



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y MA-
TERIALES

ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA LA DETECCIÓN DE FLOCULANTE EN EL
SOBRENADANTE DE OPERACIONES DE ESPESAMIENTO DE RELAVES MINEROS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

OSCAR ALEJANDRO SALGADO VALDIVIA

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
CHRISTIAN IHLE BASCUÑÁN
RAÚL QUIJADA ABARCA

SANTIAGO DE CHILE
2021

ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA LA DETECCIÓN DE FLOCULANTE EN EL SOBRENADANTE DE OPERACIONES DE ESPESAMIENTO DE RELAVES MINEROS

En el proceso de concentración de sulfuros de cobre la recuperación de agua a través del espesamiento de relaves es fundamental. Sin embargo, el agua clarificada resultante contiene trazas de minerales y aditivos que reingresan al proceso y perjudican el desempeño de las demás etapas. Por tanto, indicadores que permitan llevar la trazabilidad del uso y gestión de aditivos como el floculante polimérico adicionado en el espesamiento se vuelven herramientas útiles para diagnosticar el proceso y evaluar la calidad del agua recuperada.

En el presente trabajo se evalúa la implementabilidad de la técnica analítica de espectroscopia UV-visible como metodología para cuantificar trazas de hasta 12 ppm de poliacrilamida aniónica (floculante polimérico orgánico) en el agua clarificada de faenas mineras. Para lograr este objetivo se midió la absorbancia de soluciones acuosas con contenido de floculante y especies encontradas de forma usual en el sistema: Na_2SO_4 , KCl , CaCl_2 , NaHCO_3 y espumante orgánico, considerando intervalos de concentración respectivos de 150-2950, 60-630, 550-1100, 40-80 y 0-12 ppm. Luego, se implementó una metodología de superficie de respuesta y un análisis de regresión lineal para ajustar los datos obtenidos a modelos univariados y multivariados y así estimar el efecto individual de cada especie sobre la absorbancia de una muestra.

La absorbancia de soluciones con contenido individual de las especies analizadas resultó ser linealmente dependiente de la concentración del aditivo respectivo. Destaca que la variación en 1 ppm de la concentración de polímero genera un cambio en la absorbancia igual a 0,013 unidades. Este valor es 5 veces mayor al efecto que posee el espumante y, al menos, 20 veces mayor al efecto de las otras especies. No obstante, compuestos derivados de especies como el Na_2SO_4 y el CaCl_2 se encuentran típicamente en concentraciones mayores a la del floculante, por lo que añaden una señal de fondo importante que se suma a la señal total y es comparable al efecto específico del analito.

Los resultados también indican que el efecto de la concentración de polímero sobre la absorbancia de una muestra aumenta si en la solución hay presencia de reactivo espumante y, en cambio, disminuye si hay presencia de Na_2SO_4 , KCl , CaCl_2 o NaHCO_3 . Este fenómeno sugiere la existencia de un cambio en el comportamiento del polímero, sin embargo, la evidencia estadística disponible impide concluir que las variaciones de su efecto son significativas.

Si bien la técnica de espectroscopia UV-visible es capaz de detectar y cuantificar trazas de floculante polimérico en solución acuosa, las demás especies presentes en el agua clarificada en faenas mineras interfieren la medición. En consecuencia, se concluye que la técnica no es selectiva ni específica para el sistema estudiado, por lo que su implementación carece de utilidad práctica, salvo que la variabilidad de los interferentes sea mínima. No obstante, cabe mencionar que con la optimización de las condiciones operacionales y la implementación de pretratamientos se esperaría que su aplicación resultara viable en múltiples escenarios.

A mi familia.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi mamá, papá y hermano por su compañía en este proceso, su apoyo incondicional y por brindarme todas las herramientas que requerí para poder desarrollarme en el ámbito universitario y como persona.

Agradezco también a mi profesor guía, Humberto, y coguía, Christian, por darme la oportunidad de trabajar con ellos y por su disponibilidad a lo largo del desarrollo del trabajo. Por su puesto, también quiero agradecer a Carolina por su acompañamiento, su disponibilidad, sus consejos y su apoyo.

Por último, pero no menos importante, quiero agradecer a mis amigos de plan común, de iqb, al Felipe y a la tía Susana por estar presentes durante mi etapa universitaria, darme su confianza y compañía, también agradecer por los buenos y malos ratos, y por hacer amena la estadía en la universidad y en esta vida en general.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
2. Objetivos	6
3. Antecedentes generales	7
3.1. Proceso productivo concentrado de cobre	7
3.1.1. Conminución	8
3.1.2. Flotación	8
3.1.3. Recuperación de agua desde relaves	9
3.1.3.1. Equipo de espesamiento	10
3.1.3.2. Las arcillas en la recuperación de agua	11
3.1.3.3. Agentes de floculación	12
3.2. Floculación asistida por polímeros	13
3.2.1. Etapa de adsorción	13
3.2.2. Etapa de floculación	14
3.3. Dinámica del polímero en agua	16
3.3.1. Dependencia del pH	16
3.3.2. Efecto de las sales	17
3.3.3. Grado de hidrólisis	18
4. Estado del arte	19
4.1. Caracterización del agua recuperada en procesos de concentración de sulfuros de cobre	19
4.2. Técnicas de detección de PAM en solución acuosa	24
4.2.1. Digestión de nitrógeno	24
4.2.2. Turbidimetría	24
4.2.3. Bromación	25
4.2.4. Titulación coloidal	25
4.2.5. Fluorometría	26
4.2.6. Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC)	27
4.2.7. Espectroscopia UV-visible	27
4.2.7.1. Generalidades de la espectroscopia UV-Visible	29
4.2.7.2. Transición electrónica de la PAM	31
4.2.7.3. Absorbancia de compuestos disueltos en el agua recuperada en el proceso de concentración de sulfuros de cobre	31
4.2.8. Selección de la técnica analítica	32
4.3. Validación de técnicas analíticas: características de desempeño	33
4.3.1. Especificidad/selectividad	33

4.3.2.	Estudio de calibración	34
4.4.	Herramientas estadísticas	35
4.4.1.	Prueba <i>t</i> de Student de contraste de medias	35
4.4.2.	Regresión lineal y método de superficie de respuesta	36
4.4.2.1.	Análisis de regresión lineal	36
4.4.2.2.	Método de superficie de respuesta	38
5.	Materiales y métodos	41
5.1.	Materiales	41
5.2.	Metodología	42
5.2.1.	Selección de aditivos	42
5.2.2.	Estudio de calibración	43
5.2.3.	Estudio efecto individual de especies interferentes	44
5.2.3.1.	Concentración de interferentes fija	44
5.2.3.2.	Concentración de interferentes variable	45
5.2.4.	Efecto conjunto	46
6.	Resultados y discusión	49
6.1.	Estudio de calibración	49
6.1.1.	Análisis exploratorio de datos	49
6.1.2.	Ajuste lineal	51
6.2.	Estudio del efecto individual de los interferentes	55
6.2.1.	Concentración de interferente fija	55
6.2.1.1.	Diluciones sin contenido polimérico	58
6.2.1.2.	Comparación de efectos	59
6.2.2.	Concentración de interferente variable	61
6.2.2.1.	Comparación de efectos	65
6.3.	Estudio del efecto conjunto de los interferentes	66
6.3.1.	Análisis exploratorio de datos	66
6.3.2.	Implementación del ajuste lineal	67
6.3.3.	Diagnóstico del ajuste	70
6.4.	Resumen efectos	71
7.	Conclusiones	73
	Bibliografía	74
	Anexo A. Otras técnicas de detección	84
	Anexo B. Información adicional de la validación de las técnicas analíticas	85
B.1.	Características de desempeño	85
B.1.1.	Exactitud y precisión	85
B.1.1.1.	Veracidad	85
B.1.1.2.	Precisión	87
B.1.2.	Límite de cuantificación	88
B.1.3.	Límite de detección	90
B.1.4.	Otros criterios	90
B.1.4.1.	Sensibilidad	91

B.1.4.2.	Método de adición estándar	91
B.1.4.3.	Robustez	91
B.1.4.4.	Incertidumbre	91
Anexo C.	Conceptos estadísticos complementarios	92
C.1.	Información complementaria sobre la prueba t	92
C.2.	Deducción regresores lineales	93
C.3.	Definiciones útiles	93
Anexo D.	Información complementaria metodología	98
D.1.	Diseño experimental	98
Anexo E.	Información complementaria resultados estudios experimentales	100
E.1.	Información complementaria resultados del estudio de los efectos fijos individuales de los interferentes	100
E.1.1.	Resultados estudio efecto sulfato de sodio	101
E.1.1.1.	Análisis exploratorio de datos	101
E.1.1.2.	Ajuste lineal	103
E.1.2.	Resultados estudio efecto espumante	104
E.1.2.1.	Análisis exploratorio de datos	104
E.1.2.2.	Ajuste lineal	106
E.1.3.	Resultados estudio efecto cloruro de potasio	107
E.1.3.1.	Análisis exploratorio de datos	107
E.1.3.2.	Ajuste lineal	109
E.1.4.	Resultados estudio efecto cloruro de calcio	110
E.1.4.1.	Análisis exploratorio de datos	110
E.1.4.2.	Ajuste lineal	112
E.1.5.	Resultados estudio efecto bicarbonato de sodio	113
E.1.5.1.	Análisis exploratorio de datos	113
E.1.5.2.	Ajuste lineal	115
E.1.6.	Selección de los modelos	116
E.2.	Información complementaria resultados del estudio de los efectos variables individuales de los interferentes	117
E.2.1.	Resultados estudio del efecto variable del sulfato de sodio	118
E.2.1.1.	Análisis exploratorio de datos	118
E.2.1.2.	Ajuste lineal	119
E.2.2.	Resultados estudio del efecto variable del espumante	120
E.2.2.1.	Análisis exploratorio de datos	120
E.2.2.2.	Ajuste lineal	121
E.2.3.	Resultados estudio del efecto variable del cloruro de potasio	122
E.2.3.1.	Análisis exploratorio de datos	122
E.2.3.2.	Ajuste lineal	123
E.2.4.	Resultados estudio del efecto variable del cloruro de calcio	124
E.2.4.1.	Análisis exploratorio de datos	124
E.2.4.2.	Ajuste lineal	125
E.2.5.	Resultados estudio del efecto variable del bicarbonato de sodio	126
E.2.5.1.	Análisis exploratorio de datos	126
E.2.5.2.	Ajuste lineal	127

E.2.6. Selección de los modelos	128
E.3. Información complementaria resultados del estudio de los efectos conjuntos de las especies interferentes	129
E.4. Variación pH soluciones batch	131

Índice de Tablas

4.1.	Caracterización de las muestras del agua recuperada en la mina Kidd Creek. En ppm. λ : <i>peak</i> de absorbancia. Adaptado de Liu et al. [79].	19
4.2.	Caracterización del agua agua fresca y del tercer reciclo de ensayos de flotación. En ppm. Carb: carbamato, TP: tiofosfato. Adaptada de Haran et al. [26].	20
4.3.	Análisis químico de las muestras de agua utilizadas en el estudio de Bulut & Yenial. Adaptada de Bulut & Yenial [24].	20
4.4.	Análisis químico de las muestras de agua de la mina Yuanjiacun. En ppm. SS: sólidos suspendidos. COD: demanda química de oxígeno. Adaptada de Jiang & Xu [81].	21
4.5.	Cationes y aniones medidos en el agua clara del embalse Carén entre octubre y diciembre de 2008. En mmol/L. Adaptada de Zbinden [42].	21
4.6.	Caracterización química del agua clara del depósito de relaves Pampa Austral, agua del río Salado y agua de proceso, para muestras trimestrales entre los años 2010 y 2011. En ppm. SD: desviación estándar. Adaptada de informe final proyecto FIC [43].	22
4.7.	Compuestos considerados para la etapa experimental y respectivos intervalos de concentración. En ppm.	23
4.8.	Condiciones de operación y resultados principales de la metodología de espectroscopía UV/visible para la determinación de poliacrilamida. LOD: límite de detección.	28
4.9.	Características ópticas en solución acuosa de algunos compuestos de interés.	31
4.10.	Características ópticas en solución acuosa de algunos compuestos de interés. Continuación.	32
5.1.	Aditivos y concentraciones consideradas para la etapa experimental.	43
5.2.	Información preparación de soluciones poliméricas diluidas.	43
5.3.	Información de la preparación de las soluciones batch de interferentes utilizadas en el estudio del efecto fijo individual de las especies interferentes.	44
5.4.	Concentraciones de especies interferentes en diluciones preparadas para el estudio del efecto fijo individual.	45
5.5.	Información de la preparación de las soluciones batch de interferentes utilizadas en el estudio del efecto variable de la concentración de interferentes.	45
5.6.	Información de la preparación de diluciones con diferentes concentraciones de especies interferentes.	46
5.7.	Niveles de concentración seleccionados por especie para la ejecución del diseño experimental.	47
5.8.	Información preparación soluciones batch estudio del efecto conjunto de los interferentes.	48
6.1.	Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de muestras con diferentes concentraciones de polímero.	50

6.2.	Resultados prueba prueba <i>t</i> de los datos agrupados por concentración (entre pares colindantes). Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: ‘***’, $p < 0,01$: ‘**’, $p < 0,05$: ‘*’	51
6.3.	Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia del estudio de calibración (ecuación 6.1). Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: ‘***’.	52
6.4.	Resultados reportados del ajuste lineal absorbancia versus concentración de diferentes poliacrilamidas aniónicas. λ : longitud de onda.	53
6.5.	Intervalos de confianza de los parámetros estimados en el ajuste lineal de las mediciones de absorbancia del estudio de calibración (ecuación 6.1).	54
6.6.	Resumen resultados ajustes lineales (ecuación 6.2) de las mediciones de absorbancia de muestras con contenido fijo de interferente y concentraciones de HPAM entre 2 y 10 ppm. IC: intervalo de confianza.	60
6.7.	<i>p</i> -valores de pruebas <i>t</i> de dos colas entre pares de grupos de soluciones con el mismo contenido de HPAM pero donde una además contiene la presencia de un interferente. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: ‘***’. #: distribuciones no tienen la misma varianza.	61
6.8.	Coefficiente de correlación lineal entre el pH y la concentración de interferente de las soluciones utilizadas en el estudio del efecto variación contenido interferente.	65
6.9.	Resumen resultados ajustes lineales de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y concentraciones de interferentes variables (ecuación 6.3). IC: intervalo de confianza	66
6.10.	Estadística descriptiva absorbancia y variables de control ensayos experimentales con distintos niveles de HPAM e interferentes. Abs: absorbancia, esp: espumante. C: concentración, en ppm.	67
6.11.	Magnitud, errores estándar e intervalos de confianza de los efectos de la HPAM e interferentes en la absorbancia de la dilución. IC: intervalo de confianza.	69
D.1.	Diseño experimental. Concentraciones expresadas en mg/L.	99
E.1.	Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de Na ₂ SO ₄ fijo (1100 ppm). SD: desviación estándar.	101
E.2.	Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de Na ₂ SO ₄ fijo (1100 ppm). SD: desviación estándar.	101
E.3.	Concentraciones de Na ₂ SO ₄ en las diluciones utilizadas para estudiar el efecto fijo del compuesto sobre la respuesta de la técnica analítica.	102
E.4.	Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de Na ₂ SO ₄ fijas (1100 ppm) y concentraciones de HPAM variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: ‘***’, $p < 0,01$: ‘**’, $p < 0,05$: ‘*’, $p < 0,1$: ‘.’.	103
E.5.	Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de espumante fijo (12 ppm). SD: Desviación estándar.	104
E.6.	Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de espumante fijo (12 ppm). SD: Desviación estándar.	105
E.7.	Concentraciones de espumante en las diluciones utilizadas para estudiar el efecto fijo del compuesto sobre la respuesta de la técnica analítica.	105

