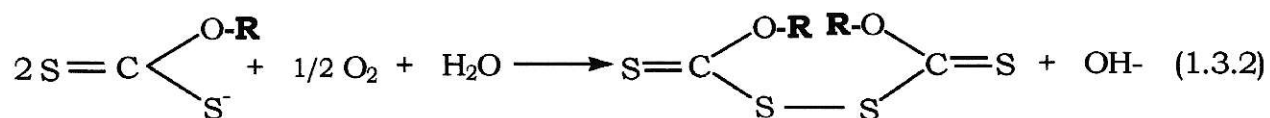
La descomposición de los xantatos en soluciones acuosas presenta mayor interés debido a su importancia en el proceso de Flotación de mineral por lo cual, estas reacciones han sido analizadas en numerosos estudios, tanto desde el punto de vista de su cinética como de la termodinámica involucrada⁵. Generalmente, la descomposición de xantato en medio acuoso puede seguir caminos diferentes dependiendo del pH del medio y de la presencia de oxígeno disuelto.

Los xantatos en solución acuosa se disocian dando origen a los cationes metálicos y aniones xantato. Si bien ellos son electrólitos fuertes y el ácido xántico es un ácido bastante fuerte, en la solución se lleva a cabo un proceso paulatino de hidrólisis, la que genera ácido xántico que posteriormente se descompone en disulfuro de carbono y el alcohol respectivo. La Ecuación (1.3.1) resume los procesos mencionados:



Esta Ecuación permite establecer que la descomposición de xantato se puede ver favorecida a bajos pH debido a la neutralización de los iones OH^- producidos.

Por otra parte, en presencia de oxígeno el xantato puede ser oxidado a dixantógeno que también presenta características tensoactivas (Ecuación 1.3.2).



La presencia de dixantógeno puede provocar turbidez en la solución de xantato expuesta a la atmósfera. Sin embargo, en un medio alcalino con un pH cercano a 9, esta reacción es suprimida.

En general, los xantatos en disolución o en estado sólido se descomponen dependiendo del pH del medio, de la temperatura y de la acción de la luz. En todos los casos se libera CS₂ y el alcohol respectivo. Por lo tanto, una vez utilizados en el proceso mencionado, representan un riesgo para el medio ambiente debido a que los productos de su descomposición, son altamente contaminantes. Un ejemplo de ello es el efecto que produce la presencia de alcoholes en cuerpos de agua disminuyendo su tensión superficial, lo cual se relaciona directamente con la concentración de oxígeno disuelto dificultando el desarrollo de vida en los mismos. La gravedad que presenta este tipo de contaminación, queda de manifiesto al mencionar el episodio ocurrido en 1997, que afectó al pueblo de Quillagua en la segunda región de nuestro país, producto de la infiltración de estos compuestos desde el tranque de relave Sloman perteneciente a la división Chuquicamata de Codelco-Chile, hacia el río Loa.

Como se ha mencionado anteriormente, las concentraciones de xantato utilizadas en el proceso de flotación son bajas. Sin embargo, si se consideran las magnitudes de mineral bruto que se extraen diariamente y teniendo en cuenta que una explotación moderna procesa un promedio de hasta 50.000 ton/día; la cantidad anual de xantatos requerida es de aproximadamente 1.825 ton/año (suponiendo una dosificación de 100g de xantato por tonelada de mineral) que pasan a formar parte de los residuos acumulados en los tranques de relave.

1.4 APLICACIÓN DE POLIELECTRÓLITOS EN EL MEDIO AMBIENTE.

En los últimos años se ha descubierto que los polímeros pueden ser una herramienta útil para resolver problemas ambientales, a través de sistemas de intercambio iónico, como resinas, y en sistemas de filtración. De esta manera, han sido utilizados ampliamente en el tratamiento de aguas residuales.

Por ejemplo, los filtros de fibra que remueven las partículas contaminantes de los flujos de gas, contienen polímeros; así como las membranas utilizadas para ultrafiltración y osmosis reversa en el tratamiento de aguas. Estas membranas están formadas por capas muy delgadas de polímeros sintéticos.

Los solutos orgánicos pueden ser removidos desde el agua por sorción en gotas hidrofóbicas-organofílicas de resinas de Amberlita. Metales pesados contaminantes son removidos desde aguas residuales con resinas de intercambio catiónico fabricadas con polielectrólitos que presentan grupos funcionales aniónicos. Comúnmente estas resinas intercambian iones sodio, Na^+ , inocuos para el medio ambiente por los tóxicos iones metálicos presentes en agua. La Figura 1.5 muestra un segmento de la estructura polimérica de una resina de intercambio catiónico con iones sodio. Las resinas de intercambio iónico se utilizan también en reactores nucleares para remover trazas de metales, algunos de los cuales pueden ser radiactivos, desde las aguas utilizadas en el reactor para intercambio de calor ¹⁹.

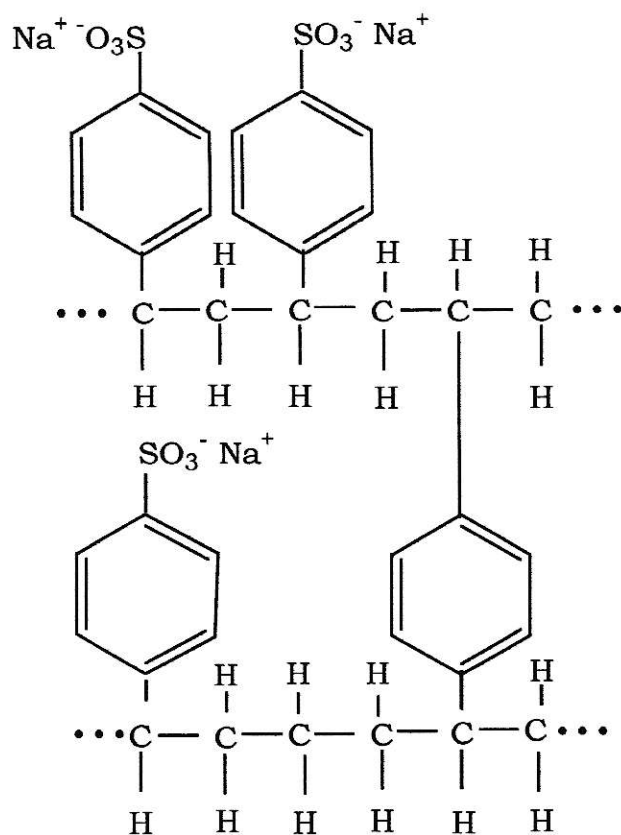
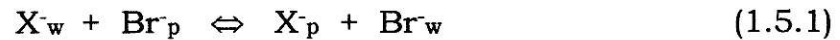


Figura 1.5 Segmento de una Resina de Intercambio Catiónico. Los iones sodio se intercambian por iones de metales pesados.

En este trabajo se estudia la interacción entre polielectrólitos catiónicos y xantatos alifáticos. Dicha interacción se determina a partir de la obtención de la constante de asociación con el propósito de establecer cuán efectivos pueden ser este tipo de sistemas o sus análogos para retener xantatos, disminuyendo sus efectos nocivos para el medio ambiente.

1.5 MODELO DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las constantes de asociación, K_a , se determinaron de acuerdo con el siguiente modelo que supone un intercambio iónico 1:1 según el siguiente equilibrio:



En donde X^- representa un contraión xantato a ser intercambiado por bromuro; **w** y **p** se refieren a la fase acuosa y polimérica, respectivamente.

De acuerdo con la Ecuación (1.5.1), la K_a , es:

$$K_a = [X^-]_p [Br^-]_w / [X^-]_w [Br^-]_p \quad (1.5.2)$$

La concentración inicial de X^- es:

$$[X^-]_i = [X^-]_p + [X^-]_w \quad (1.5.3)$$

Y similarmente, la concentración inicial de bromuro coincidente con la de polielectrólito es:

$$[Cp] = [Br^-]_i = [Br^-]_w + [Br^-]_p \quad (1.5.4)$$

En donde $[Cp]$ es la concentración de polímero. Por otra parte, el polielectrólito en un medio de baja constante dieléctrica se comporta como un polímero no-iónico cuyo grado de disociación debería ser nulo:

$$[Cp] = [Br^-]_p + [X^-]_p \quad (1.5.5)$$

La Ecuación (1.5.5), establece que el polielectrólito tiene condensados contraiones bromuro o X⁻. Igualando las Ecuaciones (1.5.4) y (1.5.5) es posible obtener:

$$[\text{Br}^-]_w = [\text{X}^-]_p \quad (1.5.6)$$

La que establece la condición de intercambio 1:1. Cuando un ion bromuro migra a la fase acuosa entonces simultáneamente otro ion X⁻, que pertenece a la fase acuosa, debería ir a la fase orgánica a neutralizar la carga del polielectrólito.