E.8.	Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de espumante fijas (12 ppm) y concentraciones de HPAM variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: '***', $p < 0,01$: '**', $p < 0,05$: '* ', $p < 0,1$: '. '.	106
E.9.	Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de KCl fijo (315 ppm). SD: desviación estándar.	107
E.10.	Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de KCl fijo (315 ppm). SD: desviación estándar. . .	108
E.11.	Concentraciones de KCl en las diluciones utilizadas para estudiar el efecto fijo del compuesto sobre la respuesta de la técnica analítica.	108
E.12.	Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de KCl fijas (315 ppm) y concentraciones de HPAM variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: '***', $p < 0,01$: '**', $p < 0,05$: '* ', $p < 0,1$: '. '.	109
E.13.	Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de CaCl_2 fijo (832 ppm). SD: desviación estándar.	110
E.14.	Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de CaCl_2 fijo (832 ppm). SD: desviación estándar. .	111
E.15.	Concentraciones de CaCl_2 en las diluciones utilizadas para estudiar el efecto fijo del compuesto sobre la respuesta de la técnica analítica.	111
E.16.	Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de CaCl_2 fijas (832 ppm) y concentraciones de HPAM variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: '***', $p < 0,01$: '**', $p < 0,05$: '* ', $p < 0,1$: '. '.	112
E.17.	Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de NaHCO_3 fijo (62 ppm). SD: desviación estándar.	113
E.18.	Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de NaHCO_3 fijo (62 ppm). SD: desviación estándar.	114
E.19.	Concentraciones de NaHCO_3 en las diluciones utilizadas para estudiar el efecto fijo del compuesto sobre la respuesta de la técnica analítica.	114
E.20.	Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de NaHCO_3 fijas (62 ppm) y concentraciones de HPAM variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: '***', $p < 0,01$: '**', $p < 0,05$: '* ', $p < 0,1$: '. '.	115
E.21.	Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de Na_2SO_4 variables. SD: desviación estándar . .	118
E.22.	Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de Na_2SO_4 variables. SD: desviación estándar	118
E.23.	Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de Na_2SO_4 variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: '***', $p < 0,01$: '**', $p < 0,05$: '* ', $p < 0,1$: '. '.	119
E.24.	Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de espumante variable. SD: desviación estándar . .	120

E.25.	Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de espumante variable. SD: desviación estándar	121
E.26.	Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de espumante variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: p<0,001: ‘***’, p<0,01: ‘**’, p<0,05: ‘*’, p<0,1: ‘.’.	121
E.27.	Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de KCl variables. SD: desviación estándar. SD: desviación estándar.	122
E.28.	Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de KCl variables. SD: desviación estándar. SD: desviación estándar.	123
E.29.	Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de KCl variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: p<0,001: ‘***’, p<0,01: ‘**’, p<0,05: ‘*’, p<0,1: ‘.’.	123
E.30.	Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y CaCl ₂ variables. SD: desviación estándar.	124
E.31.	Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y CaCl ₂ variables. SD: desviación estándar.	125
E.32.	Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de CaCl ₂ variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: p<0,001: ‘***’, p<0,01: ‘**’, p<0,05: ‘*’, p<0,1: ‘.’.	125
E.33.	Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de NaHCO ₃ variables. SD: desviación estándar.	126
E.34.	Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de NaHCO ₃ variables. SD: desviación estándar.	127
E.35.	Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de NaHCO ₃ variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: p<0,001: ‘***’, p<0,01: ‘**’, p<0,05: ‘*’, p<0,1: ‘.’.	127
E.36.	Resultados ajuste lineal de observaciones experimentales a modelos de primer orden con y sin interacción de variables de control. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: p<0,001: ‘***’, p<0,01: ‘**’, p<0,05: ‘*’, p<0,1: ‘.’.	130

Índice de Ilustraciones

1.1.	Leyes promedio de minerales de óxidos y sulfuros a nivel nacional 2012-2017 (%). Recuperado de Cochilco [1].	1
1.2.	Producción de cobre 2018 y proyección esperada 2019 – 2030, según producto. En Mton. Recuperado de Cochilco [3].	2
1.3.	Estructura típica de la PAM y la PAM parcialmente hidrolizada. Adaptado de Qi & Fourie [18].	3
3.1.	Diagrama esquemático del proceso de concentración de sulfuros de cobre. Adaptado de Ihle & Kracht [35].	7
3.2.	Estructura molecular del xantato potásico de amilo. Recuperado de Schlesinger et al. [7].	9
3.3.	Esquema equipo de espesamiento. Recuperado del texto <i>Solid/Liquid Separation</i> [47].	10
3.4.	Esquemas de diferentes tipos de espesadores. Adaptado del texto <i>Solid-Liquid Separation in the Mining Industry</i> [45].	11
3.5.	Estructura arcilla 1:1. Recuperado de Konan et al. [50].	12
3.6.	Estructura típica de la PAM, PAM hidrolizada, PAM aniónica y PAM catiónica. Recuperado de Qi & Fourie [18].	13
3.7.	Configuraciones de cadenas poliméricas adsorbidas en una interfase sólido/líquido. (A) fijación en un sitio (unión débil); (B) adsorción en bucle; (C) fijación en múltiples sitios (unión fuerte); (D) aleatoria (polímeros de gran peso molecular); (E) no uniforme; (F) multicapa. Recuperado de Qi & Fourie [18].	14
3.8.	Mecanismo de floculación asistida por polímeros. Adaptado de Gregory [56].	15
3.9.	Parches electrostático entre partículas con densidad de carga negativa y polímeros catiónicos. Mecanismos de floculación: (a) atracción electrostática, (b) punto de anclaje. Recuperado de Qi & Fourie [18].	16
3.10.	Esquema descriptivo propuesto por Kedir et al. en que se muestra la estructura química de la HPAM en soluciones con diferentes pH. En verde: interacciones grupo amida protonado; en azul: interacciones grupo carboxilo disociado; en rojo: interacciones grupo amida hidrolizado o carboxilo disociado. Recuperado de Kedir et al. [67].	17
3.11.	Efecto del aumento de la fuerza iónica (~concentración de sales) en la conformación de una cadena de polielectrolito con densidad de carga negativa en solución. Recuperado de Gregory [56].	18
3.12.	Esquema del efecto del grado de hidrólisis en las características de la HPAM en solución acuosa. Recuperado de Stutzmann & Siffert [63].	18
4.1.	Resultados implementación técnica espectroscopía UV-visible agua recuperada del procedo de extracción de petróleo: (a) efecto de la presencia de sales; (b) efecto del pH; (c) curva de calibración típica de metodología. Adaptado de Salam et al. [99]. . .	28
4.2.	Esquema representativo fenómeno descrito por la ley de Beer-Lambert.	30

4.3.	Esquema representativo del funcionamiento de un espectrofotómetro. Recuperado de Rocha et al. [103].	30
4.4.	Posibles interferencias en la detección del analito. (a) Efecto matriz, (b) efecto adición de interferentes, (c) combinación efectos. Adaptado de Massart et al. [120].	34
4.5.	Diseños experimentales para el estudio de un procedimiento experimental con tres variables de control. Los puntos rojos corresponden a los ensayos experimentales en que todas las variables están en un valor medio [120, 128, 129, 131, 133].	40
5.1.	Representación esquemática de un subconjunto de los ensayos experimentales en que la concentración de espumante y bicarbonato de sodio se mantienen fijas en el nivel medio.	47
6.1.	Gráfica de dispersión de la absorbancia de 54 diluciones acuosas con contenido de HPAM variable.	49
6.2.	Boxplots mediciones de absorbancia estudio de calibración agrupadas por concentración de polímero.	50
6.3.	Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de los datos del estudio de calibración. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y los valores ajustados, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.	52
6.4.	Curva de calibración concentración HPAM vs. absorbancia resultante del estudio de calibración.	54
6.5.	Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de Na_2SO_4 fijas (1100 ppm). R^2 : coeficiente de determinación.	55
6.6.	Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de espumante fijas (12 ppm). R^2 : coeficiente de determinación.	56
6.7.	Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de KCl fijas (315 ppm). R^2 : coeficiente de determinación.	56
6.8.	Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de CaCl_2 fijas (832 ppm). R^2 : coeficiente de determinación.	56
6.9.	Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de NaHCO_3 fijas (62 ppm). R^2 : coeficiente de determinación.	57
6.10.	Absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con contenido de interferentes y sin presencia de HPAM. Valores promedios y desviaciones estándar se calcularon utilizando duplicados, en el caso del sulfato de sodio se consideró una única solución.	59
6.11.	Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y Na_2SO_4 variables. R^2 : coeficiente de determinación.	62
6.12.	Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y espumante variables. R^2 : coeficiente de determinación.	62

6.13.	Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y KCl variables. R^2 : coeficiente de determinación.	63
6.14.	Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y CaCl_2 variables. R^2 : coeficiente de determinación.	63
6.15.	Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y NaHCO_3 variables. R^2 : coeficiente de determinación.	63
6.16.	Gráficas de dispersión de las mediciones del pH, a la izquierda, y la temperatura, a la derecha, de las muestras de agua sintética preparadas para el estudio del efecto conjunto.	67
6.17.	Superficie de respuesta ajuste lineal implementado en el estudio de interferencias conjuntas. Concentración de HPAM fija igual a 6 ppm.	68
6.18.	Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con contenido de HPAM e interferentes variables. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos. . .	70
6.19.	Resumen modelos lineales que capturan el efecto que posee una concentración fija de especie interferente sobre la relación entre la absorbancia y la concentración de HPAM de una solución acuosa.	72
6.20.	Resumen modelos lineales que capturan la relación entre la absorbancia y concentración de interferentes para soluciones acuosas con una concentración de HPAM fija de 6 ppm. El eje de las abscisas está en escala logarítmica	72
C.1.	Boxplot. Adaptado del texto <i>Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry</i> [146].	95
C.2.	Ejemplo gráficas de dispersión residuos versus valores ajustados. Adaptado del texto <i>Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Volume 20, Part 1</i> [124].	97
C.3.	Ejemplo gráfica cuantil cuantil para una muestra de 100 observaciones experimentales.	97
E.1.	Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM variable y Na_2SO_4 fija (1100 ppm). A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.	104
E.2.	Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM variable y espumante fija (12 ppm). A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.	107
E.3.	Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM variable y KCl fija (315 ppm). A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.	110

E.4.	Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM variable y CaCl_2 fija (832 ppm). A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.	113
E.5.	Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM variable y NaHCO_3 fija (62 ppm). A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.	116
E.6.	Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y Na_2SO_4 variable. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.	120
E.7.	Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de espumante variables. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.	122
E.8.	Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y KCl variable. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.	124
E.9.	Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y CaCl_2 variable. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.	126
E.10.	Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y NaHCO_3 variable. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.	128
E.11.	pH de soluciones concentradas de HPAM a lo largo de una jornada de trabajo.	131

Capítulo 1

Introducción

La industria minera, y en especial la del cobre, es una de las principales actividades económicas a nivel nacional, aportando aproximadamente el 11% del PIB anual y reportando exportaciones promedio cercanas a los US \$38,7 mil millones, que equivalen al 55% del total exportado por el país [1].

Según consta en publicaciones de la Comisión Chilena del Cobre (Cochilco), el año 2018 la minería del cobre alcanzó una producción de 5,8 millones de toneladas de cátodos finos, valor que, en base a proyecciones de la misma institución, se espera que crezca en un 20% al año 2030. Sin embargo, informes también elaborados por Cochilco reportan una disminución sostenida en las leyes de los minerales extraídos (ver Figura 1.1) y el agotamiento de las fuentes continentales de agua, donde destacan principalmente las zonas de estrés hídrico en el norte del país [1]. Lo anterior se conjuga con el aumento en la demanda de agua de otros sectores productivos y la declaración de zonas de restricción y prohibición hídrica [2]. Frente a este escenario, en que para alcanzar las cotas de producción será necesario procesar una mayor cantidad de material [3] y, en consecuencia, habrá un aumento en la demanda hídrica y de otros insumos, se vuelve prioritario encontrar formas de mejorar la gestión del agua a través de la implementación de procesos más eficientes.

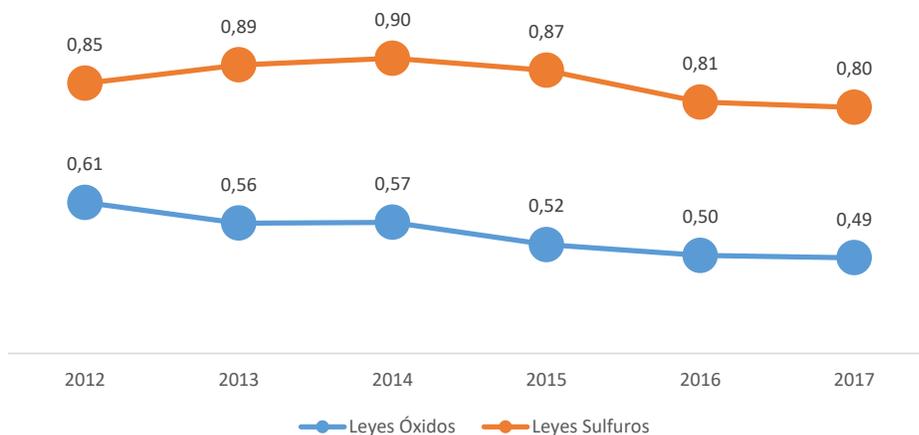


Figura 1.1: Leyes promedio de minerales de óxidos y sulfuros a nivel nacional 2012-2017 (%). Recuperado de Cochilco [1].

El proceso productivo del cobre tiene como objetivo concentrar el metal de valor a través de la implementación de procesos mecánicos y fisicoquímicos que involucran la reducción de tamaño y separación de los minerales extraídos desde el yacimiento. En Chile, dependiendo de la compo-

sición química del mineral con que se trabaja, se utilizan procesos de hidrometalurgia y de concentración. Por un lado, la hidrometalurgia se implementa al tratar óxidos de cobre, el proceso se compone de etapas de chancado, lixiviación, extracción por solvente y electroobtención (electrólisis) [2, 4]. Mientras que la concentración de sulfuros de cobre se realiza por medio de operaciones de chancado, molienda y flotación del mineral; luego, es posible continuar con un proceso pirometalúrgico en el que el concentrado se somete a operaciones de fundición y electrorrefinación. En ambos casos, el metal resultante alcanza una pureza sobre el 99 % [2, 4]. En el contexto nacional, se proyecta que la participación de la producción hidrometalúrgica disminuirá desde un 29 % a un 12 %, mientras que la producción de concentrados aumentará su participación en la producción total, pasando desde un 71 % (2017) a un 88 % (2029) (Figura 1.2) [3, 5].

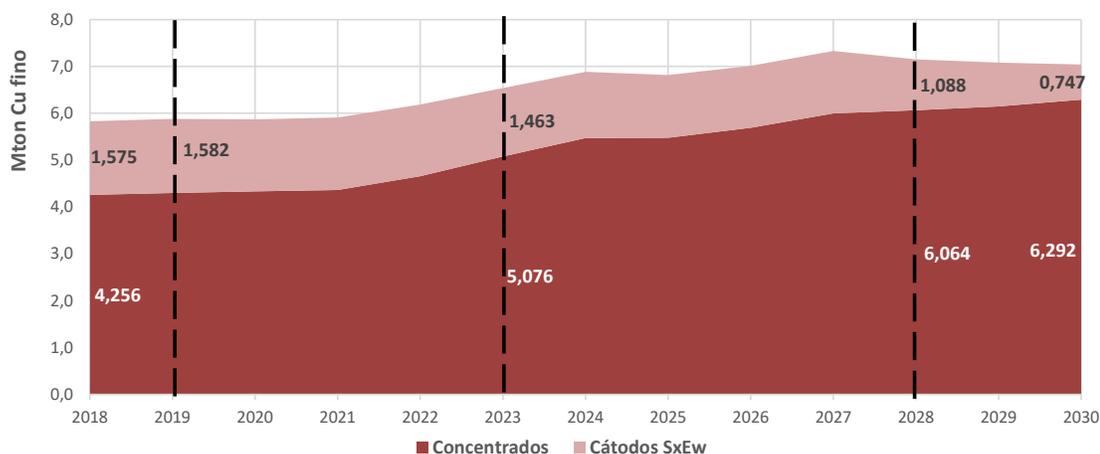


Figura 1.2: Producción de cobre 2018 y proyección esperada 2019 – 2030, según producto. En Mton. Recuperado de Cochilco [3].

Dentro del proceso productivo, la flotación de sulfuros es una de las operaciones con un uso más intensivo del recurso hídrico [1]. En esta operación, una pulpa compuesta por mineral de granulometría fina (proveniente del chancado y molienda), agua y aditivos, cuyo contenido de sólidos varía entre el 25 y 30 %, es agitada en piscinas (celdas de flotación) por medio de agitadores mecánicos y la insuflación de aire [2]. Por acción de los aditivos, el mineral valioso es separado de la ganga y se adsorbe selectivamente en la superficie de las burbujas de aire formadas por la agitación, siendo arrastrado a la superficie del equipo [6, 7]. El concentrado posteriormente cae por los bordes de la piscina y se somete a un proceso de deshidratación vía espesamiento de sólidos y filtración. Por otro lado, la mezcla de agua y mineral residual, denominada como relave, es descargada por el fondo de la celda y sometida a un proceso de espesamiento de sólidos para finalmente ser dispuesta en depósitos de relave [2].

Junto con la flotación del mineral, los procesos con mayor consumo de agua en la etapa de concentración están asociados al transporte de la pulpa (suspensión compuesta por una mezcla de mineral y agua), el concentrado y los relaves, sumado a las pérdidas por evaporación, e infiltración de agua en los depósitos de relave [2]. De esta forma, la recuperación de agua desde la operación de flotación es deseable por dos motivos principales: (1) la posibilidad de recircular agua al proceso de concentración y así reducir el consumo de agua fresca; y (2) la disminución del contenido de agua en los depósitos de relave.

Actualmente, algunos de los mecanismos implementados para reducir el consumo de agua fres-

ca de origen continental son la recirculación del agua de proceso y la utilización de agua de mar (en forma natural o desalinizada). En Chile, el año 2017 el consumo total de este recurso alcanzó los 54,5 m³/s, valor que fue cubierto en un 70 % por agua recuperada, en un 24 % por agua fresca y el 5 % restante por agua de mar [1]. El porcentaje cubierto por agua recuperada es aún mayor en las operaciones de concentración de mineral, donde alcanza el 75 % [1]. En números concretos, se sabe que en promedio la cantidad de agua demandada por el proceso de concentración varía entre 1,9 y 3 m³ por tonelada de mineral procesado, mientras que al implementar prácticas de recuperación el consumo de agua fresca (*make up*) se reduce a solo 0,61 m³ por tonelada de mineral procesado [5, 8]. Este valor puede ser incluso menor dependiendo de la tecnología utilizada.

El espesamiento de los relaves derivados de la flotación es una de las operaciones de recuperación de agua y deshidratación de sólidos más importantes del proceso de concentración, dado que permite aumentar el contenido de sólidos de la pulpa alimentada desde un 30 % hasta un 50 a 70 % dependiendo de la tecnología implementada y las propiedades del mineral [2, 9]. El espesamiento se realiza en un equipo cuyo principio de funcionamiento se basa en un fenómeno de sedimentación gravitacional que genera una acumulación de sólidos en su base, desde donde se descargan, y un sobrenadante de agua clarificada que es devuelto al sistema. Los procesos de control y evaluación de desempeño de esta operación generalmente se enfocan en las características del mineral espesado, dado que existe preocupación por las operaciones de transporte, descarga y acumulación de relaves [10]; o en la maximización del agua recuperada. De esta forma, se deja en un segundo plano las características del agua clarificada, cuya trazabilidad puede aportar información relevante tanto del funcionamiento del proceso como de la calidad del agua recirculada.

Con el objetivo de aumentar la eficiencia de la operación de espesamiento, en especial ante la presencia de minerales con granulometría fina (arcillas) capaces de formar suspensiones y retener agua [11–13], se utilizan floculantes poliméricos de alto peso molecular que promueven la formación y crecimiento de los agregados sólidos, generando así velocidades de sedimentación mayores. En la industria se trabaja usualmente con polímeros sintéticos como la poliacrilamida aniónica (APAM), adicionando dosis que varían entre los 10 y 100 g/ton en base seca [13–16]. La estructura de la poliacrilamida se compone por una cadena carbonada con grupos funcionales amida (CONH₂) unidos lateralmente. En el caso de la poliacrilamida aniónica o parcialmente hidrolizada (HPAM), algunos grupos amida son reemplazados por grupos carboxilo (COO⁻) que brindan una densidad de carga negativa a la molécula (Figura 1.3) [17, 18].

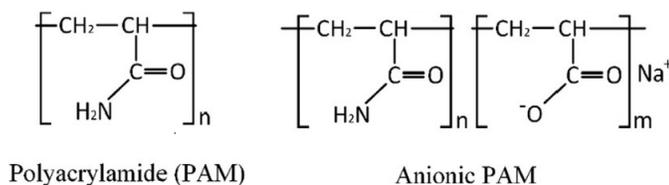


Figura 1.3: Estructura típica de la PAM y la PAM parcialmente hidrolizada. Adaptado de Qi & Fourie [18].

El agua recirculada al proceso contiene sólidos suspendidos, sales disueltas y reactivos residuales, como polímeros floculantes y aditivos utilizados en la flotación, que también reingresan al sistema y por lo general no son cuantificados [15, 19–26]. En el caso particular de floculantes como la PAM, se ha reportado que en el proceso de concentración de hierro su contenido en el agua residual de los relaves es cercana a los 3 mg/L [27]. Por otro lado, en operaciones de deshidratación

implementadas en la minería del carbón el retorno de este reactivo sobrepasa los 50 g/L cuando se adiciona en dosis altas [28].

La falta de trazabilidad y control del contenido de contaminantes en agua recirculada puede perjudicar los demás procesos de concentración. En la literatura se ha reportado que el material orgánico y algunos aditivos adicionados a lo largo de este proceso tienen un efecto perjudicial sobre la flotación de sulfuros de cobre. Sinche-Gonzalez et al. [29] estudiaron el efecto del material orgánico presente en las fuentes naturales de agua sobre la flotación de calcopirita (CuFeS_2) y molibdeno. Demostraron que compuestos como los ácidos húmicos, fúlvicos y tánicos se adsorben sobre el mineral y forman una barrera hidrofílica que inhibe la acción de los aditivos y su fijación sobre las burbujas, generando una menor flotación. Los autores postulan como mecanismo de adsorción la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del material orgánico con los grupos hidroxilo que se forman en la superficie de la calcopirita. Estos compuestos también afectan de forma negativa a la formación de burbujas, promoviendo que partículas de la ganga sean arrastradas hasta la superficie [29]. Cabe destacar que el material orgánico posee en su estructura variados grupos funcionales y comparte con la HPAM la presencia de grupos carboxilo, que es uno de los responsables de los efectos descritos.

Por otra parte, Huang et al. [30] estudiaron como la presencia de PAM neutra de alto peso molecular en el proceso de flotación de calcopirita y galena (PbS) inhibe la adición de estos minerales a las burbujas de aire (función depresante). Entre sus resultados indican que la presencia del polímero en concentraciones mayores a 4 mg/L tiene un efecto depresante importante sobre la flotación de calcopirita en medios con pH entre 9 y 11, debido a que el polímero se adsorbe en el mineral y provoca que conserve su comportamiento hidrofílico. Proponen que la adsorción sobre el mineral se produce por medio de la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo amida del floculante y el átomo de oxígeno del grupo hidróxido de cobre, que se forma en la superficie del mineral en las condiciones de pH estudiadas. Además, también concluyen que existe formación de puentes de hidrógeno entre el átomo de nitrógeno del polímero y el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo, resultando un grupo amonio (NH_3^+) y la formación de un complejo $\text{NH}_3^+ - \text{Cu}$.

En cuanto a la relación entre las condiciones de operación del espesamiento y su eficiencia, se ha reportado la existencia de una dependencia entre las propiedades del polímero (tipo de carga, densidad de carga, peso molecular, etc.) y la dosis adicionada con algunas variables operacionales como la concentración de sólidos en la descarga, la turbiedad y la velocidad de sedimentación, entre otras. En esta línea, se ha identificado la existencia de dosis óptimas que generan velocidades de sedimentación mayores y, a la vez, reducen la turbiedad del sobrenadante [13, 31]. Luego de alcanzar el óptimo, las repulsiones electrostáticas entre el polímero y las partículas aumentan y se debilitan sus interacciones, lo que tiene como consecuencia una disminución de la adsorción y un decrecimiento en la tasa de sedimentación [13, 31]. Por otra parte, la dosis de floculante también determina qué tipo de interacción predomina durante la formación de agregados: a medida que aumenta la cantidad adicionada, las interacciones tipo Van der Waals dejan de ser importantes y predominan las interacciones de tipo puente, que involucran a las cadenas poliméricas. Sin embargo, pasada una concentración de polímero, la mezcla se satura y actúa un efecto estérico que inhibe la interacción entre los componentes del sistema [32, 33].

Como último antecedente, cabe mencionar que el informe “Análisis del mercado de insumos críticos en la minería del cobre (2018)”, elaborado por Cochilco, cataloga a los floculantes como

un insumo de abastecimiento crucial en el corto y largo plazo para las operaciones o proyectos mineros [34]. Al año 2018 se utilizaron al rededor de 10 mil toneladas de este aditivo y se espera que su consumo crezca en un 52 % al año 2028. En cuanto a la comercialización, en su mayoría es importado, siendo los principales proveedores: Basf, Kemira y Snf, y presentando un costo unitario de 2,6 US\$ CIF/kg¹ [34]. De esta forma, la estimación de su concentración en los diferentes flujos del proceso permitiría estimar su consumo efectivo y, en caso de ser necesario, tomar medidas correctivas para mejorar la gestión de su uso.

En conclusión, la ausencia de trazabilidad del polímero floculante residual en el agua clarificada en la operación de espesamiento de relaves tiene implicancias negativas para el proceso, tales como:

- Pérdida de un indicador para evaluar la calidad del agua recuperada que se alimenta nuevamente al proceso.
- Pérdida de una herramienta para diagnosticar y evaluar la eficiencia en el uso del floculante y del proceso en general,
- Impacto económico por el no aprovechamiento de un indicador que permita cuantificar el uso efectivo de este insumo.

Por lo tanto, la cuantificación de floculantes poliméricos en el sobrenadante de operaciones de espesamiento adquiere importancia, y se vuelve de interés construir e implementar metodologías que permitan instaurar una trazabilidad periódica.

En este contexto, el presente trabajo se enfoca en la selección de una técnica analítica que pueda ser utilizada para cuantificar el floculante polimérico residual en el agua clarificada del espesamiento de relaves de sulfuros de cobre. Una vez seleccionada la técnica, el trabajo se centra en evaluar su desempeño y robustez frente a la adición de compuestos interferentes también disueltos en el sistema y, en base a estos resultados, concluir sobre su potencial implementación en un escenario real.

¹ CIF: costo, seguro y flete (Cost, insurance and freight) son pagados por el comprador.

Capítulo 2

Objetivos

El objetivo general del trabajo es seleccionar y evaluar la aplicabilidad a nivel laboratorio de una metodología costo-efectiva que pueda ser utilizada para detectar el floculante residual en el agua recuperada desde el espesamiento de relaves de sulfuros de cobre derivados del proceso de flotación del mineral.

Por otra parte, se configuran como objetivos específicos del trabajo:

- Detallar las metodologías más relevantes de detección de polímeros en solución acuosa reportadas en la literatura.
- Seleccionar una técnica analítica y posibles interferentes presentes en el sistema estudiado para luego evaluar en forma independiente y conjunta sus efectos sobre la medición de floculante.
- Implementar un análisis estadístico que, en base a las características de desempeño de selectividad, especificidad y linealidad, posibilite concluir respecto a la idoneidad de la técnica y cuantificar el impacto y significancia estadística sobre la misma que poseen otras especies disueltas en el sistema estudiado.

Capítulo 3

Antecedentes generales

3.1. Proceso productivo concentrado de cobre

El proceso de concentración y posterior refinación del cobre se compone de múltiples etapas que tienen como objetivo final la purificación del metal de valor. Las operaciones unitarias específicas implementadas en este proceso dependen de la composición química del material extraído del yacimiento, distinguiéndose los óxidos y sulfuros como las principales menas. En el contexto del presente trabajo, resulta de utilidad revisar algunas etapas del proceso de concentración de los sulfuros de cobre, el que se muestra de forma esquemática en la Figura 3.1, dado que sus procesos son los que utilizan mayor cantidad de agua y a que está creciendo su relevancia en la industria. Este proceso productivo se compone por operaciones de: chancado, molienda, flotación, espesamiento y filtrado. Entre ellas, las de mayor interés para el trabajo, se describen en detalle en lo que resta de la sección.

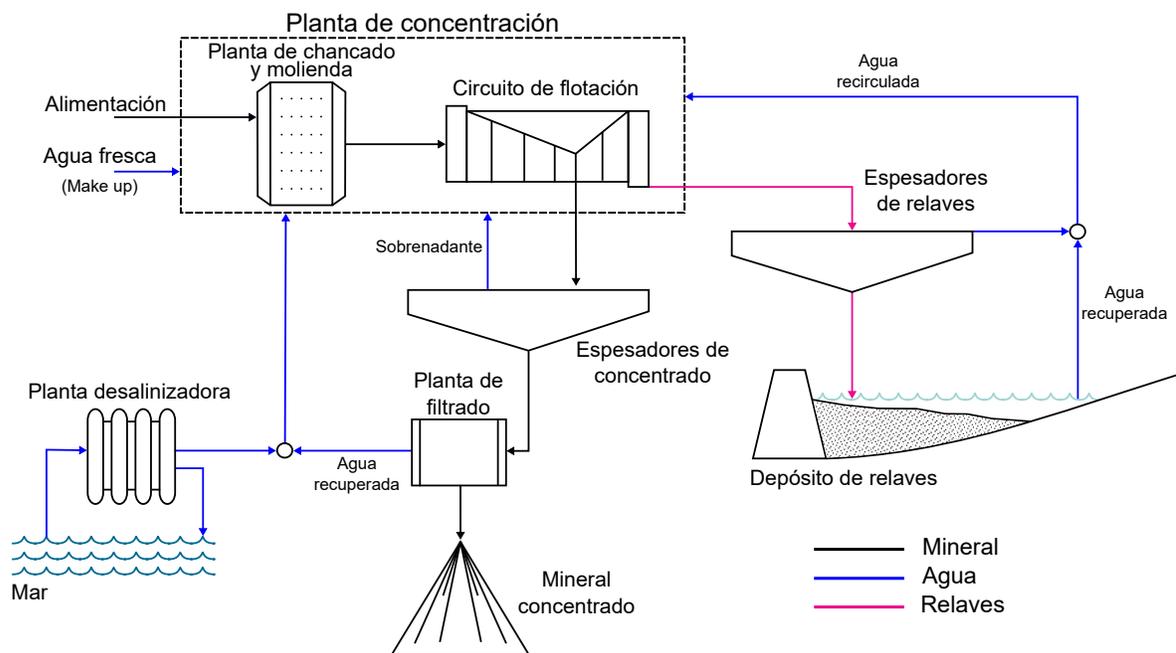


Figura 3.1: Diagrama esquemático del proceso de concentración de sulfuros de cobre. Adaptado de Ihle & Kracht [35].