Con estas suposiciones es posible obtener la siguiente expresión lineal:

$$\{ [\text{X}^-]_i - [\text{X}^-]_w \}^2 / [\text{X}^-]_w = K_a \{ [\text{Cp}] - [\text{X}^-]_i + [\text{X}^-]_w \} \quad (1.5.7)$$

que puede ser escrita como:

$$\{ [\text{X}^-]_i - [\text{X}^-]_w \}^2 / [\text{X}^-]_w = K_a \Delta + K_a [\text{X}^-]_w \quad (1.5.8)$$

Con $\Delta = [\text{Cp}] - [\text{X}^-]_i$. Dividiendo la Ecuación (1.5.8) por $[\text{X}^-]_w$ es posible obtener la siguiente expresión lineal:

$$\{ ([\text{X}^-]_i / [\text{X}^-]_w) - 1 \}^2 = K_a \{ (\Delta / [\text{X}^-]_w) + 1 \} \quad (1.5.9)$$

Por lo tanto, bajo condiciones experimentales apropiadas un gráfico del primer término versus $(\Delta / [\text{X}^-]_w) + 1$ debería ser lineal con pendiente K_a .

1.6a OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo es estudiar la interacción entre xantatos alifáticos de diferente longitud de cadena lateral: etilo, isopropilo, butilo y amilo, utilizados en la industria minera y polielectrólitos catiónicos del tipo piridínico, derivados cuaternarios de la poli[4-vinilpiridina], a través de interfases.

1.6b OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.6.1 Determinar las constantes de asociación, K_a , entre xantatos alifáticos y polielectrólitos catiónicos aludidos.
- 1.6.2 Determinar la validez de un modelo de intercambio iónico para evaluar la especificidad de los polielectrólitos mencionados por una familia de contraiones anfipáticos del tipo xantatos alifáticos.
- 1.6.3 Comparar las energías libres estándar de transferencia desde el agua a la fase polimérica con las magnitudes reportadas en sistemas análogos del tipo doble capa eléctrica.
- 1.6.4 Determinar la eficiencia de estos sistemas para atrapar iones xantatos y su potencial uso como agentes descontaminantes.

1.7 HIPÓTESIS DE TRABAJO

Se determinan las constantes de asociación K_a a través de un modelo de intercambio iónico en interfases. Una fase contiene un polielectrólito anfipático disuelto en un solvente orgánico y la otra está constituida por una fase acuosa que contiene un electrólito anfipático 1:1 simple, tal como un xantato alifático de grado creciente de hidrofobicidad.

Dentro del marco experimental mencionado, las hipótesis del presente Seminario de Título son las siguientes:

1.7.1 Las constantes de asociación K_a aumentan con la longitud de cadena del contraión anfipático intercambiado por bromuro para un mismo tipo de polielectrólito.

1.7.2 Las K_a no dependen de la longitud de cadena lateral del polielectrólito para un mismo tipo de contraión.

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE LA SAL CUATERNARIA DE LA POLI[4-VINILPIRIDINA]

Los polielectrólitos utilizados fueron sales cuaternarias de la poli[4-vinilpiridina] con cadenas alquílicas lineales de bromuro de 6, 8 y 10 átomos de carbono, y fueron denominados C₆, C₈ y C₁₀, respectivamente (Figura 2.1). La poli[4-vinilpiridina] fue un producto comercial de Polysciences, Inc. Warrington, PA, USA con un peso molecular promedio de 60.000.

La síntesis fue llevada a cabo refluendo una solución de polímero en CHCl₃ con una cantidad estequiométrica del bromuro de 1-n-alquilo respectivo. La reacción fue seguida mediante la desaparición de la banda de absorción al IR del residuo piridínico a 1600 cm⁻¹ y la consecuente aparición de la banda a 1640 cm⁻¹ correspondiente al derivado cuaternario. La reacción se consideró terminada toda vez que la banda de 1600 cm⁻¹ desapareció totalmente (Figura 2.2). El polímero cuaternario fue precipitado desde las soluciones de cloroformo adicionando acetato de etilo como no-solvente. Los precipitados respectivos fueron lavados, filtrados y secados al vacío a temperatura ambiente. Los polímeros con 6 o más átomos de carbono en la cadena lateral fueron solubles en CHCl₃, mientras que el polielectrólito con 5 átomos de carbono en la cadena lateral fue parcialmente soluble en agua. No fue posible obtener polielectrólitos con cadenas laterales de más de 10 átomos de carbono, al menos no completamente cuaternizados.

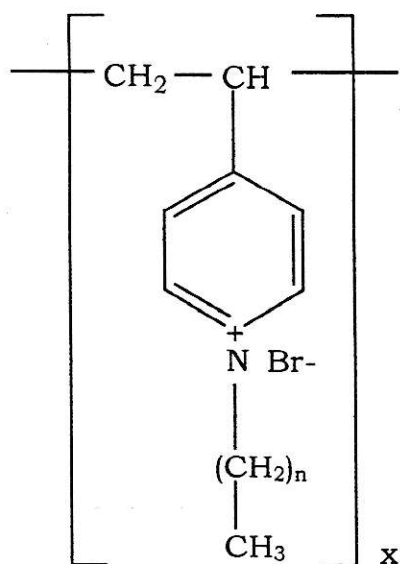


Figura 2.1 Estructura del derivado cuaternario de la poli[4-vinilpiridina], (P4VC_nPyBr). Con n= 5, 7 y 9.

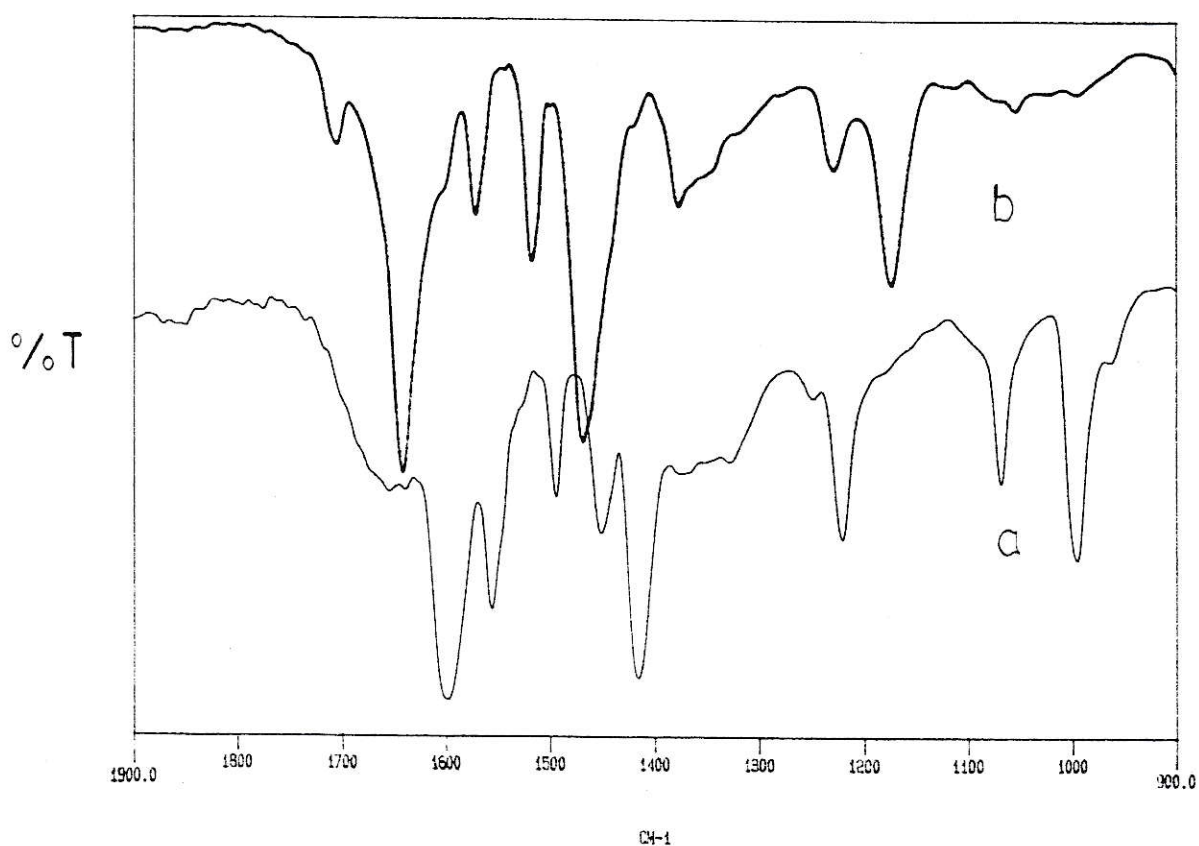


Figura 2.2 (a) Espectro IR de la poli[4-vinilpiridina] (P4VPy), (b) Espectro IR de la poli[4-vinilpiridina] cuaternaria (P4VC_nPyBr).