3.1.1. Conminución

La conminución es un proceso en que el material proveniente del yacimiento es reducido en tamaño con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso de concentración. Se compone por dos etapas que se desarrollan en forma consecutiva:

- **Chancado** : el material procedente de la mina, compuesto por rocas de múltiples diámetros, ingresa a equipos de fraccionamiento en que su granulometría es reducida según los requerimientos del sistema. La operación puede estar constituida por hasta tres etapas en serie, consiguiendo un diámetro final de 1,27 cm en promedio [36].
- **Molienda** : esta operación es exclusiva del procesamiento de menas sulfuradas y consiste en la reducción de tamaño de las rocas provenientes del chancado hasta que alcancen un diámetro máximo de 180 μm . Para lograrlo se utilizan dos vías: (1) las rocas resultantes del chancado terciario se procesan en un molino de barras y luego en un molino de bolas; (2) las rocas resultantes del chancado primario, con diámetros de aproximadamente 20 cm, se procesan en un molino SAG (semiautógeno). En ambos casos, el material se mezcla con agua y otros reactivos, como cal, con el fin de conseguir una molienda homogénea y eficiente [37].

3.1.2. Flotación

La flotación es un proceso fisicoquímico que permite la separación del metal valioso y la ganga, siendo también la primera operación de concentración de mineral. En términos generales, este proceso consiste en la insuflación de burbujas de aire desde la parte inferior de piscinas que contienen una pulpa compuesta por mineral, agua y aditivos agitándose. Producto de la fina granulometría del material, que posibilita una mayor exposición de las partículas contenidas en el sólido, y la acción de los aditivos, las partículas del mineral valioso se adhieren selectivamente a las burbujas de aire y son arrastradas hasta la superficie espumosa, donde son extraídas como sobrenadante. La etapa completa se compone por un circuito de operaciones de flotación y otras operaciones secundarias que permiten que el mineral pase de tener una concentración del 1 % en peso del metal valioso a una concentración del 31 % en peso del mismo material [6, 7, 38].

Como es un fenómeno fisicoquímico, el comportamiento y características de las fases y los compuestos involucrados en el proceso son fundamentales para asegurar una buena eficiencia. El control y modificación de las propiedades superficiales se consigue a través de la adición de distintos aditivos. Estos son:

- **Colectores**: moléculas cuya estructura poseen un extremo polar que se une a la molécula de sulfato y otro apolar que queda en contacto con la fase acuosa. Como consecuencia, se invierte el comportamiento hidrofílico del mineral y se adhiere a la superficie de la burbuja de aire, siendo arrastrado. Un reactivo de uso común en este proceso es el xantato potásico de amilo (potassium amyl xanthate, PAX, Figura 3.2), que se adiciona en cantidades entre 10 y 50 g por tonelada en base seca. Aunque también se utilizan otros compuestos que contienen sulfuro como ditiofosfato, mercaptanos y tionocarbamato [6, 7].
- **Modificadores de pH**: son compuestos que regulan la acidez de la mezcla para que el proceso se desarrolle en un ambiente ideal (pH entre 7,5 y 10). El reactivo más utilizado para conseguirlo es la cal (CaO), que es añadida en cantidades entre 0,4 y 2 kg por tonelada en base seca. Además, junto a la cal ocasionalmente se adiciona carbonato de sodio (Na_2CO_3) [6, 7].

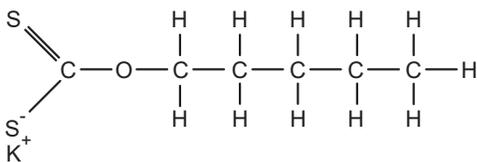


Figura 3.2: Estructura molecular del xantato potásico de amilo. Recuperado de Schlesinger et al. [7].

- Espumantes:** corresponden a compuestos que modifican la tensión superficial del agua, propiciando que se formen burbujas más resistentes (que soporten las partículas de mineral) y de corto periodo de vida. Los reactivos comúnmente utilizados son alcoholes de cadena modificada ya sea naturales, como el aceite de pino o el terpineol, o sintéticas, como el metil isobutil carbinol (MIBC), poliglicoles u otras mezclas de alcoholes. En cuanto a la cantidad de reactivo adicionada, esta se encuentra en un rango de entre 15 y 60 g por tonelada en base seca [6, 7].
- Depresantes:** son compuestos que realizan la función inversa a los colectores y se utilizan para inhibir la adherencia de los minerales que conforman la ganga a las burbujas de aire. En el caso de la concentración de cobre, la cal es útil para esta función [6].

Posterior a la flotación, el concentrado y los relaves (pulpa residual compuesta por el mineral de la ganga y agua) se someten a operaciones de espesamiento en las que se reduce su contenido de agua, y luego el concentrado es filtrado hasta alcanzar una humedad de entre 8 y 10 %. Finalmente, el mineral es transportado hasta refinerías donde es fundido y se somete a una operación de electrorrefinación desde la que se obtienen cátodos de cobre con una pureza del 99,9% [5, 7, 39]. Sin embargo, no se profundizará en estos procesos debido a que escapan de los alcances del trabajo. En cuanto al espesamiento de relaves, sus aspectos más importantes se revisan en el próximo apartado.

3.1.3. Recuperación de agua desde relaves

La recuperación del agua utilizada en el proceso de concentración de minerales es una práctica cada vez más común en la industria, debido a factores como la escasez de las fuentes hídricas continentales, la creciente preocupación por el medio ambiente y las nuevas normativas reguladoras. Sumado a lo anterior, trabajar y depositar relaves con bajo contenido de humedad tiene ventajas en términos de seguridad de los depósitos, reducción del área utilizada y costos de contención, entre otros [40, 41]. Por tanto, en la industria se implementan distintos mecanismos que tienen como objetivo hacer eficiente este proceso, entre ellos están: (1) la deshidratación (*dewatering*) del concentrado y los relaves por medio de equipos espesadores y/o filtros, para luego almacenar el agua en piscinas de acumulación; y (2) la recuperación de agua directamente desde la laguna formada en los depósitos de relave como resultado de la sedimentación natural de sólidos [20, 42–44].

La recuperación de agua desde los flujos de concentrado y relave resultantes de la flotación del mineral generalmente se realiza a través de una etapa de sedimentación gravitacional. Tal como su nombre lo indica, el principio de funcionamiento de la operación consiste en la sedimentación del material por acción de la gravedad, fenómeno que es asistido por un proceso inicial de coagulación y/o floculación de las partículas [45]. De esta forma, se obtiene agua clarificada como sobrenadante en la parte superior del equipo espesador, mientras los sólidos espesados se descargan por el fondo.

El agua recuperada se alimenta nuevamente a las etapas previas del proceso, formándose un ciclo cerrado que permite reducir la demanda hídrica externa. Sin embargo, cabe destacar que la calidad del agua reciclada es inferior a la del agua fresca, debido a la acumulación de contaminantes tales como: componentes de la roca, reactivos residuales y los productos de las degradaciones y reacciones que ocurren dentro del proceso [20–26].

La implementación de operaciones de sedimentación también evita pérdidas del recurso hídrico a través de fenómenos como infiltración o evaporación, y además reduce los costos energéticos de su transporte desde el depósito de relaves a la planta [35]. No obstante, es importante notar que, si bien tanto el espesamiento como la clarificación de una corriente se relacionan con el fenómeno de sedimentación, el aumento de densidad de la pulpa no implica un mayor grado de clarificación en el sobrenadante, el que se presenta como un problema de optimización distinto [45, 46].

Respecto a la situación de las plantas concentradoras de cobre, mientras que en la década de 1990 el flujo de diseño para los relaves descargados del equipo variaba entre un 50 % y 60 % en contenido de sólidos, en la actualidad las plantas son diseñadas considerando flujos de relaves espesados con un 60 % a 70 % de sólidos [40].

3.1.3.1. Equipo de espesamiento

Los espesadores son equipos de separación sólido-líquido de tipo continuo diseñados con el objetivo de maximizar la concentración de sólidos del flujo alimentado. Estos equipos se componen de un tanque cilíndrico con fondo cónico en el que el flujo de entrada se alimenta por una estructura concéntrica ubicada en la parte superior del tanque, denominada *feedwell*, que tiene como funciones mezclar el flujo con los floculantes, diluir la pulpa de entrada y generar una distribución homogénea en el tanque [45]. Producto de la diferencia entre las velocidades de sedimentación del sólido y ascenso del fluido, los primeros descienden hasta el fondo del tanque, desde donde son descargados, y el agua sube hasta la superficie donde se desborda. Los flujos de sólido espesado y agua clarificada se denominan como *underflow* y *overflow*, respectivamente, tal como se muestra en el esquema de la Figura 3.3. Como se muestra en la esquema, el equipo cuenta con un rastrillo que gira con velocidades del orden de 1 revolución por hora y cumple las funciones de arrastrar el sedimento hacia una salida inferior y formar canales entre el sólido a través de los que el agua asciende [45].

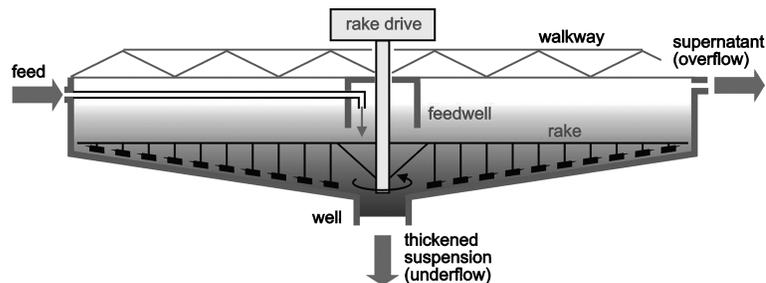


Figura 3.3: Esquema equipo de espesamiento. Recuperado del texto *Solid/Liquid Separation* [47].

Dada las características del equipo, el aumento en la concentración de sólidos en la descarga tiene como consecuencia un aumento en la cantidad de agua recuperada [8, 35]. Este resultado se deduce fácilmente al observar la ecuación 3.1, que corresponde a una ecuación de diseño derivada

por Coe & Clevenger en 1916 a partir de un balance macroscópico del sistema en estado estacionario [45]. En la ecuación, Q_O es el flujo volumétrico del *overflow*, ρ_f la densidad del agua, F es el flujo másico de sólidos en la alimentación y \mathcal{D}_k y \mathcal{D}_D corresponden a la relación entre la masa de agua y sólido (medida de dilución) en la sección con menor velocidad de sedimentación (zona de sedimentación) y el *underflow* respectivamente [45].

$$Q_O = F \frac{(\mathcal{D}_k - \mathcal{D}_D)}{\rho_f} \quad (3.1)$$

Por último, es importante mencionar que existen diferentes tipos de espesadores, los que si bien funcionan siguiendo el mismo principio físico, poseen detalles de diseño que diferencian su desempeño. En la Figura 3.4 se muestran esquemas de los equipos utilizados en la industria, las principales diferencias entre cada uno radican en las características y ubicación del *feedwell* junto a las dimensiones del tanque, pendiente del cono y las condiciones de operación. En ese sentido, se sabe que mayores alturas y pendientes más pronunciadas permiten alcanzar alturas de lecho sólido más altas y con ello mayores presiones, aumentando la concentración máxima de sólidos en la descarga. En cuanto a la eficiencia de separación, la fracción másica del sólido en la salida puede variar desde un 30-50 % en equipos convencionales hasta un 70-85 % en equipos de pasta [9, 40].

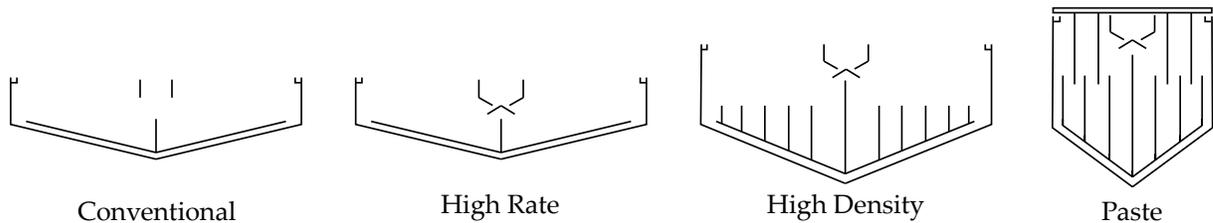


Figura 3.4: Esquemas de diferentes tipos de espesadores. Adaptado del texto *Solid-Liquid Separation in the Mining Industry* [45].

3.1.3.2. Las arcillas en la recuperación de agua

Como se mencionó en la introducción, en la actualidad se evidencia una disminución sostenida en las leyes de cobre, lo que tiene como consecuencia un aumento en la cantidad de mineral procesado [5]. En este contexto, también surge la necesidad de alcanzar granulometrías más finas en la molienda con el objetivo de que el metal de valor pueda ser recuperado a través de las operaciones de concentración convencionales [11, 48]. Sin embargo, esta acción genera un aumento del material fino en las corrientes del proceso, los que modifican la calidad del mineral tratado y pueden perjudicar el desempeño de operaciones como la flotación y el espesamiento de relaves.

Entre los minerales finos que ingresan a las corrientes del proceso se encuentran las arcillas. Estas corresponden a filosilicatos de aluminio que poseen un tamaño inferior a $2 \mu\text{m}$ en al menos una de sus dimensiones físicas, y cuya estructura está formada por láminas tetraédricas de sílice y octaédricas de alúmina que se unen en proporciones 1:1 o 2:1, tal como se ejemplifica en la Figura 3.5 para una estructura tipo 1:1 [11, 13, 48]. Estos minerales además presentan dos superficies cristalográficas distintas: (1) las caras, que poseen una densidad de carga negativa independiente del pH, y (2) los bordes, cuya densidad de carga es sensible a la acidez del medio [12]. Cabe mencionar que las arcillas forman estructuras en capas a través de interacciones tipo van der Waals y, solo en el caso de estructuras tipo 1:1, también vía puentes de hidrógenos, interacción que impide

la absorción de moléculas de agua [13].

Arcillas como la caolinita y la montmorillonita son de particular preocupación en la sedimentación de los relaves, debido a que por su granulometría micrométrica y propiedades estructurales poseen velocidades de sedimentación despreciables (forman mezclas coloidales) y son capaces de retener agua (en específico, la montmorillonita), perjudicando así la eficiencia global del proceso de espesamiento [11–13]. Es por lo anterior, que esta operación requiere la asistencia de floculantes y/o coagulantes que promuevan la formación de agregados con velocidades de sedimentación aceptables en relación a los objetivos del proceso [11, 49].

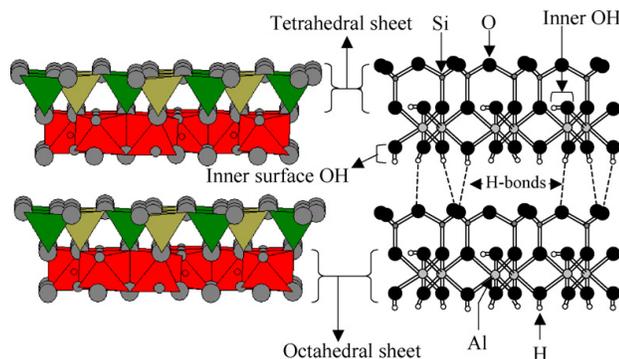


Figura 3.5: Estructura arcilla 1:1. Recuperado de Konan et al. [50].

3.1.3.3. Agentes de floculación

A escala industrial, destaca el uso extendido de la poliacrilamida (PAM) y sus derivados como agentes floculantes en el espesamiento de relaves. La PAM es un polímero sintético no iónico y soluble en agua cuya estructura básica se compone de carbono, hidrógeno y nitrógeno, los que en conjunto conforman la estructura presentada en la Figura 3.6 [17]. Entre sus usos en la industria están: (1) la recuperación mejorada de hidrocarburos (Enhanced oil recovery, EOR) al aumentar la tensión superficial del agua y mejorar el barrido de petróleo [51]; (2) como floculante en minería y tratamiento de aguas [52, 53]; y (3) en suelos de cultivo como agente estabilizador [54, 55].

Aunque la estructura básica de la PAM no posee densidad de carga, puede convertirse en un polielectrolito al intercambiar algunos grupos amidas por otros grupos funcionales. Este tipo de estructuras es beneficiosa puesto que el compuesto adquiere propiedades que, por ejemplo, mejoran su interacción con otras moléculas. En el escenario industrial son de particular interés la poliacrilamida aniónica (APAM o HPAM), conformada por unidades de amida y acrilato, y que se obtiene a través de un proceso de hidrólisis parcial de la molécula; y la poliacrilamida la catiónica (CPAM), en la que grupos amino cuaternario se unen lateralmente a la cadena. Las estructuras de las unidades monoméricas de ambas conformaciones se esquematizan en la Figura 3.6 [17].

En el caso de las poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (aniónicas) una característica importante es el grado de hidrólisis, definido como la proporción de grupos carboxilo en la cadena, dado que determina propiedades como la densidad de carga y que tan extendida o compacta es la configuración espacial que puede adoptar [17].

Es importante destacar que en las operaciones de espesamiento de relaves es más efectivo utilizar polímeros con densidad de carga negativa, debido a que su mecanismo de floculación genera

agregados más fuertes y con mayores velocidades de sedimentación en comparación a los polímeros catiónicos. Además, los fenómenos de reestabilización de partículas tienen menor probabilidad de ocurrir [31, 56]. Los polímeros utilizados de forma típica en las operaciones de espesamiento industrial son de alto peso molecular (superior a los 10^6 g/mol) y el grado de hidrólisis en el caso de las APAMs es deseable que varíe entre 30 y 50 %, ya que aseguran que la extensión de la cadena sea máxima y que la repulsión con la superficie de las otras partículas no sea alta [57, 58].

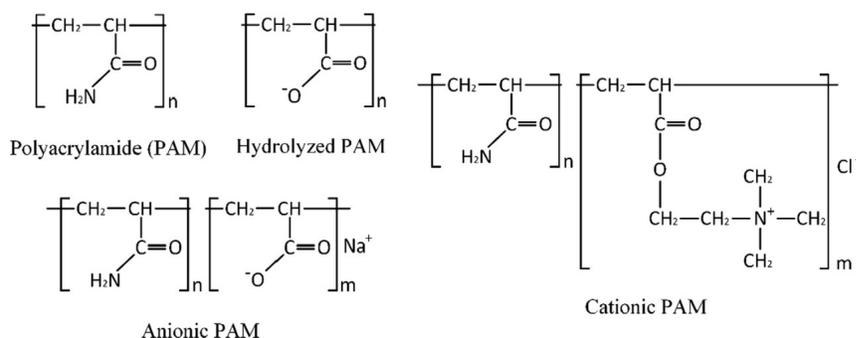


Figura 3.6: Estructura típica de la PAM, PAM hidrolizada, PAM aniónica y PAM catiónica. Recuperado de Qi & Fourie [18].

3.2. Floculación asistida por polímeros

El fenómeno de floculación asistida por polímeros se divide en dos etapas: (1) la adsorción de las cadenas poliméricas sobre las partículas y (2) su posterior aglutinamiento y floculación. La forma en que los componentes involucrados interactúan y se desarrolla el fenómeno está definida por las características del sistema, tales como: las densidades de carga de los componentes, el peso molecular del polímero, la posición y cantidad de grupos funcionales en la cadena, los sitios activos de la molécula, la naturaleza del solvente y la fuerza iónica del medio, entre otros [56, 59]. A continuación, se describen de forma general cada una de estas etapas y sus respectivos mecanismos.

3.2.1. Etapa de adsorción

El proceso de mezclado en el *feedwell* del equipo promueve la difusión y convección de los componentes del flujo alimentado, incrementando así las interacciones entre las cadenas poliméricas y el material fino y facilitando con ello el fenómeno de adsorción [18]. Gregory [56] clasifica los mecanismos de adsorción de un polímero floculante sobre la superficie de una partícula en base al tipo de interacción a través del que ocurre, distinguiéndose los siguientes casos:

- **Interacciones electrostáticas:** la adsorción se da como resultado de la atracción entre el polielectrolito (polímero) y una superficie de carga opuesta. Este tipo de interacción es muy fuerte y puede conducir a una neutralización de la carga. Las interacciones electrostáticas poseen particular importancia en la floculación de arcillas con polímeros catiónicos [56].
- **Puentes de hidrógenos:** los minerales que contienen grupos hidroxilos en su estructura son capaces de formar puentes de hidrógeno con moléculas poliméricas que contienen grupos amida, carboxilo o hidroxilo. Se ha reportado que la adsorción de polielectrolitos aniónicos en las superficies de material arcilloso, como la caolinita, se produce mayormente a través de este tipo de interacción, lo que resulta conveniente debido a que los agregados formados son de gran tamaño [32, 56, 60, 61].

- **Interacciones hidrófobas:** se generan entre segmentos hidrófobos de la cadena polimérica y partículas apolares, como es el caso de la adsorción de polietilenglicol (polyethylene oxide, PEO) en la superficie de las partículas de carbón [13, 56].
- **Puentes iónicos:** en ocasiones, polímeros y superficies con el mismo signo de carga pueden interactuar a través de una especie intermediaria. En el caso de la PAM aniónica, cationes multivalentes como el Ca^{2+} promueven su adsorción en la superficie de partículas de arcilla como la caolinita. Sin embargo, las condiciones requeridas para que se produzca el fenómeno también pueden impactar negativamente el proceso general de floculación [13, 56, 62].

Algunos autores han estudiado y profundizado en sistemas acotados, proponiendo mecanismos e interacciones más específicos y complejos. Por ejemplo, Stutzmann & Siffert [63] proponen un mecanismo de adsorción química para PAM aniónica sobre arcilla en un medio con acidez débil. Este consiste en la polarización de las moléculas de agua en contacto con los cationes intercambiables de la superficie de las partículas de arcilla, lo que promueve la generación de protones en los bordes de las partículas. En paralelo, ocurre una transferencia de hidrógeno hacia el grupo amida y el polímero se adsorbe en los sitios protonados [63, 64]. Otros mecanismos propuestos en la literatura involucran la formación de complejos entre los grupos hidroxilos de la arcilla o los átomos de aluminio en su superficie con los grupos carboxilos del polímero (PAM aniónica) [64, 65].

Cabe destacar que durante el desarrollo de la etapa es probable que actúen varios mecanismos de adsorción en forma simultánea, aunque dependiendo de las condiciones del proceso unos predominan sobre otros [56].

3.2.2. Etapa de floculación

Una vez adsorbida, la cadena polimérica se reorienta y una parte de ella se proyecta hacia el medio, adaptando una configuración que depende de su rigidez (*stiffness*) y las interacciones polímero-sólido (recién descritas), polímero-agua y polímero-polímero [11]. En la Figura 3.7 se muestran las seis configuraciones descritas por Alagha et al. [59] para la adsorción de una cadena sobre planos anisotrópicos de caolinita. Wang et al. [11] clasifican estas configuraciones en función de la fuerza de las interacciones entre los distintos componentes del sistema:

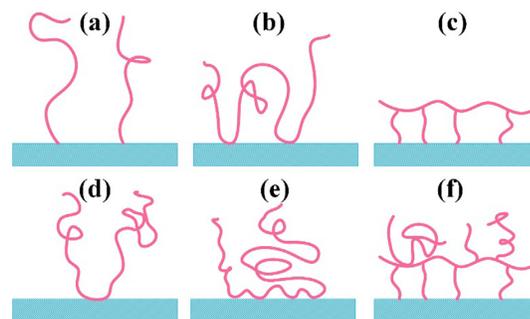


Figura 3.7: Configuraciones de cadenas poliméricas adsorbidas en una interfase sólido/líquido. (A) fijación en un sitio (unión débil); (B) adsorción en bucle; (C) fijación en múltiples sitios (unión fuerte); (D) aleatoria (polímeros de gran peso molecular); (E) no uniforme; (F) multicapa. Recuperado de Qi & Fourie [18].

- Atracción débil polímero-superficie y/o gran afinidad polímero-agua: casos A, B y D.

- Atracción polímero superficie fuerte y/o afinidad polímero-agua baja: configuración F.
- Atracción extremadamente fuerte entre los grupos funcionales: configuración E.
- Cadena polimérica rígida y atracción polímero-sólido fuerte: configuraciones A o C.

La floculación de las partículas se produce vía 3 mecanismos distintos: formación de puentes, neutralización de carga y a través del efecto de parche electrostático. La formación de puentes consiste en la unión de una misma cadena polimérica a dos o más partículas. Este fenómeno es producido por colisiones en que, idealmente, al menos una de las partículas participantes está asociado a un polímero y el segmento de la cadena proyectado hacia el medio es más extenso que la zona de repulsión entre ellas [18, 56]. Si bien los múltiples choques permiten la agregación, altos esfuerzos de corte generan el rompimiento irreversible del flóculo. Cabe mencionar que los flóculos resultantes son más fuertes que los conseguidos por otros mecanismos de floculación [56]. En la Figura 3.8 se presenta un esquema del mecanismo.

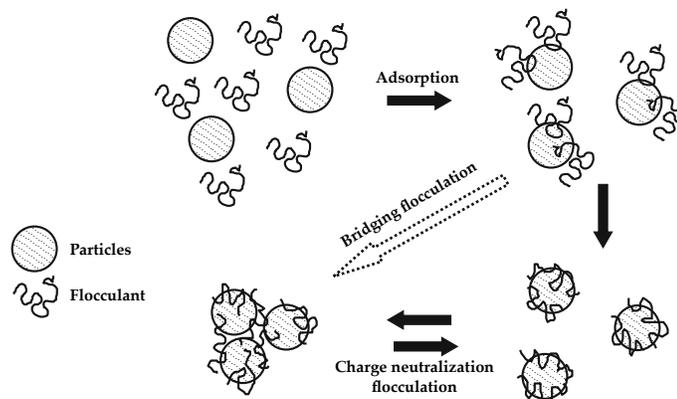


Figura 3.8: Mecanismo de floculación asistida por polímeros. Adaptado de Gregory [56].

La neutralización de carga es un mecanismo de floculación que tiene lugar cuando las densidades de carga del floculante y las partículas son opuestas [18, 56]. Las fuertes interacciones electrostáticas partícula-polímero debilitan las fuerzas de repulsión entre las partículas facilitando así su agregación. Dada las características del fenómeno, las cadenas poliméricas colapsan en la superficie de la partícula (ver configuración C Figura 3.7) [18] y la probabilidad de formación de puentes se reduce, lo que se puede evitar utilizando polímeros de alto peso molecular [56]. Como el resultado del fenómeno es la reducción de carga eléctrica, la cantidad de polímero óptima es la que reduce el potencial z de los agregados a 0 (carga neta superficial nula), mientras que un exceso de polímero puede provocar una inversión en la carga y reestabilizar el mineral [18, 56]. En la Figura 3.8 se presenta un esquema del mecanismo.

El efecto de parche electrostático corresponde a un fenómeno en el que un agregado presenta regiones con carga superficial efectiva a pesar de que su carga neta haya sido neutralizada por la adsorción de polímeros vía interacciones electrostáticas [18, 56]. Se produce debido a que la distancia promedio entre los sitios de la partícula que están cargados eléctricamente es menor al espacio entre los grupos funcionales que le brindan el carácter iónico a la cadena polimérica, generándose una heterogeneidad local en la carga superficial [18, 56]. Las regiones con carga efectiva atraen fuertemente a los polímeros de densidad de carga opuesta, promoviendo así la formación de

flóculos [18, 56]. Altas Concentraciones de sales perjudican el proceso ya que también son atraídas por la superficie y por tanto disminuye la probabilidad de que se adsorba el floculante [56]. En la Figura 3.9 se presenta un esquema del mecanismo.

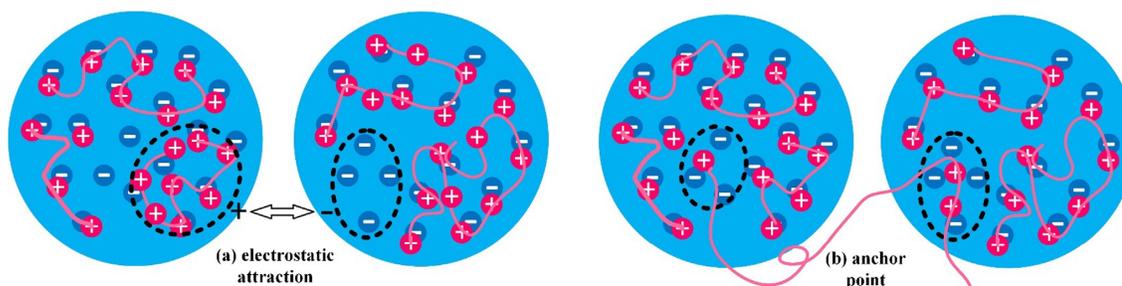


Figura 3.9: Parches electrostático entre partículas con densidad de carga negativa y polímeros cationicos. Mecanismos de floculación: (a) atracción electrostática, (b) punto de anclaje. Recuperado de Qi & Fourie [18].

Otros mecanismos de floculación son la floculación por agotamiento (*depletion flocculation*), en la que el polímero no se adsorbe sobre las partículas y en cambio se crean zonas con concentración local de polímero menor que la del medio (zonas de agotamiento) que generan fuerzas impulsoras para la agregación de las partículas; o la floculación compleja, en la que se utiliza más de un reactivo para lograr la agregación [66].

3.3. Dinámica del polímero en agua

Para efectos del trabajo, es importante conocer el comportamiento de la poliacrilamida aniónica en diferentes condiciones. Son de especial interés sus interacciones con los demás compuestos disueltos en el sistema de estudio, como las sales; sus propiedades químicas, en especial el grado de hidrólisis; y sus comportamiento frente a las condiciones de acidez del medio.

3.3.1. Dependencia del pH

Las propiedades fisicoquímicas de los grupos carboxilo y amida que forman parte de la cadena polimérica cambian en función de la acidez del medio, modificando con ello las propiedades de la molécula [67, 68]. En particular, en las soluciones poliméricas concentradas se distinguen tres comportamientos diferentes según el pH del medio:

- En soluciones acuosas de HPAM con pH bajo (entre 1,5 y 3) los grupos funcionales se protonan: los grupos carboxilo adquieren su forma no disociada y se generan especies NH_3^+ . En este estado, la molécula es estable por resonancia y las interacciones de repulsión electrostática son pequeñas, por lo que adopta una forma compacta [67–69].
- Para valores de pH mayores a 3 y menores a 6 se distingue una zona de transición en la que los grupos carboxilo de la molécula se disocian. Como resultado, el polímero adquiere una densidad de carga negativa y las repulsiones electrostáticas crecen, por lo que la cadena se extiende y aumenta su rigidez [67–69].
- En soluciones poliméricas con valores de pH sobre 9 y temperaturas entre 60 y 100 °C los grupos amida se transforman en grupos carboxilo a través de una reacción de hidrólisis lenta e irreversible [67, 70] (la hidrólisis del polímero también puede ocurrir en medios ácidos).

En la figura 3.10 se muestra un esquema propuesto por Kedir et al. [67] para representar los cambios fisicoquímicos del polímero en función del pH. Como se observa en la figura, junto a los fenómenos recién mencionados, las cadenas poliméricas interactúan entre ellas (soluciones concentradas) y con el solvente por medio de puentes de hidrógeno, los que se forman independiente de las condiciones del medio.