2.2 OBTENCIÓN DE LA CONSTANTE DE ASOCIACIÓN, K_a .

Los experimentos de intercambio iónico se llevaron a cabo a través de la interfase agua /CHCl₃ utilizando xantatos alifáticos de diferente longitud de cadena lateral: etilo [EX], isopropilo [IPX], butilo [BX] y amilo [AX], como los iones solubles en agua a ser intercambiados por iones bromuro presentes como contraiones en la fase orgánica. El volumen de incubación fue de 5 mL, para ambas fases.

Las concentraciones de los xantatos alifáticos fueron determinadas por espectrofotometría a una longitud de onda de 301 nm.

Debido a la naturaleza anfipática de los iones xantato, ellos pueden migrar desde el seno de la fase acuosa hacia la interfase, disminuyendo *per se* su concentración de equilibrio en el seno de la solución acuosa. Por esto fue necesario medir la absorbancia de un blanco sin polímero en la fase orgánica. El equilibrio de intercambio iónico se logró, a los 6 días en todos los casos. El proceso de intercambio iónico se consideró finalizado cuando la absorbancia debida a la presencia del xantato residual en la fase acuosa fue constante en el tiempo.

Las absorptividades molares de cada xantato, ϵ_{max} , fueron determinadas en agua pura. Las concentraciones de xantato se mantuvieron constantes durante todo el período de incubación: [AX] $4,0 \cdot 10^{-5} M$, [BX] y [EX] $4,5 \cdot 10^{-5} M$, [IPX] $5,0 \cdot 10^{-5} M$. La concentración de polielectrolito, [C_P], se hizo variar desde $7,5 \cdot 10^{-6} M$ a $6,5 \cdot 10^{-5} M$. Obviamente, cuando [C_P] = [AX], [C_P] = [BX] [C_P] = [EX], [C_P] = [IPX], la razón encontrada fue unitaria.

Además, para establecer si el polielectrólito se disociaba en la interfase, se midió la conductividad de la fase acuosa en ausencia de xantato, para las distintas concentraciones de polielectrólito empleada. En este caso el volumen empleado para ambas fases fue 20mL.

Todas las mediciones fueron realizadas a 25 ± 0.01 °C y ajustando las soluciones acuosas a pH = 11, con solución al 5% de KOH para evitar la descomposición *per se* del xantato. Los xantatos fueron reactivos comerciales de Hoechst Chile Ltda. y fueron recristalizados a 40°C desde el par agua/acetona como solvente-precipitante, respectivamente.

2.3 INSTRUMENTOS UTILIZADOS

- Espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS modelo 160.
- Conductivímetro Radiometer Modelo CDM 83 utilizando una celda de inmersión de placas de Pt con una constante de $1,295 \text{ cm}^{-1}$.
- Espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer System 2000, utilizado en la obtención de los espectros de la P4VPy y la P4VC_nPyBr.

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 ESPECTRO UV-VIS DE XANTATO

Para determinar la concentración de xantato presente en la fase acuosa, se midió la absorbancia de esta en el UV-VIS a la longitud de onda para la cual se obtuvo una absorbancia máxima. A partir del espectro que se muestra en la Figura 3.1 para Etilxantato, se tiene un $\lambda_{\text{máx}}$ a 301 nm, el cual se observa también para los demás xantatos estudiados.

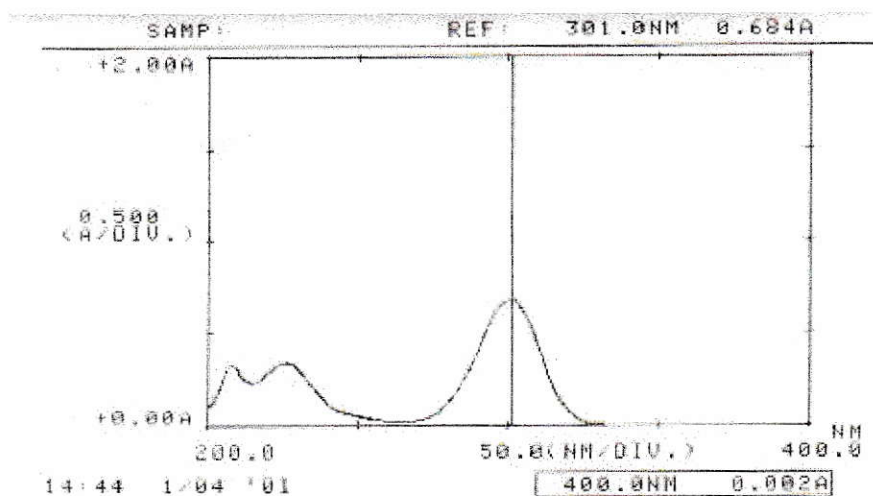


Figura 3.1 Espectro Etilxantato de sodio con $\lambda_{\text{máx}}$ 301nm.

3.2 DETERMINACIÓN DE LAS ABSORTIVIDADES MOLARES, (ϵ_{\max}).

Con el propósito de determinar las absorptividades de cada xantato, fue necesario realizar sus respectivas curvas de calibración. Las Figuras 3.2 a 3.5 muestran las curvas obtenidas para Amilxantato [AX], Butilxantato [BX], Isopropilxantato [IPX] y Etilxantato[EX], respectivamente.

En todos los casos es posible observar que los coeficientes de correlación se encuentran cercanos a la unidad, lo cual permitió obtener absorptividades molares confiables a partir de las pendientes obtenidas. Estos valores se resumen en la Tabla 3.1 junto con las concentraciones de xantato utilizadas para la determinación de las constantes de asociación, (K_a).

Las absorptividades obtenidas son similares a las informadas⁸ para xantatos en solución acuosa medidas a una longitud de onda de 301nm, excepto para IPX, ya que el valor de referencia encontrado fue igual a 16285 [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]. Esta diferencia se puede atribuir a la naturaleza del xantato estudiado, debido a que en el presente trabajo se utiliza Isopropilxantato y el de literatura corresponde a Propilxantato.