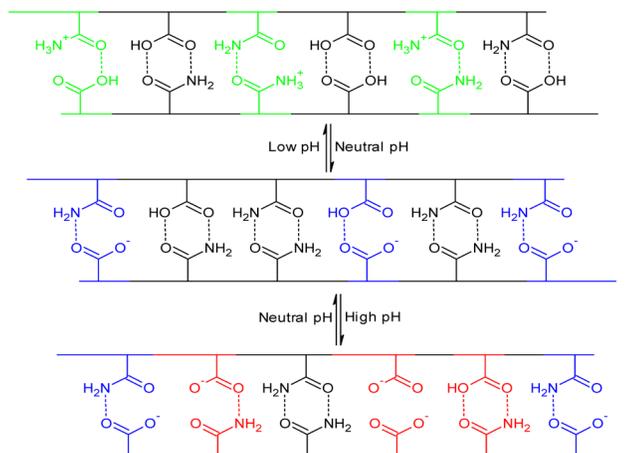


Figura 3.10: Esquema descriptivo propuesto por Kedir et al. en que se muestra la estructura química de la HPAM en soluciones con diferentes pH. En verde: interacciones grupo amida protonado; en azul: interacciones grupo carboxilo disociado; en rojo: interacciones grupo amida hidrolizado o carboxilo disociado. Recuperado de Kedir et al. [67].

3.3.2. Efecto de las sales

En condiciones de pH neutro y ausencia de sales, los grupos carboxilo disociados de la poliácridamida hidrolizada le brindan una densidad de carga negativa que produce una repulsión electrostática entre las distintas secciones de la cadena polimérica. Este fenómeno permite que la molécula adopte una configuración extendida y que a su alrededor se forme una nube de contraiones que neutralizan la densidad de carga de la solución [71]. Los iones derivados de la disociación de sales son capaces de comprimir esta capa eléctrica de contraiones y/o interactuar con las secciones cargadas, apantallando las interacciones de repulsión y fomentando que la cadena se pliegue y adopte una disposición espacial más compacta [68, 69, 71–73].

Cationes metálicos monovalentes como los derivados de las sales NaCl y KCl no interactúan de forma importante con el polímero, sin embargo, su adición genera la reducción de la capa eléctrica que envuelve las cadenas y por tanto apantalla las repulsiones electrostáticas entre los grupos carboxilo. Esto promueve la compactación de la molécula hasta que se alcanza una concentración salina crítica donde las interacciones de repulsión se vuelven despreciables [13, 71, 73].

Los cationes metálicos divalentes tales como: Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} y Fe^{3+} , además de apantallar las repulsiones electrostáticas, forman complejos con los grupos carboxilo disociados, por lo que afectan la conformación espacial, viscosidad, solubilidad y actividad floculante de la cadena [60, 72, 74, 75]. En el caso de los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , mientras algunos estudios reportan un efecto menor al de los otros iones y afirman que no forman complejos, otros estudios proponen lo contrario, es decir, que poseen un efecto importante producto de su efecto quelante [62, 74–76].

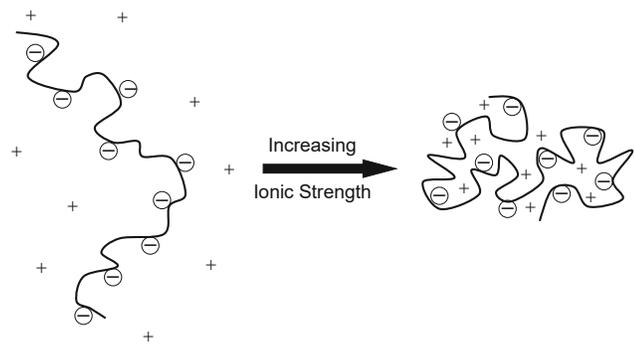


Figura 3.11: Efecto del aumento de la fuerza iónica (\sim concentración de sales) en la conformación de una cadena de polielectrolito con densidad de carga negativa en solución. Recuperado de Gregory [56].

Por último, también se ha reportado que la presencia de iones sulfuro (S^{2-}) reduce la viscosidad de soluciones acuosas de HPAM, siendo un fenómeno promovido por la presencia de oxígeno. Se propone como mecanismo de acción que el ion interactúa con dos grupos amida de la cadena a la vez, reduciendo así su tamaño [77].

3.3.3. Grado de hidrólisis

Como se mencionó en un apartado previo, el grado de hidrólisis se define como la proporción de grupos carboxilo en la cadena polimérica. Esta propiedad determina la sensibilidad de la molécula ante la variación del pH del medio y la conformación espacial que las cadenas poliméricas pueden adoptar [68]. Un polielectrolito con un grado de hidrólisis alto (al rededor del 70%) produce interacciones de repulsión electrostáticas fuertes que le permiten mantener una configuración extendida [73, 78]. Sin embargo, pasado un grado de hidrólisis umbral, es posible que ocurra una condensación de contraiones sobre la molécula y como consecuencia se obtenga una conformación más aleatoria o con menor repulsión electrostática [73].

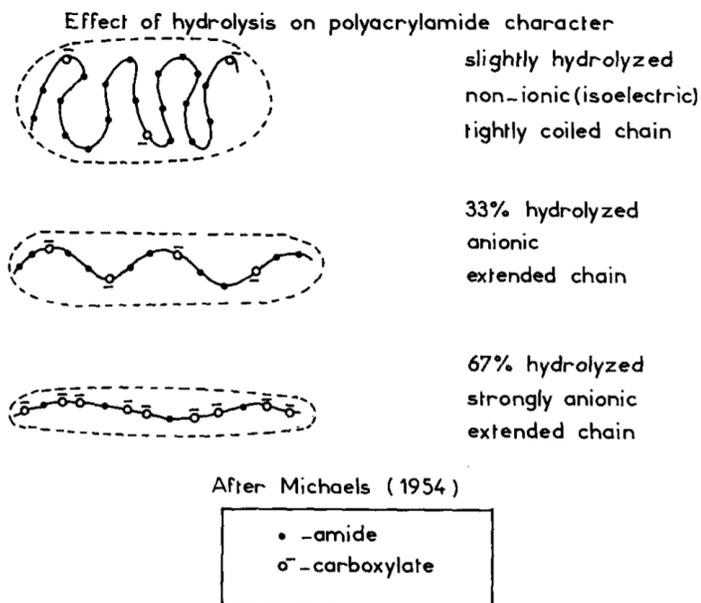


Figura 3.12: Esquema del efecto del grado de hidrólisis en las características de la HPAM en solución acuosa. Recuperado de Stutzmann & Siffert [63].

Capítulo 4

Estado del arte

4.1. Caracterización del agua recuperada en procesos de concentración de sulfuros de cobre

El agua clarificada en espesadores y la recuperada desde depósitos de relaves contiene compuestos disueltos y en suspensión procedentes de su fuente de origen, del mineral con que se trabaja y de los reactivos adicionados en las diferentes etapas del proceso. En el contexto del trabajo desarrollado, estos compuestos resultan de interés, dado que su presencia puede producir interferencias en la metodología propuesta para medir el floculante polimérico residual, por lo que es importante identificarlos y cuantificarlos. En esta sección se presenta una revisión bibliográfica centrada en la caracterización química del agua recuperada en el proceso de concentración de minerales de sulfuro, con énfasis en los sulfuros de cobre.

Liu et al. [79] realizaron un estudio a nivel laboratorio sobre el efecto del agua reciclada en la flotación de minerales de sulfuro de Cu/Zn. Para sus experimentos utilizan muestras de agua obtenidas de la mina de zinc-cobre Kidd Creek (Ontario, Canadá). En la Tabla 4.1 se muestran algunas de las características del agua, donde se puede notar que las especies con mayor concentración son los iones Ca^{2+} y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ también considera las tiosales), los que resultan de las reacciones del mineral tratado. La última columna de la tabla corresponde al *peak* de absorbancia de las muestras, cuyo valor se debe a la presencia de tiosales.

Tabla 4.1: Caracterización de las muestras del agua recuperada en la mina Kidd Creek. En ppm. λ : *peak* de absorbancia. Adaptado de Liu et al. [79].

Agua	pH	Ca	Mg	Cu	Pb	Zn	Fe	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_3^{2-}	λ (nm)
Dic 1990	7,6	292	8	0,1	0,1	0,1	0,1	167	23	213
Abril 1991	6,3	294	28	0,8	0,1	339	0,1	172	24	213

Haran et al. [26] investigaron a nivel experimental el efecto del agua reciclada en la cinética de flotación de relaves de cobre. La estrategia implementada consistió en realizar ensayos de flotación utilizando una muestra de relave de cobre de la mina Benambra (Australia), diferentes fuentes de agua y reactivos de floculación, como colectores, depresantes y espumantes. La caracterización del agua fresca y recuperada se presenta en la tabla 4.2. En la publicación se indica que las principales fuentes de contaminación son la dureza del agua, los componentes del mineral y los reactivos

residuales de la flotación.

Tabla 4.2: Caracterización del agua fresca y del tercer reciclo de ensayos de flotación. En ppm. Carb: carbamato, TP: tiosulfato. Adaptada de Haran et al. [26].

Tipo de agua	Mg	Ca	Fe	Carb	TP	Pb	Cu	Zn
Melbourne (fresca)	1,72	2,54	0,25	0,35	0,03	0,06	1,49	0,11
Melbourne (3 ^{er} reciclo)	17,82	284	0,12	9,34	0,73	0,59	1,13	8,67
Benambra (fresca)	2,29	423	3,82	9,39	1,55	1,49	2,71	0,20
Benambra (3 ^{er} reciclo)	7,56	325	7,07	2,70	2,57	0,89	0,79	24,73
Desionizada (fresca)	0,13	0,97	0,11	0,09	N.D	0,04	0,05	0,02
Desionizada (3 ^{er} reciclo)	16,65	151	0,16	4,24	1,73	0,92	1,80	15,98

Hadži et al. [23] caracterizan las aguas residuales de la mina de sulfuros de cobre Bučim (Macedonia). Los investigadores identificaron que las trazas de contaminantes con mayor presencia en el agua superficial del depósito de relaves corresponden a iones Ca^{2+} , con concentraciones que varían entre 107 y 185 ppm, y iones SO_4^{2-} , con concentraciones que varían entre 237 y 537 ppm. También se identificó la presencia de compuestos orgánicos (*carbonic acids* $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$) en concentraciones cercanas a los 100 ppm. El pH del agua superficial del depósito se mueve entre 6,01 y 6,72.

Bulut & Yenial [24] investigaron el efecto que tienen los iones de calcio, magnesio y sulfato disueltos en el agua sobre el proceso de flotación de minerales de sulfuros. Una parte de su estudio consistió en realizar ensayos de flotación a escala utilizando como materiales: una muestra de mineral de la mina de plomo y sulfuro de cinc Esan-Balya (Turquía), reactivos de flotación, y agua de grifo y reciclada, esta última se obtuvo desde los procesos de flotación a escala previos. El análisis químico del agua utilizada se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Análisis químico de las muestras de agua utilizadas en el estudio de Bulut & Yenial. Adaptada de Bulut & Yenial [24].

Tipo de agua	pH	SO_4 (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Cu (ppm)
Grifo	8.0	59	56,52	7,1	0,0002
Primer reciclo	11,5	567	507	81,1	0,15
Segundo reciclo	11,5	599	666	120,4	0,15
Tercer reciclo	11,6	1266	1192	590,9	0,29
Planta Balya	12,4	1206	826	442,5	0,009

Muzinda & Schreithofer [80] implementaron un sistema para monitorear el xantato residual de la flotación en flujos claves y agua recuperada de la mina de Cu-Ni-PGM Boliden Kevitsa. Según consta en el artículo, además del xantato, en el lugar de estudio se observa una acumulación de elementos y compuestos como: Ca, Na, Mg, K, SO_4^{2-} y otros reactivos residuales de la flotación, cuyas magnitudes varían de forma estacional. Los resultados mostraron que el xantato residual en el agua de proceso recuperada alcanza un valor máximo de 3 ppm, mientras que en otras corrientes

su valor llega a los 9 ppm. La medición del xantato se realizó utilizando la técnica de espectroscopia UV-Visible fijando una longitud de onda de 301 nm (valor *peak* de la absorbancia del xantato).

Jiang & Xu [81] investigaron la influencia de los componentes del agua residual de los relaves de flotación en el proceso de flotación de hierro de la mina Yuanjiacun (China). En la Tabla 4.4 se muestran las características del agua residual de flotación de la mina, en específico, el agua caracterizada corresponde a una mezcla del agua de los relaves de flotación y de los relaves de separación magnética. Lo más relevante de estos resultados radica en que se cuantifica la PAM residual, siendo este el único artículo de la revisión que identifica de forma explícita su presencia en el agua residual del proceso.

Tabla 4.4: Análisis químico de las muestras de agua de la mina Yuanjiacun. En ppm. SS: sólidos suspendidos. COD: demanda química de oxígeno. Adaptada de Jiang & Xu [81].

Compuesto/medida	pH	SS	Ca ²⁺	Cl ⁻	PAM	COD
Contenido	9,12	178	240	210	3,15	131

Junto con lo anterior, se debe tener en cuenta que tanto el agua fresca alimentada al proceso como la recuperada pueden contener compuestos orgánicos disueltos, entre los que se encuentran ácidos húmicos, tánicos y fúlvicos [21, 29]. Estos ácidos se caracterizan por poseer un alto peso molecular y tener una forma y estructura dependientes de las condiciones del medio y compuesta por variados grupos funcionales [29]. La concentración típica de los ácidos inorgánicos en el agua de lagos y ríos cubre un rango entre los 0,5 y 40 mg/L [29].

A modo de antecedente más específico, en la Tabla 4.5 se presenta un análisis químico de las aguas claras del embalse Carén, depositario de relaves de la planta concentradora Colón (División El Teniente), realizado por Zbinden [42] en el marco de una tesis de magister.

Tabla 4.5: Cationes y aniones medidos en el agua clara del embalse Carén entre octubre y diciembre de 2008. En mmol/L. Adaptada de Zbinden [42].

Medición	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Oct-08	29,10	0,95	2,86	1,78	ND	0,99	0,51	32,14
Nov-08	30,71	1,08	3,75	2,18	ND	0,57	1,13	33,88
Dic-08	31,48	1,47	4,49	2,33	ND	0,62	1,15	33,20

Por último, también como un antecedente específico, en la Tabla 4.6 se presenta un análisis químico del agua que abastece las operaciones de concentración (río Salado), el agua industrial de la planta de flotación (mezcla de agua dulce con la del río Salado) y el agua clara del relave del tranque de Relaves Pampa Austral de la división El Salvador de CODELCO. Los valores de pH del agua clara, el agua del río Salado y el agua del proceso, son respectivamente 8,3, 7,6 y 8 [43].

Tabla 4.6: Caracterización química del agua clara del depósito de relaves Pampa Austral, agua del río Salado y agua de proceso, para muestras trimestrales entre los años 2010 y 2011. En ppm. SD: desviación estándar. Adaptada de informe final proyecto FIC [43].

Compuesto	Aguas Claras		Río Salado		Agua industrial
	Promedio	SD	Promedio	SD	Planta flotación
Aceites y grasas	< 10	0	< 10	0	-
Alcalinidad (CaCO ₃)	65,0	14,6	73,5	9,9	117
Al total	0,06	0,04	0,04	0,03	-
As total	0,23	0,05	0,02	0,03	0,14
Ba total	0,2	0,1	0,2	0,2	< 0,1
Be total	< 0,01	0,00	0,02	0,02	-
B total	8,7	1,12	42,3	20,60	7,76
Cd total	0,001	0,00	0,171	0,28	-
Ca total	849,5	288,74	825,3	333,00	163,95
Zn total	0,04	0,01	0,06	0,06	-
Cloruros (Cl ⁻)	2879	350,42	45670	2087,16	990
Co total	< 0,05	0,00	< 0,05	0,00	-
Cu total	0,08	0,03	0,23	0,18	0,02
Cr total	< 0,05	0,00	0,06	0,03	-
Fe total	0,05	0,04	0,5	0,6	0,67
Fe disuelto	-	-	-	-	<0,01
Mg total	29,70	15,84	774	162,41	43,8
Mn total	0,253	0,12	0,04	0,07	<0,01
Hg total	< 0,001	0,00	< 0,001	0,00	-
Mo total	1,00	0,78	0,067	0,09	< 0,1
Ni total	< 0,05	0,00	< 0,05	0,00	-
Pb total	< 0,05	0,00	0,22	0,31	-
Na total	1679	187,99	26895	1776,22	732
Sólidos disueltos	8846	500,32	61453	35822,95	2410
Sólidos sedimentables	< 0,5	0,00	0,375	0,14	
Sólidos suspendidos	8,6	4,6	47,6	44,78	11
Sulfatos	2883	305	2933	447	1904
Sulfuro total	< 0,2	0,00	< 0,2	0,00	-

En base a los antecedentes revisados, es posible concluir que entre los compuestos disueltos en el agua recuperada de procesos de concentración de sulfuros de cobre se encuentran:

- Amplia variedad de cationes metálicos, entre los que destacan iones de Na y K en concentraciones de 0 a 100 ppm; Ca y Mg en concentraciones entre 200-1000 ppm y 1-30 ppm, respectivamente; y metales de transición como Fe, Cu y Zn en concentraciones entre 0-3 ppm o sobre 300 ppm en el caso del zinc. Estos componentes tienen su origen en la dureza del agua alimentada y las reacciones y degradaciones de los minerales que conforman la roca.
- Especies con densidad de carga negativa como carbonatos, cloruros y sulfatos en concentraciones que varían entre 30-60 ppm, 10-300 ppm y 50-2000 ppm, respectivamente. Cabe mencionar que los sulfatos proceden de la oxidación de los sulfuros formadores de la roca y de la degradación de los reactivos de flotación.
- Sólidos disueltos y suspendidos en concentraciones superiores a 100 ppm muy variables.
- Presencia de compuestos orgánicos en concentraciones por sobre los 100 ppm correspondientes, presumiblemente, a trazas residuales de los colectores, espumantes y otros aditivos utilizados en el proceso, junto al material orgánico que contiene el agua fresca.

Con lo anterior en cuenta, se seleccionaron los seis compuestos e intervalos de concentración listados en la Tabla 4.7 para ser considerados en la etapa experimental del trabajo. Los intervalos de concentración se definieron a partir de los valores reportados en la literatura y con el propósito de que resulten representativos. En el caso de la PAM y el espumante, compuestos de los que no se tiene un respaldo importante sobre su presencia en el agua, se escogió un mismo intervalo con tal de obtener resultados comparables.

Tabla 4.7: Compuestos considerados para la etapa experimental y respectivos intervalos de concentración. En ppm.

Especie	Conc. mínima	Conc. máxima	Motivación elección
PAM	0	12	Analito.
SO_4^{2-}	100	2000	Especie encontrada en altas concentraciones y característica del sistema.
Espumante	0	12	Reactivo orgánico que podría interferir en la medición.
Cl^-	30	300	Especie encontrada en altas concentraciones y con un espectro de absorción de luz similar a la de la PAM.
Ca^{2+}	200	400	Especie encontrada en altas concentraciones y que influye en el comportamiento del polímero.
HCO_3^-	30	60	Reactivo de interés dado que influye en la acidez de la muestra.

4.2. Técnicas de detección de PAM en solución acuosa

Se han reportado diversas técnicas analíticas para cuantificar PAM en medios acuosos basadas en la medición de alguna propiedad química y/o física específica del polímero que puede ser relacionada con la concentración. Entre estas propiedades destacan: su capacidad de formar complejos u otro tipo de compuestos (derivatización), la disposición espacial que adopta la estructura, su densidad de carga o sus propiedades físicas y atómicas. Dado lo anterior, un factor importante al seleccionar una metodología es caracterizar el medio y las propiedades del polímero que son cuantificables en él, considerando también los objetivos de la medición, la sensibilidad requerida, los equipos disponibles para su implementación y las posibles interferencias.

A continuación, se presenta una breve revisión de las técnicas analíticas para cuantificación de PAM reportadas en la literatura científica. En el Anexo A se listan otras metodologías reportadas.

4.2.1. Digestión de nitrógeno

La digestión por nitrógeno es una técnica analítica basada en la medición del contenido total de esta especie en el analito. En el caso de la PAM, el procedimiento propuesto consiste en: (1) hacer reaccionar el polímero con un reactivo oxidante que transforme los grupos amida de la cadena en iones nitrato libres; (2) hacer reaccionar los iones con un reactivo que desplace su banda de absorción hacia regiones en las que la medición es más sensible; y (3) medir la absorbancia de la muestra y calcular la concentración de PAM desconocida utilizando una curva de calibración absorbancia/concentración [82].

Hou et al. [82] determinaron la concentración de PAMs parcialmente hidrolizadas, catiónicas y sulfonadas en soluciones acuosas utilizando pruebas de nitrógeno total comerciales. Para ello, realizaron la reacción de oxidación a una temperatura de 121°C y midieron la absorbancia de las muestras a una longitud de onda de 580 nm. Comprobaron la existencia de una relación lineal entre la absorbancia y concentración de polímero en un rango entre 100 y 2000 ppm. Concluyeron que la presencia de las sales: NaCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, Na₂CO₃ y NaOH no genera interferencias en la medición, caso contrario al de compuestos que contienen aminas cuaternarias en su estructura (surfactantes aniónicos). Además, se identificó que el grado de hidrólisis del polímero es una variable que influye en la sensibilidad de la respuesta y proponen implementar un método de espectroscopia IR para determinar el grado de hidrólisis y relacionarlo con el contenido total de nitrógeno del polímero.

4.2.2. Turbidimetría

La metodología de turbidimetría consiste en hacer reaccionar el polímero con algún compuesto con el que forme un complejo reactivo-polímero insoluble. Como resultado se obtiene una mezcla coloidal que en una segunda etapa se somete a un análisis turbidimétrico o nefelométrico en los que se mide la pérdida de intensidad de la luz o su dispersión, respectivamente. Luego, la concentración de analito se estima comparando la medición con una curva de calibración [17, 52].

El procedimiento y materiales requeridos para su implementación varían según el autor. Por ejemplo, Crummet & Hummel [83] implementan una hidrólisis alcalina (pH 8) y una neutralización, con el objetivo de asegurar la repetibilidad del método, y recomiendan utilizar etapas de

intercambio iónico para eliminar cationes que pueden precipitar. En cambio, autores como Kang et al. [55] y Allison et al. [84], que estudiaron el contenido de polímero en agua de suelo y salmueras, reportan procedimientos más simples, en los que la adición del aditivo conlleva un menor número de etapas y/o se realizan otros procedimientos, como por ejemplo la centrifugación de la muestra para eliminar las partículas suspendidas.

Entre los compuestos que generan interferencia en la medición destaca el cloruro de sodio, el sílice, los alcoholes (disuelve el complejo), los surfactantes de sulfonato y algunos metales como calcio y hierro [83, 85]. Por otro lado, se ha reportado que surfactantes como lauril éter sulfato de sodio y material orgánico en altas concentraciones modifican la turbiedad de la muestra posterior a la adición del Hyamine 1622. No obstante, la medición puede ser corregida aplicando la metodología sobre una muestra blanco (sin PAM), aunque se deben tener en cuenta el efecto de las interacciones del polímero con los otros compuestos disueltos en el medio [55, 83].

4.2.3. Bromación

La bromación es una metodología analítica en la que la banda de absorción de la cadena polimérica se desplaza hacia regiones del espectro (generalmente mayores) donde la probabilidad de ser interferida es menor. Para lograrlo, el polímero se derivatiza a través de una serie de reacciones en las que el grupo amida toma importancia. Las reacciones son: (1) oxidación del polímero con exceso de bromo y posterior eliminación del remanente; (2) oxidación del compuesto resultante utilizando yoduro; (3) adición de almidón para formar un complejo yodo-almidón que puede ser detectado mediante espectroscopía UV [17, 52].

Respecto a las fuentes de interferencia de la medición, se ha reportado que en la detección de PAM en salmueras petroleras la presencia de bajas concentraciones de iones de calcio, sodio, sulfato y cloro, y de compuestos oxigenados como etanol, formaldehído y acetona, no generan un impacto en el desempeño de la metodología [86, 87]. Caso contrario al de surfactantes catiónicos y anfóteros o especies compuestas por una amida primaria o secundaria [87].

En cuanto a las fuentes de sensibilidad, se sabe que el grado de hidrólisis del polímero modifica la respuesta del método, dado que determina el contenido de grupos amida y, en consecuencia, la banda de absorción del complejo formado. Relacionado con lo anterior, el pH del medio también incide en la sensibilidad, ya que la presencia de grupos OH promueve la hidrólisis de las cadenas y cambia la proporción de grupos amida. Aún así, la reacción de hidrólisis es lenta, por lo que su efecto no debería ser importante al ejecutar la medición [86, 87].

Por último, es relevante mencionar que los reactivos utilizados en el procedimiento, tales como: yoduro de cadmio (agente cancerígeno) y el bromo, son tóxicos.

4.2.4. Titulación coloidal

La titulación coloidal es una técnica analítica en la que se neutraliza la densidad de carga de un analito utilizando como reactivo titulante un compuesto de carga contraria y concentración conocida. Al adicionar el titulante de forma continua, sus interacciones electroestáticas con el analito generan que la densidad de carga de la solución se reduzca hasta alcanzar un equilibrio, denominado punto final. Si bien el punto final de la titulación puede ser identificado mediante distintos

procedimientos, se detallará el de indicador por color [52, 88, 89].

El procedimiento implementado en la titulación por indicador de color depende de la densidad de carga del analito. Si es positiva, se adiciona una sustancia colorante a la muestra, comúnmente azul de toluidina (TBO), y posteriormente se titula con el compuesto aniónico polyvinylsulfonate (PVSK), que interacciona de forma preferente con el polielectrolito. Cuando las cargas se neutralizan, el PVSK remanente reacciona con el TBO y se produce un cambio de color (punto final). Si la densidad de carga es negativa, se realiza una titulación indirecta en la que el polímero se hace reaccionar con el compuesto catiónico glycolchitosan (Gch) en exceso, el que después se titula utilizando la estrategia anterior [88].

Tanaka y Sakamoto [90] investigaron la aplicación de esta metodología en la detección de electrolitos utilizando como indicador el reactivo fluorescente TNS. Reportan que concentraciones de sales mayores a 0,002 M en la solución vuelven difuso el punto final, impidiendo la repetibilidad del método. Sin embargo, indican que este problema puede ser corregido diluyendo la muestra. Por otro lado, Fang et al. [91] estudiaron la detección de PAM en aguas residuales del proceso de inyección petrolera (EOR), utilizando como indicador TBO y como reactivos PSKV junto a PDADMAC. Los investigadores reportan una curva de calibración lineal hasta los 200 ppm, muestran que la presencia de sales en altas concentraciones no afecta de forma importante los resultados e identificaron al pH y el grado de hidrólisis como factores que modifican la sensibilidad.

4.2.5. Fluorimetría

Al igual que la bromación, la fluorimetría es una técnica analítica que tiene como objetivo modificar la banda de absorción del analito mediante su derivatización. A grandes rasgos, el procedimiento se compone de dos reacciones químicas: (1) la transposición de Hofmann (reacción oxidativa), en la que los grupos amida de la cadena se transforman en aminas primarias; y (2) la reacción de los grupos amina con un reactivo fluorogénico [92–94].

Arryanto & Bark [93] proponen un procedimiento para la cuantificación de PAM en solución acuosa en el que utilizan hipoclorito (OCl^-) y fluorescamina como reactivos oxidante y fluorogénico. Esta metodología se caracteriza por requerir un tiempo de implementación menor a 2 horas y una temperatura de reacción entre 1 y 3 °C. Los resultados del estudio muestran que existe un comportamiento lineal en un rango entre 0 y 20 mg/L, con un límite de detección de 0,5 mg/L, y que la presencia de sales las sales: KCl (27 g/L), MgCl_2 (11 g/L), CaCl_2 (1 g/L) y Na_2SO_4 (4 g/L) no producen interferencias importantes en la medición.

Hendrickson & Neuman [92] también proponen una metodología para cuantificar PAM en agua, sus principales diferencias con la descrita en el párrafo anterior son: el uso de o-phthaldehyde como reactivo fluorogénico y que posee un tiempo de implementación de 48 horas. Los resultados de su estudio muestran que existe una relación lineal entre la intensidad de fluorescencia y concentración de polímero en un rango entre 0 y 6 mg/L, con un límite de detección cercano a los 20 ppb. Además, identificaron que altas concentraciones de sulfato de sodio y sales de cloruro, hierro y aluminio afectan la conversión del polímero.

4.2.6. Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC)

La cromatografía de exclusión de tamaño es una técnica analítica que consiste en hacer circular la muestra analizada (fase móvil) por una columna empacada (fase estacionaria) porosa que retiene las partículas de bajo peso molecular (impurezas), mientras deja circular a las de mayor peso. A la salida de la columna se obtiene una sustancia purificada que puede ser sometida a detectores ultravioleta o de índice de refracción [52]. Como resultado se obtiene un cromatograma en el que el contenido de polímero se representa a través un área *peak* que es utilizada para construir curvas de calibración [95].

El éxito de la metodología está condicionado por el material de la columna y el disolvente orgánico utilizado en la fase móvil, debido a que estos factores regulan variables como el tamaño de poro y la fuerza iónica del medio, que a su vez determinan el mecanismo de adsorción predominante, el comportamiento de las colas del cromatograma, la posibilidad de obstrucción y el volumen hidrodinámico¹ del analito [51, 95]. En este contexto, cabe destacar que no es posible utilizar solventes orgánicos como metanol, urea y formaldehído debido a que presentan absorbancias similares a la del polímero [51, 97].

En general, los rangos de aplicación de esta metodología son amplios y se logran altas eficiencias de separación [98]. No obstante, se ha demostrado que las sales en altas concentraciones modifican el volumen hidrodinámico de las cadenas poliméricas, generando dificultades en la separación. Por otra parte, técnicas como la absorbancia UV y el índice de refracción son sensibles al grado de hidrólisis del polímero, por lo que esta variable condiciona la sensibilidad de la respuesta [52].

4.2.7. Espectroscopia UV-visible

La espectroscopia UV-visible es una técnica analítica en la que se relaciona la absorbancia de una muestra con el contenido de analito en ella. Para el caso de la PAM, que presenta bandas de absorción entre los 190 y 220 nm, estudios demuestran que existe una relación lineal entre la concentración del polímero y la absorbancia de la muestra que lo contiene [53, 99, 100]. De este modo, su concentración puede ser estimada utilizando curvas de calibración absorbancia/concentración.

En general, la implementación de este método requiere que la muestra sea sometida a un tratamiento previo cuya complejidad varía en función del grado de pureza deseado para el polímero. En un extremo, se reportan procedimientos como el SEC, en que el objetivo es eliminar la mayor cantidad de contaminantes presentes para alcanzar una purificación máxima [98]. Mientras que por otra parte, en estudios de determinación de polímeros en procesos de tratamiento de agua o relaves petroleros, los pretratamientos se acotan a la dilución de la muestra acompañada por una filtración, sedimentación o centrifugación, que tienen como objetivo purificar el analito y/o reducir la alta absorbancia inicial de la solución [99, 100].