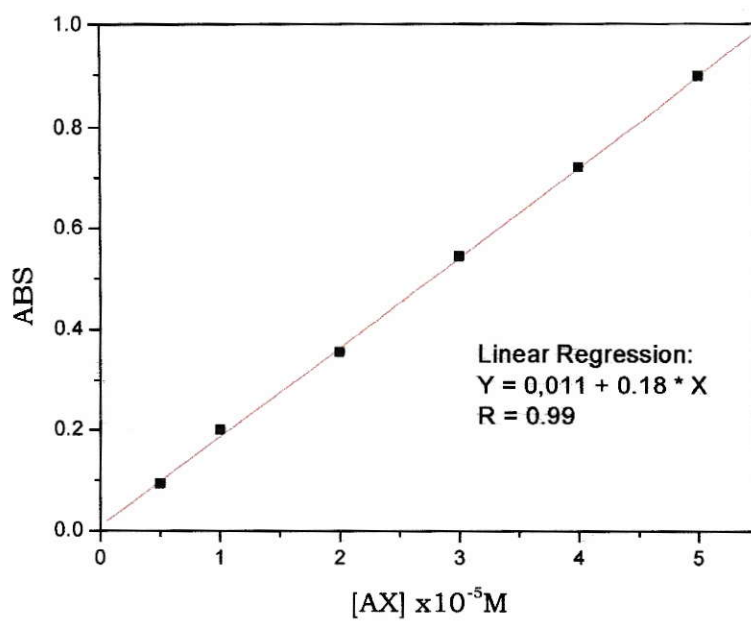


Figura 3.2 *Curva de Calibración Amilxantato.*

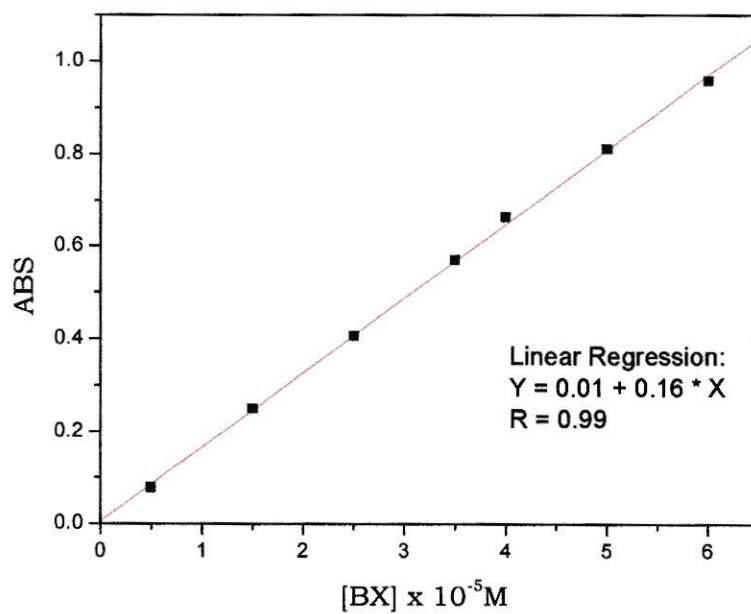


Figura 3.3 *Curva de Calibración Butilxantato.*

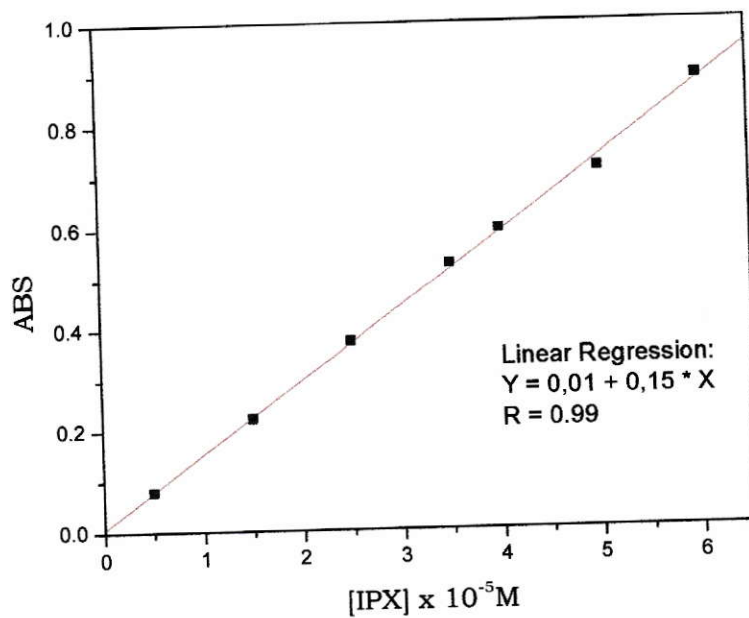


Figura 3.4 *Curva de Calibración Isopropilxantato.*

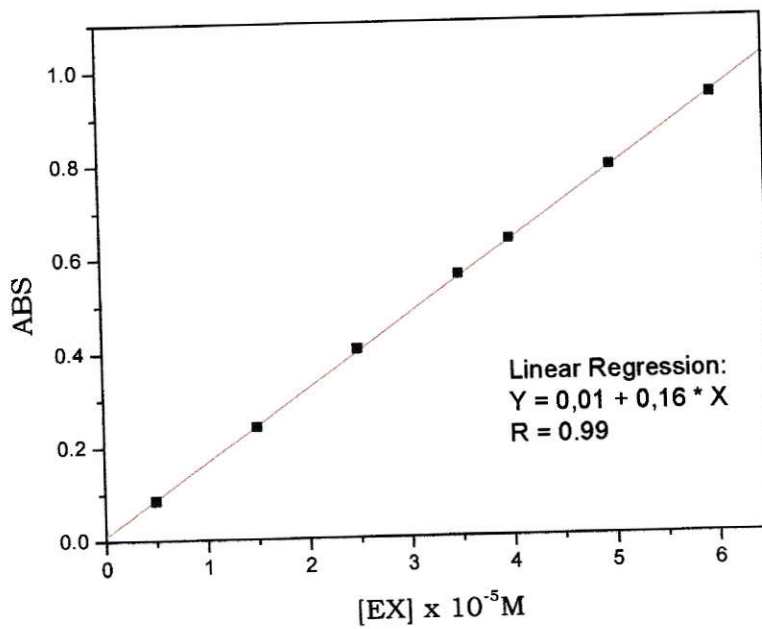


Figura 3.5 *Curva de Calibración Etilxantato.*

Tabla 3.1 Absortividades Molares para los diferentes Xantatos.

Xantato	Absortividad ϵ_{\max} [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Absortividad ϵ_{\max} [L mol ⁻¹ cm ⁻¹] referencia ⁸	Concentración x 10 ⁻⁵ M
AX	17740	16903	4,0
BX	16079	16836	4,5
IPX	14551	16285*	5,0
EX	15522	16017	4,5

*Valor informado para Propilxantato.

3.3 TRATAMIENTO DE DATOS

A modo de ejemplo en la Tabla 3.2, se resume el tratamiento realizado para los datos obtenidos en el sistema Butilxantato/C₁₀. Este procedimiento se realizó para cada sistema estudiado, con el objetivo de construir el gráfico $\{ ([X]_i / [X]_w) - 1 \}^2$ versus $\{ (\Delta / [X]_w) + 1 \}$ a partir del cual es posible obtener los valores de K_a .

Tabla 3.2 Datos para el sistema Butilxantato/ C_{10} .

Tubo	[Cp]* 10^{-5} M	A_0	A_{bl}	A_w	A_{wreal}	$[BX]_w \times 10^{-5}$ M	X	Y
1	0,00	--	0,577	--	--	--	--	--
2	0,75	0,709	0,577	0,520	0,652	4,055	0,075	0,012
3	1,50	0,709	0,577	0,432	0,564	3,508	0,145	0,080
4	2,00	0,709	0,577	0,376	0,508	3,159	0,209	0,180
5	3,00	0,709	0,577	0,295	0,427	2,656	0,435	0,482
6	3,50	0,709	0,577	0,249	0,381	2,370	0,578	0,808
7	4,00	0,709	0,577	0,221	0,353	2,195	0,772	1,102
8	4,50	0,709	0,577	0,197	0,329	2,046	1,000	1,438
9	5,50	0,709	0,577	0,188	0,320	1,990	1,502	1,590
10	6,50	0,709	0,577	0,173	0,305	1,897	2,054	1,883

Donde:

[Cp] = concentración molar de polielectrólito (en este caso C_{10}).

A_0 = absorbancia de la solución de xantato a tiempo cero.

A_{bl} = absorbancia del blanco, xantato/ $CHCl_3$ sin polímero.

A_w = absorbancia de xantato en la fase acuosa a 6 días.

A_{wreal} = absorbancia real de xantato en la fase acuosa a 6 días.

$[BX]_w$ = concentración real de xantato en la fase acuosa a 6 días.

X = corresponde al término $\{ (\Delta / [X]_w) + 1 \}$.

Y = corresponde al término $\{ ([X]_i / [X]_w) - 1 \}^2$.

Como se mencionó en la parte experimental, se midió la absorbancia de un blanco, A_{bl} , con el objeto de considerar en los cálculos la cantidad de xantato que migra *per se* desde el seno de la fase acuosa hacia la interfase, descontando este valor a la absorbancia medida para el xantato acuoso, A_w , luego de los 6 días de incubación, considerando además la absorbancia de la solución de xantato a tiempo cero, A_0 , mediante la siguiente Ecuación:

$$A_{wreal} = (A_0 - A_{bl}) + A_w \quad (3.3.1)$$

De esta manera y utilizando la ley de Lambert-Beer, fue posible obtener en cada caso la concentración real de xantato en la fase acuosa, esto es, la debida a la concentración de xantato restante en la fase acuosa después de alcanzado el equilibrio de intercambio iónico.

3.4 DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE ASOCIACIÓN, (K_a), DE LOS SISTEMAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.

Desde la Figura 3.6 a la 3.9 a y b, se muestra la dependencia de $\{ ([X^-]_i / [X^-]_w) - 1 \}^2$ con $\{ (\Delta / [X^-]_w) + 1 \}$ para el intercambio iónico Br^-/X^- .

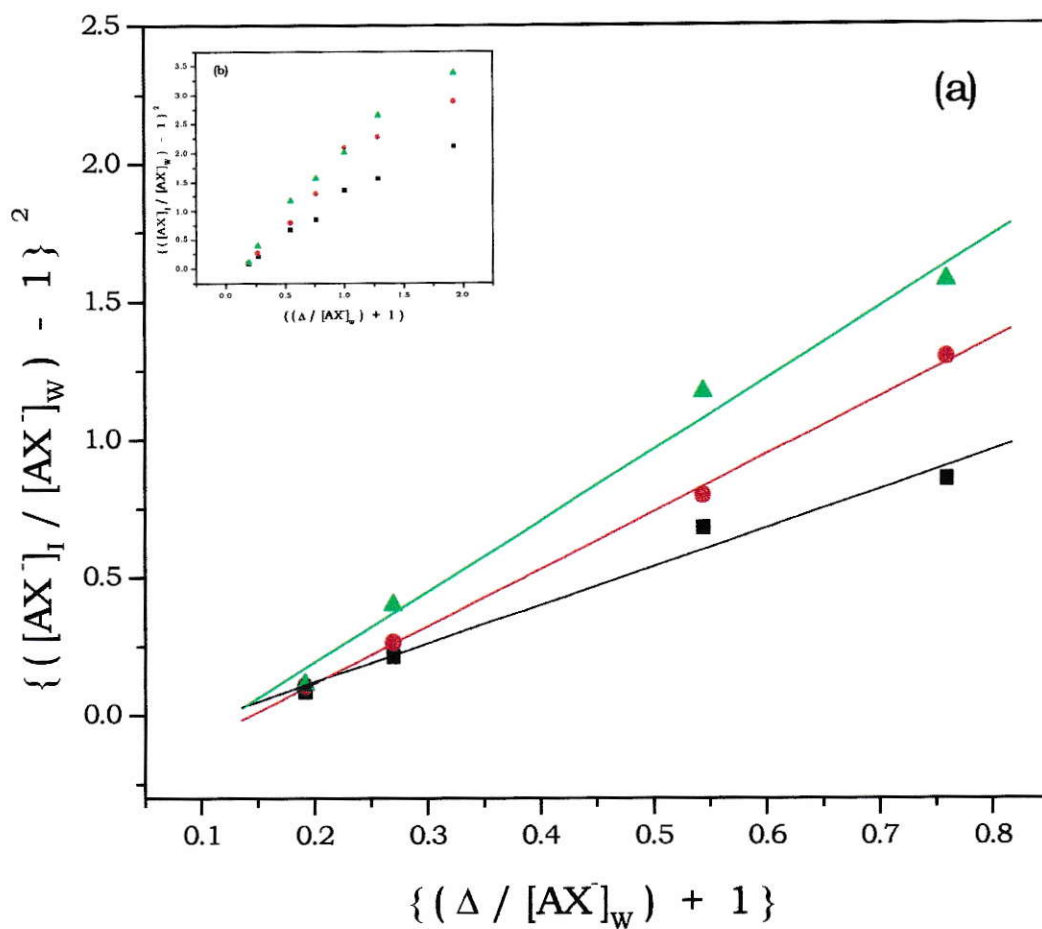


Figura 3.6 $\{([X]_i / [X]_w) - 1\}^2$ versus $\{(\Delta / [X]_w) + 1\}$ para los intercambios iónicos (\blacktriangle) AX/C₆, (\bullet) AX/C₈ y (\blacksquare) AX/C₁₀. (a) en el rango lineal y (b) en todo el rango de concentraciones.

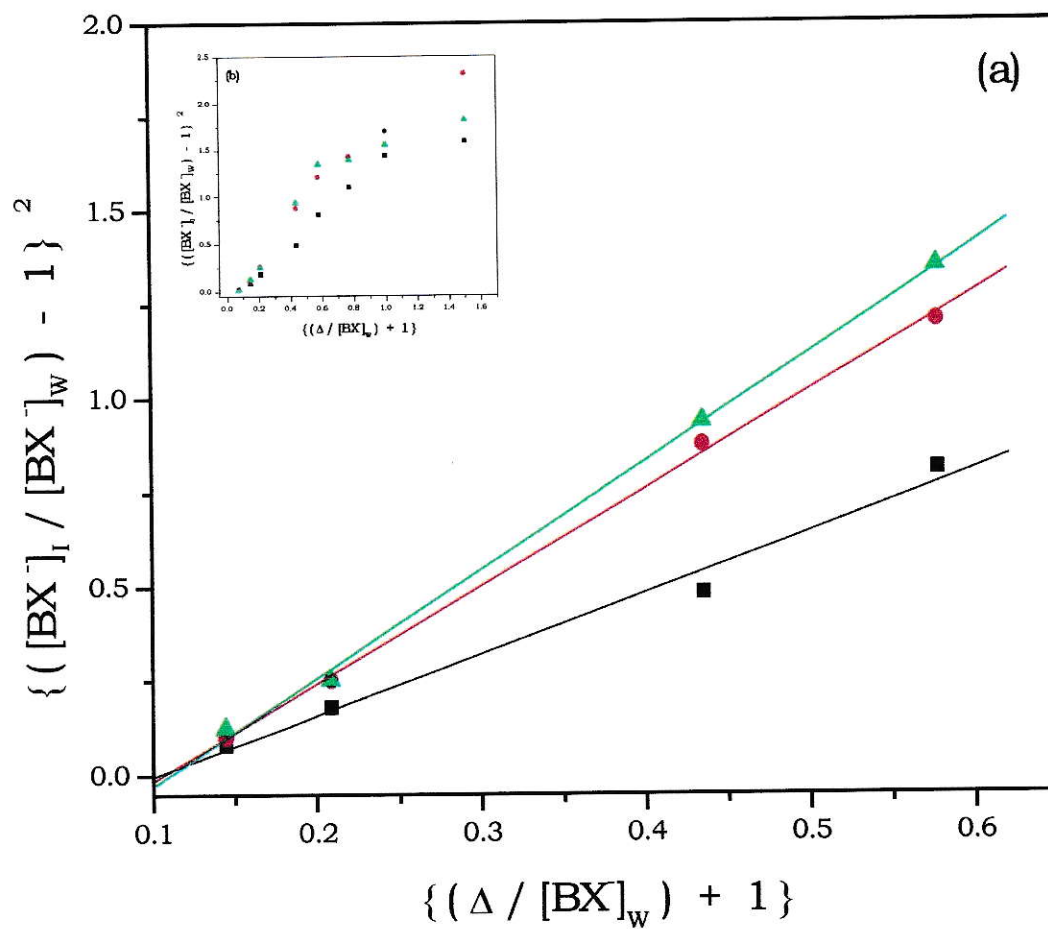


Figura 3.7 $\{ ([X]_i / [X]_w) - 1 \}^2$ versus $\{ (\Delta / [X]_w) + 1 \}$ para los intercambios iónicos (▲) BX/C₆, (●) BX/C₈ y (■) BX/C₁₀. (a) en el rango lineal y (b) en todo el rango de concentraciones.

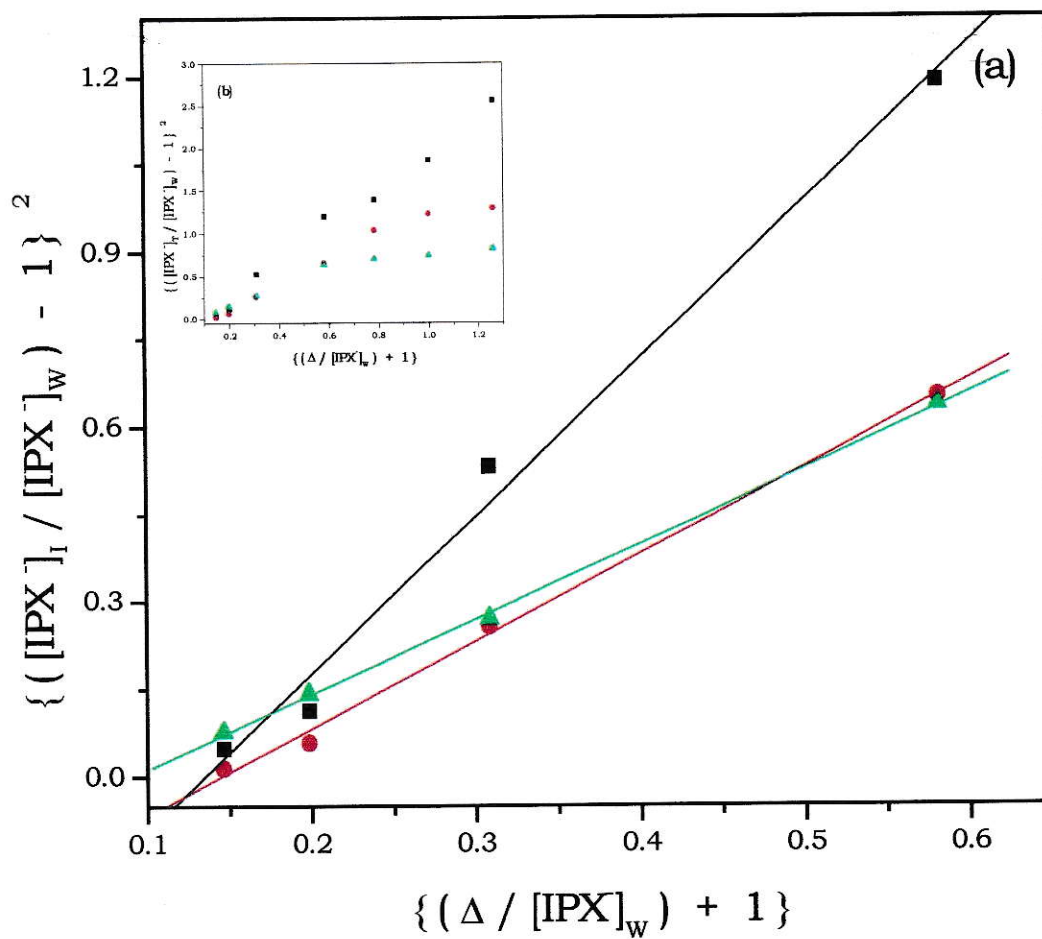


Figura 3.8 $\{ ([X]_i / [X]_w) - 1 \}^2$ versus $\{ (\Delta / [X]_w) + 1 \}$ para los intercambios iónicos (\blacktriangle) IPX/C₆, (\bullet) IPX/C₈ y (\blacksquare) IPX/C₁₀. (a) en el rango lineal y (b) en todo el rango de concentraciones.

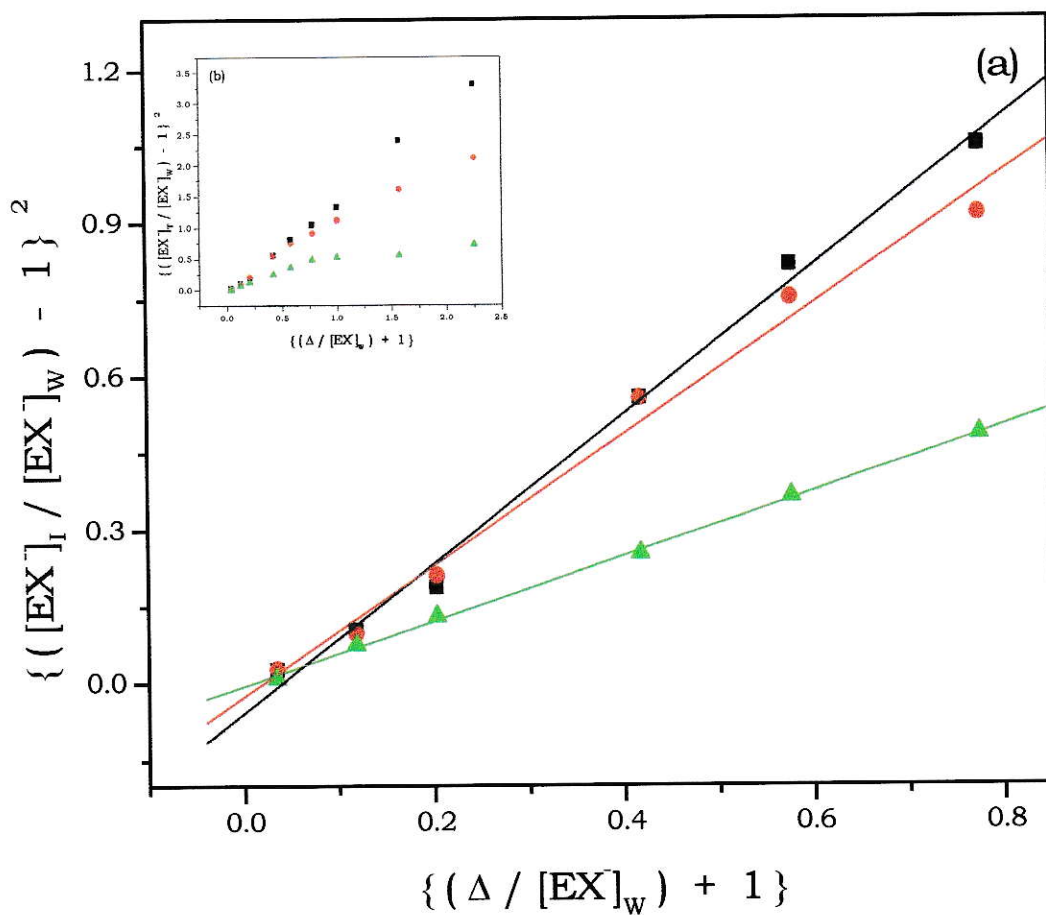


Figura 3.9 $\{ ([X]_i / [X]_w) - 1 \}^2$ versus $\{ (\Delta / [X]_w) + 1 \}$ para los intercambios iónicos (\blacktriangle)EX/C₆, (\bullet)EX/C₈ y (\blacksquare)EX/C₁₀. (a) en el rango lineal y (b) en todo el rango de concentraciones.

Como se puede comprobar, todos los sistemas presentan un comportamiento semejante. Los perfiles de las curvas se asemejan a una isoterma de adsorción del tipo Langmuir. En efecto, presentan un comportamiento lineal hasta que la razón $[C_p]/[X]$ se encuentra cercana a la unidad y $\{ (\Delta / [X_w]) + 1 \} \approx 1$ para luego curvarse con tendencia a alcanzar un plateau. Como se puede apreciar en las Figuras 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9a, el hecho de que los sistemas presenten este tipo de comportamiento, sugiere que la estequiometría de intercambio, al menos en el rango de baja concentración inicial de polímero, es efectivamente 1:1. Por tal motivo, a partir de las pendientes iniciales se determinaron las constantes de asociación para cada sistema de intercambio, las cuales se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Constantes de asociación experimentales, (K_a).

Polieléctrolito	K_a Br/AX	K_a Br/BX	K_a Br/IPX	K_a Br/EX
C ₆	2,13	3,05	1,04	0,62
C ₈	1,93	2,68	1,72	1,37
C ₁₀	1,48	1,59	2,70	1,70

Los polielectrólitos estudiados presentan una alta actividad interfacial en la interfaz agua/cloroformo²². A baja concentración de polielectrólito, el área superficial de la interfaz está totalmente disponible y el polímero puede adoptar una conformación más extendida, exponiendo los grupos piridínicos hacia la fase más polar. Por esto, los contraiones xantato tienen mayor facilidad para desplazar a los iones bromuro desde el polielectrólito. A medida que aumenta la concentración polimérica se alcanza la concentración de saturación de la interfaz. Por tal motivo, el área de contacto, por unidad monomérica, resulta ser menor y el polielectrólito debe probablemente adoptar una conformación de ovillo estadístico compatible con la condición

de saturación de la superficie disponible. En consecuencia, la desviación de la linealidad a altas concentraciones de polielectrólito, puede atribuirse a que los contraiones xantato sólo pueden desplazar aquellos aniones bromuro pertenecientes a la fracción de superficie del ovillo estadístico en contacto con el agua.

Además, a altas concentraciones de polímero pueden fácilmente formarse asociaciones intra e interpoliméricas debido a interacciones apolares entre grupos xantatos asociados a un mismo polielectrólito y entre aquellos asociados a polielectrólitos diferentes. Este fenómeno es cada vez más favorable a medida que se alcanza la condición de saturación y el área disponible para ubicarse en la interfaz es cada vez menor. En consecuencia, se alcanza un límite de saturación del polímero a baja concentración de xantato debido a que el intercambio está impedido a una concentración de polímero tal que su conformación en la interfaz está determinada por una menor disponibilidad de área relativa. Por añadidura, este efecto se vería facilitado debido al impedimento estérico producto de la asociación de iones xantatos al polímero, los cuales son contraiones más voluminosos si se le compara con bromuro. Lo anterior induce a pensar que este fenómeno está, en este tipo de sistemas, determinado a lo menos por dos efectos: electrostático, debido al cambio continuo de densidad lineal de carga del polielectrólito y, conformacional, debido a la variación del volumen hidrodinámico del mismo a medida que los iones xantato desplazan iones bromuro.

Es importante considerar para el análisis de los resultados obtenidos que, si el intercambio involucra la formación de un par iónico, localizado o deslocalizado, la selectividad de dos contraiones por un polication dado está determinada por la diferencia en la energía libre electrostática de los pares iónicos. En todo caso, si el proceso de intercambio iónico fuera sólo un fenómeno de tipo electrostático, sería esencial conocer la constante

dieléctrica real en el dominio de la asociación. En el caso del sistema estudiado aquí es muy difícil establecer cuál es la verdadera constante dieléctrica en el sitio de intercambio. En general, el proceso de intercambio o asociación iónica resulta del balance entre interacciones de tipo electrostático, hidrofóbico y del efecto en el volumen hidrodinámico del polielectrólito; así como también puede involucrar cambios conformacionales en el mismo²⁰.

Como se puede observar la dependencia de las constantes de asociación con la longitud de cadena del contraión anfipático para un mismo polielectrólito tiende a aumentar en el caso de C₆ y C₈ desde Etilxantato a Butilxantato, mientras que para C₁₀ no se observa una tendencia definida. Sin embargo, es más definida la dependencia de K_a con la longitud de la cadena lateral del polielectrólito para un mismo tipo de xantato. Así, se tiene que para los xantatos de cadena alquílica más corta, Etil e Isopropilxantato, los valores disminuyen a medida que el carácter hidrofílico del polielectrólito aumenta. En el caso de los xantatos de cadena más larga, Butil y Amilxantato, el comportamiento es inverso, esto es las K_a aumentan con el carácter hidrofílico del polielectrólito. Estos resultados indican que las cadenas laterales del polielectrólito no afectan considerablemente la densidad de carga del nitrógeno piridínico. Sin embargo, juega un rol fundamental el balance de hidratación y deshidratación de los grupos cargados de la unidad monomérica, de los contraiones y de los grupos apolares pertenecientes a las cadenas laterales o a la cadena principal del polielectrólito. Por lo tanto, los xantatos que presentan un mayor grado de hidrofobicidad, como Butil y Amilxantato, tienen mayor facilidad para desplazar aniones bromuro pues tienen mayor afinidad con la fase orgánica e interactúan más fácilmente con el polielectrólito que les presente menor impedimento estérico, como ocurre con C₆.

Por otra parte, Etil e Isopropilxantato presentan un mayor carácter hidrofílico si se les compara con los xantatos de cadena más larga. Ello, les dificulta difundir hacia la interfase agua/cloroformo en concentraciones apreciables que les permitan efectuar un intercambio que a su vez se refleje en K_a similares a las reportadas para Amil y Butilxantato. Esta puede entonces ser una de las razones que explicarían por qué a pesar del alto grado de hidrofiliidad que presenta C_6 , el cual le permite encontrarse en concentraciones importantes en la interfase, las K_a encontradas para estos sistemas sean menores que las encontradas para C_{10} .

La dependencia de los valores de K_a en función del número de átomos de carbono del polielectrólito se observa con mayor claridad en la Figura 3.10, y sugiere la existencia de una longitud crítica en que predomina o bien el efecto hidrofílico o hidrofóbico del grupo alquilo del xantato o del polielectrólito y que determina el comportamiento de los valores de K_a .

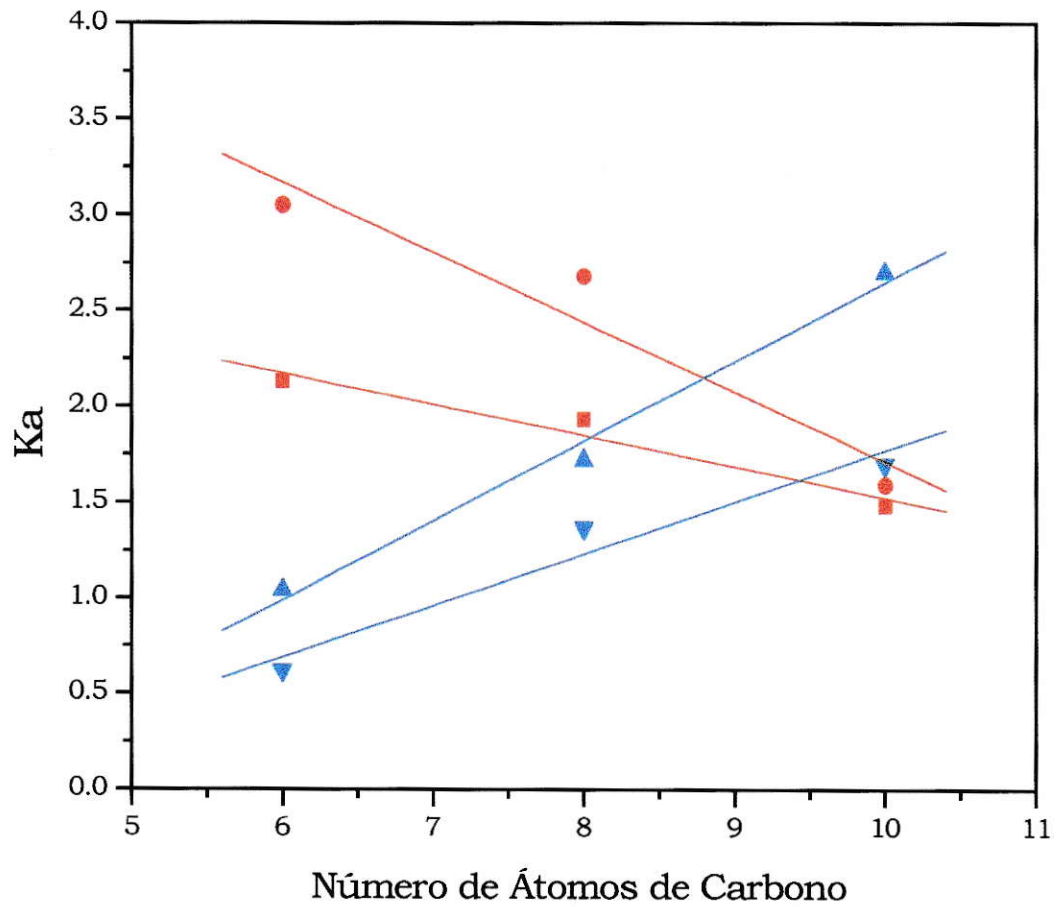


Figura 3.10 K_a versus el número de átomos de carbono en la cadena lateral del polielectrólito. (■) AX, (●) BX, (▲) IPX y (▼) EX.

Los valores de las K_a encontrados se encuentran dentro de las magnitudes informadas para sistemas poliméricos similares. En efecto, en experimentos realizados utilizando p-alkilbencensulfonatos como contraión²¹ en la fase acuosa se encuentra que las K_a aumentan con el largo de cadena lateral del polielectrólito y presentan un comportamiento análogo al aumentar la longitud del grupo alquilo del anión bencensulfonato respectivo. Las diferencias observadas entre ambos sistemas pueden explicarse en términos tales que el intercambio no es sólo de carácter electrostático o mediado por interacciones hidrofóbicas, sino que involucra la formación de un intenso par iónico en un medio de baja constante dieléctrica e interacciones apolares entre los anillos aromáticos del grupo piridinio y las moléculas de los p-alkilbencensulfonatos. Además, de los efectos de solvatación y desolvatación iónica e hidrofóbica, las interacciones ácido-base parecen jugar un rol importante. Efectivamente, las moléculas de p-alkilbencensulfonato tienen dos tipos de agua de hidratación: aquella que solvata los anillos aromáticos hidrofóbicos y las cadenas alifáticas laterales, y las moléculas de agua que se enlazan al grupo sulfonato. Desde el punto de vista de la clasificación ácido-base de Pearson²³, los sulfonatos son bases más duras que el anión bromuro, por lo tanto, los primeros deben presentar una mayor afinidad por el grupo piridinio cuaternizado que tiene carácter ácido relativamente duro. Al comparar las K_a para ambos sistemas se puede inferir que los xantatos poseen un carácter básico blando con respecto a los bencensulfonatos.

3.5 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE ESTÁNDAR DEL PROCESO DE INTERCAMBIO, (ΔG°).

Conocidas las K_a fue posible calcular para cada sistema la variación de la energía libre estándar del proceso.

El sistema se encuentra en la condición equilibrio químico en la interfaz, $\Delta G = 0$, por lo que la variación de energía libre estándar del proceso fue calculada de acuerdo con la relación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (3.5.1)$$

en donde $R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $T = 298 \text{ K}$.

En la Tabla siguiente se resumen los valores de energía libre estándar del proceso de intercambio.

Tabla 3.4 Energía libre estándar de intercambio, (ΔG°), en Kcal mol^{-1} .

Poliectrolito	AX	BX	IPX	EX
	$\Delta G^\circ \text{ Kcal mol}^{-1}$	$\Delta G^\circ \text{ Kcal mol}^{-1}$	$\Delta G^\circ \text{ Kcal mol}^{-1}$	$\Delta G^\circ \text{ Kcal mol}^{-1}$
C ₆	-0,448	-0,661	-0,021	0,283
C ₈	-0,391	-0,585	-0,321	-0,187
C ₁₀	-0,233	-0,273	-1,598	-0,239

De los datos anteriores se observa que en general las energías libres involucradas en el proceso de intercambio iónico son negativas, pero pequeñas en magnitud comparadas con las informadas para sistemas formados por micelas catiónicas y xantatos alifáticos⁸. Efectivamente, los valores indicarían un intercambio termodinámicamente más favorable en micelas de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) que los encontrados en

este caso específico de los derivados cuaternarios de la poli[4-vinilpiridina]. Las diferencias se pueden atribuir a la naturaleza del grupo polar del tipo amonio cuaternario en el caso de micelas de CTAB, a la longitud de cadena del detergente de 16 átomos de carbono y al impedimento estérico. En el caso del sistema micelar, el grupo polar es del tipo alquiltrimetilamonio. En relación con resultados obtenidos para otros sistemas micelares²⁴ y en el estudio del equilibrio de intercambio iónico en polielectrólitos catiónicos²⁰, los valores de K_a presentan ordenes similares a los aquí informados, por ejemplo para los intercambios $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ y $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$ que abarcan un rango entre 1.3 a 5.4. Es preciso establecer que en estos últimos sistemas el intercambio iónico se produce en fase acuosa a diferencia del presente sistema en que el proceso ocurre a través de la interfase agua/cloroformo.

Cabe destacar que en la literatura existen pocos datos disponibles con respecto al intercambio aniónico en policationes, esto se debe principalmente a que las constantes de intercambio pueden ser determinadas con alguna certeza cuando los iones involucrados en el proceso de intercambio tienen volúmenes de hidratación similares. Si esta condición no se cumple, drásticas variaciones ocurren en la densidad de carga lineal lo cual implica cambios conformacionales, por esto el proceso de intercambio iónico ha sido estudiado más ampliamente en sistemas rígidos²⁰. De esta forma, resultaría interesante realizar mediciones de viscosidad o un estudio fotoquímico del sistema para detectar y confirmar un cambio en la conformación del polielectrólito asociado al aumento de su volumen hidrodinámico a medida que se asocia a él un anión anfifílico de tamaño creciente.

3.6 DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD DE LA FASE ACUOSA.

El modelo de intercambio utilizado, supone que el grado de disociación en la interfaz, α , del polielectrolito es nulo; con el fin de comprobar esta hipótesis se realizaron mediciones de conductividad específica en la fase acuosa del sistema, ya que si se detectaba un aumento significativo en la conductividad del agua empleada se podría suponer que parte importante de los iones Br^- migran a la fase acuosa no necesariamente producto del intercambio considerado. Con este objetivo se preparó una batería similar a la utilizada, con la fase acuosa libre de xantato. Como el equilibrio de disociación es relativamente rápido se estimó un tiempo de 24 horas de incubación. Estos ensayos se realizaron para los polímeros C_6 y C_{10} y los resultados se resumen en la Tabla 3.5. Como puede observarse la conductividad específica de la fase acuosa en todo el rango de concentración polimérica estudiada permanece prácticamente constante lo que corrobora la hipótesis planteada.

Tabla 3.5 Conductividad Específica de la Fase Acuosa, en $\mu\text{S}/\text{cm}$.

$[\text{Cp}] \cdot 10^{-5} \text{ M}$	Conductividad C_6 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Conductividad C_{10} $\mu\text{S}/\text{cm}$
0,00	1,04	1,03
0,75	1,17	1,18
1,50	1,33	1,41
2,00	1,28	1,19
3,00	1,63	1,13
3,50	1,52	1,17
4,00	1,36	1,52
4,50	1,40	1,13
5,00	1,76	1,27
5,50	1,50	1,13
6,50	1,42	1,28

La posibilidad de disociación del polielectrólito en la interfaz agua/cloroformo implicaría un trabajo eléctrico enorme y creciente pues significaría extraer iones bromuro de una superficie crecientemente cargada. Determinar que el grado de disociación del polielectrólito en la interfaz es nulo, corrobora uno de los supuestos importantes del modelo de intercambio aquí propuesto, comprobar que la estequiometría del intercambio efectivamente es 1:1.

CONCLUSIONES

1. Las constantes de asociación aumentan con la longitud de cadena del contraión anfipático que se intercambia por bromuro para un mismo tipo de polielectrólito. Sin embargo, se encontró una longitud de cadena crítica para el contraión xantato, a partir del cual se observa el comportamiento inverso en el caso de IPX y EX.
2. Por otra parte, el valor de K_a depende además de la longitud de cadena lateral del polielectrólito para un mismo tipo de contraión: aumenta para IPX y EX, mientras que disminuye para AX y BX a medida que el largo de la cadena aumenta en ambos casos. Si bien el efecto inductivo de las diferentes longitudes de las cadenas laterales no afecta la densidad de carga del nitrógeno del grupo piridinio, y en consecuencia su interacción con el contraión bromuro; existen interacciones intra e interpoliméricas que parecen tener un rol decisivo en el proceso de intercambio.
3. Las magnitudes de K_a comparadas con resultados obtenidos en sistemas similares del tipo doble capa eléctrica como micelas catiónicas fueron menores, lo que puede atribuirse a la naturaleza de ambos sistemas. Sin embargo, los valores de K_a son del mismo orden de magnitud a los informados en sistemas de polielectrólitos catiónicos en fase acuosa a igual que las energías libres estándar de intercambio.

4. A través de las mediciones de conductividad se comprobó que el grado de disociación del polielectrólito es nulo y que la estequiometría de intercambio efectivamente es 1:1. Esto demuestra la validez del modelo empleado para evaluar mediante el valor de K_a , la selectividad del polielectrólito por diferentes contraiones xantato.

5. La desviación de la linealidad supuesta por el modelo se puede atribuir a la saturación de la interfaz por el polielectrólito que induciría un cambio de conformación desde una extendida a una ovillada a medida que la interfaz se satura.

Finalmente, de acuerdo con los resultados aquí expuestos, es posible considerar como una alternativa viable la utilización de polielectrólitos como sistemas de intercambio que permitan remover los iones xantato una vez que han cumplido su función como agentes colectores en el proceso de Flotación. En efecto, los resultados obtenidos muestran que existe una interacción entre estas macromoléculas y los xantatos estudiados, la cual aun siendo de mediana intensidad, de acuerdo con los valores de K_a obtenidos, se puede modular a través de cambios en la longitud de la cadena lateral del polímero, naturaleza del grupo polar de éste, peso molecular del polielectrólito, etc. De esta forma resultaría interesante utilizar polielectrólitos que presenten una mayor interacción con el contraión xantato, como ocurriría al reemplazar los iones bromuro de la sal cuaternaria de la poli[4-vinilpiridina] por iones cloruro o fluoruro, los cuales poseen características de base blanda con respecto al ión bromuro y, en consecuencia una mayor selectividad por los iones xantatos.

Debido a que el proceso de Flotación involucra la utilización de una gran cantidad de reactivos, se deben considerar las interacciones que se producen entre ellos. Por esto resulta importante caracterizar los residuos generados en este proceso de extracción mineral, para establecer en qué forma se encuentra el xantato y detectar posibles interferentes para la aplicación de un sistema como el aquí propuesto.

Las explotaciones mineras se encuentran ubicadas principalmente en el Norte de nuestro país donde el recurso hídrico es escaso. Sin embargo, se requieren grandes volúmenes para llevar a cabo el proceso de extracción. Ello hace que resulte aun más importante desarrollar tecnologías que nos permitan proteger las fuentes hídricas de episodios de contaminación de la magnitud que alcanzó, por ejemplo Quillagua en la segunda región en donde las actividades agrícolas y las necesidades básicas de la población se vieron ampliamente afectadas producto del “envenenamiento” del río Loa por este tipo de residuo industrial. Por esto, el presente trabajo ha tenido el propósito de abrir caminos a estudios posteriores que involucren cambios en las características de los sistemas propuestos y la optimización de variables que permitan llevar a la práctica el tipo de interacciones estudiadas tendiente a aportar una solución concreta para prevenir la contaminación.

BIBLIOGRAFIA

1. Arbiter, N., Mining Engineering; Littleton. **52**, 28 (Marzo 2000).
2. Página web Codelco Chile, www.codelco.cl.
3. Sutulov, A., "Flotación de Minerales". Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Concepción, 153 (1963).
4. Satoh, M., Yoda, E., and Komiyama, J., *Macromolecules*, **24**, 1123 (1991).
5. Rao, S. R., "Xanthates and Related Compounds". Marcel Dekker, Inc., New York. (1971).
6. Geiger, E., and Weiss, B.J., *Helv. Chim. Acta*, **36**, 2009 (1953).
7. Jodinger, L.; *J. Polym Sci.*, **11**, 1881 (1967).
8. Sepúlveda, L. and Perez-Cotapos, J., *J. Colloid & Interface Sci.*, **109**, 21 (1986).
9. Sepúlveda, L., Cabrera, W., Gamboa, C., and Meyer, M., *J. Colloid & Interface Sci.* **117**, 460 (1987).
10. Rios, H., Sepúlveda, L., and Gamboa C., *J. Polym. Sci.*, **28**, 505 (1990).
11. Muller-Decker, K., *Biochem. and Biophys. Res. Comm.* **162**, No. 1 1989.
12. Kiba, T., Terada, N., Okawa, N., and Osaki, S.; *Talanta*, **13**, 1385 (1966).
13. Taggart, A.F. "Elements of Ore Dressing", Wiley, New York, **13 y 14**, 234- 263(1951).
14. Taggart, A.F., G.R.M. del Giudice y O.A. Ziehl "The case for the chemical theory of flotation". *Trans. AIME*, **112**, 348-381 (1934).

15. Cook, M.A. y J.C. Nixon, "Theory of water repellent films on solids formed by adsorption from aqueous solutions of heteropolar compounds" *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 445-459 (1950).
16. Cox, A.B. y I.W. Wark, "Nature of the adsorption of soluble collectors", *J. Phys. Chem.*, **37**, 797-803 (1933).
17. Wark, I.W. and A.B. Cox, "Flotation of graphite and sulfur by collectors of xanthate type and its bearing on the theory of flotation" , *J. Phys. Chem.* , **39**, 551-556 (1935).
18. Gaudin, A.M. and R. Schuhmann, Jr. "The action of potassium n-amil xanthate on chalcocite", *J. Phys. Chem.* , **40**, 257-275 (1936).
19. Stanley E. Manahan, "Environmental Chemistry" Seventh Edition, Ed. CRC Press LLC, New York; 868-870 (2000).
20. Ríos, H., Ternero, G., Barraza, R., and Gamboa, I., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **32**, 215 (1994).
21. Ríos H., Urzúa M., *J. Colloid & Interface Sci.* (por publicar)
22. Ríos H., Urzúa M., (resultados no publicados)
23. Pearson, R.G., *Science*. **151**, 172 (1966).
24. Bartet, D., Gamboa, C., and Sepúlveda., *J. Phys. Chem.*, **84**, 272 (1980).