Los estudios recientes ligados a la implementación de esta metodología en la detección de PAM están enfocados en su aplicación práctica y la influencia de las condiciones del medio. Se destacan los estudios de Gibbons & Örmeci [100] en concentrados de lodos digeridos de forma anaeróbica durante el tratamiento de aguas residuales; Al Momani & Örmeci [53] con muestras de agua de diferentes etapas del proceso tratamiento de agua residual (servidas); y Salam et al. [99] quienes

¹ Cubo de la distancia media cuadrática de extremo a extremo de una cadena polimérica [96].

trabajaron con muestras de relave de arenas y agua recuperada del proceso de extracción de petróleo. Los resultados principales que reportan los investigadores se presentan en la Tabla 4.8. Cabe destacar que no es posible realizar una comparación directa entre los valores, ya que dependen del tipo de muestra y el procedimiento de medición específico implementado.

Tabla 4.8: Condiciones de operación y resultados principales de la metodología de espectroscopía UV/visible para la determinación de poliacrilamida. LOD: límite de detección.

Referencia	Gibbons [100]	Al Momani [53]	Salam [99]
Tipo de muestra	Concentrado de lodos tratamiento de aguas residuales	Agua clarificada tratamiento de aguas residuales	Agua recuperada en proceso de extracción de petróleo
Longitud de onda (nm)	200 - 220	191,5 - 210	190
LOD (ppm)	0,55 - 1,98	0,07 - 1,35	0,37
Rango de aplicación investigado (ppm)	0 - 100	0,1 - 10	0 - 3

Salam et al. [99] también estudiaron el efecto de algunos interferentes, obteniendo los siguientes resultados:

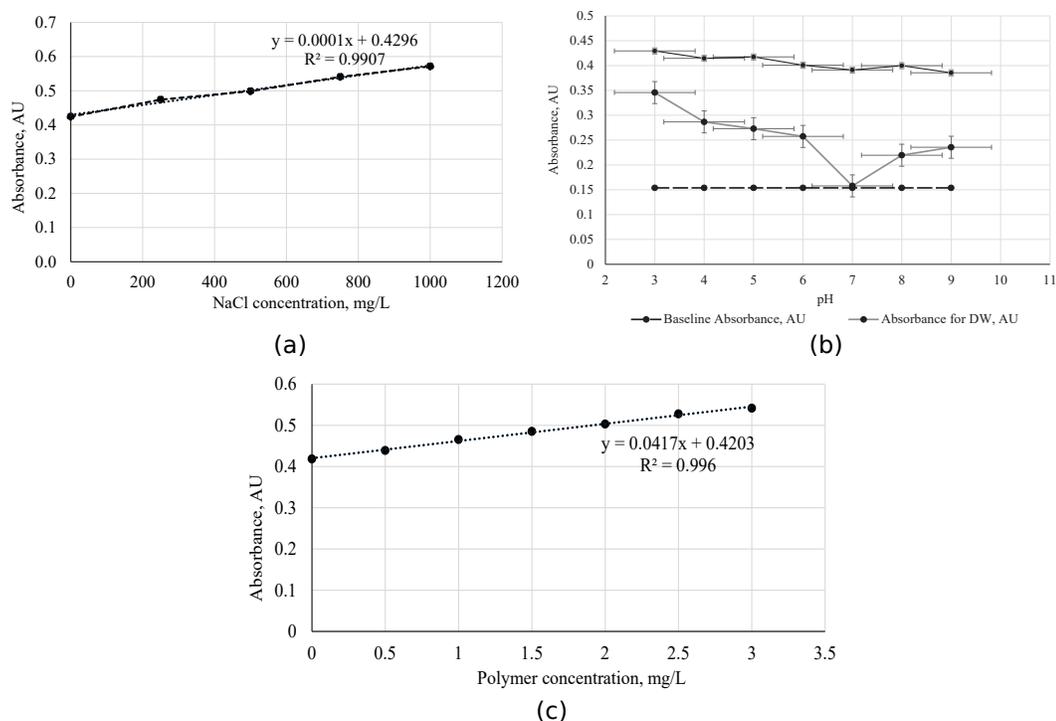


Figura 4.1: Resultados implementación técnica espectroscopía UV-visible agua recuperada del proceso de extracción de petróleo: (a) efecto de la presencia de sales; (b) efecto del pH; (c) curva de calibración típica de metodología. Adaptado de Salam et al. [99].

- **Presencia de sales:** se midió la absorbancia de la muestra para distintas concentraciones de NaCl. La adición de sal no alteró la forma de la curva de respuesta, sin embargo, provocó un aumento lineal en su valor, como se observa en la Figura 4.1.

- **pH:** se ajustó el pH de la muestra mediante la adición de HCl y NaOH. Como se puede observar en la Figura 4.1, la adición de los compuestos no tuvo un impacto significativo en la respuesta. Una posible explicación de este resultado es que la concentración total de sales no cambió en forma importante al adicionar las nuevas especies. Por el contrario, al repetir el experimento utilizando agua desionizada la absorbancia se reduce antes del pH 7 y luego aumenta, comportamiento que puede ser causado por la adición de iones al medio.
- **Partículas en suspensión:** en el estudio se utilizó arena de relave procedente del proceso extractivo del petróleo. La muestra se dejó sedimentar y se midió su absorbancia antes y después de una etapa de centrifugación. La tendencia de la absorbancia no cambió, sin embargo, la magnitud de los valores disminuyó luego de la centrifugación.

Junto con los efectos que genera la presencia de sales, sólidos suspendidos y la variación del pH, también se ha reportado que el material orgánico interfiere con la medición [53, 54, 100]. Sin embargo, como el tipo de relación entre la absorbancia de la muestra y la concentración de polímero en general no cambia, se podrían construir curvas de calibración precisas en escenarios en que la concentración de las demás especies disueltas se mantenga constante.

4.2.7.1. Generalidades de la espectroscopia UV-Visible

Como se mencionó anteriormente, la espectroscopia UV-Visible es una técnica analítica en la que se cuantifica la intensidad lumínica que transmite una muestra al ser incidida por una fuente de luz UV o visible, las que abarcan longitudes de onda del espectro electromagnético desde los 100 a 400 nm y desde los 400 a 800 nm, respectivamente [101–103]. Su principio de funcionamiento se basa en la excitación de los electrones de alguna sección específica de la molécula estudiada, denominada cromóforo, que interacciona con la radiación electromagnética (luz) en niveles de energía (longitudes de onda) específicos [101]. De esta forma, si la longitud de onda incidente coincide con la energía requerida por el electrón, este último absorbe una parte y pasa desde su estado basal a uno de mayor energía, provocando un cambio en la distribución de densidad electrónica y reduciendo la intensidad de la luz transmitida [101–103]. Para el caso de las moléculas orgánicas, dependiendo de su estructura, se distinguen cuatro tipos de transiciones dentro del rango UV y visible, las dos de interés se detallan a continuación [101]:

- **Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$:** se producen en especies químicas con dobles y/o triples enlaces. La energía requerida abarca un rango de longitudes de onda entre 160 y 190 nm [101].
- **Transiciones $n \rightarrow \pi^*$:** se generan en moléculas que presentan un doble enlace que involucra algún heteroátomo con pares de electrones no enlazados, como C=O, C=S o N=O. Las energías de transición son menores ya que los electrones pueden moverse más libremente en el orbital antienlazante. Dada la disposición espacial del orbital antienlazante y el par libre, la probabilidad del salto del electrón es baja [101].

Vale destacar que la diferencia energética requerida por los cromóforos depende, además de su estructura molecular, del entorno, como lo puede ser la naturaleza del solvente (polar y no polar) o la temperatura [101, 103].

En términos prácticos, la cuantificación del analito se realiza utilizando la ley de Beer-Lambert, que se define matemáticamente según la ecuación 4.1 y relaciona la absorbancia de un medio (A), con su absorptividad (ϵ), la longitud de la sección atravesada por la luz (b) y la concentración de

analito (C). En la Figura 4.2 se muestra un esquema representativo del fenómeno descrito por la ley, en donde una luz incidente (I_0) reduce su intensidad al atravesar el medio con contenido de analito [101, 103].

$$A = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon \cdot b \cdot C \quad (4.1)$$

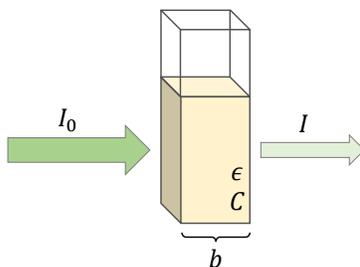


Figura 4.2: Esquema representativo fenómeno descrito por la ley de Beer-Lambert.

La medición de la absorbancia se realiza en un espectrofotómetro, equipo cuyo principio de operación se esquematiza en la Figura 4.3. Sus principales componentes son: una fuente de luz policromática, proporcionada por distintas lámparas según la región del espectro; un monocromador, que recibe la luz policromática y devuelve una fuente monocromática; una cubeta en la que se deposita la muestra y está especialmente diseñada para el análisis; y un detector que mide la intensidad de la luz proveniente de la muestra y la transforma en señales eléctricas. Finalmente, la señal es procesada y se obtiene un gráfico absorción o intensidad versus longitud de onda o frecuencia en el que se observan las bandas de absorción de la muestra [101]. Los rangos prácticos con que se trabaja abarcan desde los 200 a 800 nm, aunque es recomendable utilizar el intervalo de 220-780 nm para no perder la precisión y confiabilidad de las mediciones [103].

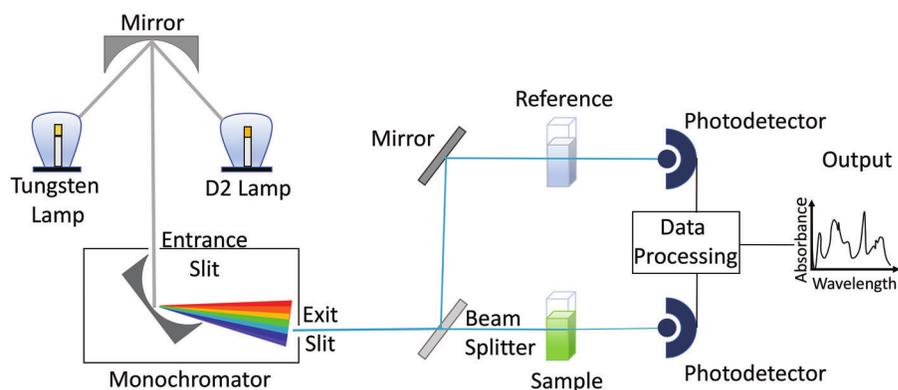


Figura 4.3: Esquema representativo del funcionamiento de un espectrofotómetro. Recuperado de Rocha et al. [103].

Por último, en cuanto al efecto del tipo de solvente sobre las propiedades ópticas del cromóforo, conviene describir dos fenómenos:

- En las transiciones electrónicas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ la molécula en el estado excitado posee un carácter más polar que en el estado base, por lo que interacciones tipo dipolo-dipolo con el solvente disminuyen la energía requerida para la transición [101].

- Por el contrario, en las transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ la molécula en estado basal tiene un carácter más polar, por lo que entablar interacciones vía puentes de hidrógeno con un solvente polar aumenta la energía requerida para el salto del electrón [101].

4.2.7.2. Transición electrónica de la PAM

La PAM es un polímero conformado por una cadena carbonada principal a la que se unen grupos amida (CONH_2). Distintos autores han reportado que este grupo funcional posee una transición electrónica del tipo $\pi_{nb} \rightarrow \pi^*$ que se extiende sobre el sistema conjugado compuesto por el nitrógeno, carbono y oxígeno, y que abarca longitudes de onda entre $\sim 180 - 190$ nm [104–107]. Por otra parte, también se identifica una transición tipo $n \rightarrow \pi^*$ que alcanza un máximo en los ~ 220 nm, posee intensidad menor en comparación a la primera e involucra a un par electrónico libre del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) [104–107].

En el caso de la PAM aniónica, además de conformarse por grupos amida, existen algunas secciones de la cadena unidas a grupos carboxilo (COOH o COO^-). Este grupo funcional presenta el mismo tipo de transiciones electrónicas que las amidas: $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, distinguiéndose bandas de absorción máximas en longitudes de onda respectivas de $\sim 190 - 210$ y $220 - 250$ nm [108, 109], donde la segunda posee una intensidad menor, volviéndose incluso difusa en algunos casos [108]. Finalmente, es de interés mencionar que la forma iónica del grupo (COO^-) presenta una absorbancia sin cambios sustanciales respecto a la del grupo base [108].

4.2.7.3. Absorbancia de compuestos disueltos en el agua recuperada en el proceso de concentración de sulfuros de cobre

En la literatura se han reportado los espectros de absorción de algunos compuestos que se encuentran disueltos en el agua recuperada de los procesos de concentración de sulfuros de cobre. En las Tablas 4.9 y 4.10 se resumen los resultados de la revisión de artículos relacionados con este tópico.

Tabla 4.9: Características ópticas en solución acuosa de algunos compuestos de interés.

Compuesto	Características espectro de absorción	Fuente
Complejos PAM- Cu^{2+}	El Cu^{2+} puro alcanza una absorbancia máxima a los 197 nm. En el caso del complejo, se observa una banda de absorción cercana a los 200 nm con menor intensidad que la del polímero puro y una segunda banda con una absorbancia <i>peak</i> en los 276 nm atribuible a la complejización. Concentración polímero 10% m/m.	[110]
Carbonato (CO_3^{2-})	Se identifica una absorbancia <i>peak</i> en los ~ 185 nm atribuible a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$. También se identifica una banda en longitudes de onda mayores que se superpone con la primera. Se cuantifica utilizando una longitud de 235 nm.	[111]

Tabla 4.10: Características ópticas en solución acuosa de algunos compuestos de interés. Continuación.

Compuesto	Características espectro de absorción	Fuente
Cloruro (Cl^-)	Se identifica una banda de absorción con un <i>peak</i> en ~ 174 nm, acompañada de una banda de intensidad menor con un <i>peak</i> en ~ 164 nm. La temperatura de la medición fue 275 K.	[112]
Material orgánico	En grupos aromáticos se identifican tres bandas de absorción con <i>peaks</i> en $<\sim 190$, $190 - 230$ y ~ 254 . La presencia de sustituyentes modifica la intensidad de la absorbancia, pero no su energía <i>peak</i> . Las intensidades y anchuras de las bandas se desplazan en función de la combinación de cromóforos.	[113]
Alcoholes (etanol)	Se distinguen bandas de absorción <i>peak</i> entre $< 190 - 214$ nm y $268 - 300$ nm. La variabilidad del <i>peak</i> posiblemente se relaciona con la interacción con el solvente (agua)	[114, 115]

4.2.8. Selección de la técnica analítica

A partir de la revisión bibliográfica se desprenden algunos puntos que se deben tener en consideración al elegir una técnica analítica candidata:

- Seis de las siete técnicas analíticas revisadas relacionan la concentración de analito con alguna propiedad óptica de la muestra, como por ejemplo su espectro de absorción y/o emisión frente a una onda lumínica incidente. En ese sentido, las principales diferencias entre los métodos radican en el tratamiento de la solución previo a la ejecución de la medición. En un extremo se plantean tratamientos simples que involucran cambios físicos en la muestra como diluciones o separaciones por medio de centrifugación o filtrado. Mientras que en el otro extremo se reportan tratamientos más complejos basados en cambios químicos del analito.
- Todas las técnicas de detección presentan fuentes de interferencia. Entre ellas, las que más se repiten son la presencia de sales, sólidos suspendidos y material orgánico.
- El pH del medio y el grado de hidrólisis del polímero determinan la sensibilidad de la respuesta, debido a que se relacionan de forma directa con la propiedad del analito cuantificada a través de variables como la intensidad de la absorbancia o el rendimiento de las reacciones químicas de derivatización, entre otras.
- El rango de aplicación de cada técnica analítica y la exactitud de sus resultados dependen de las características de la muestra analizada junto a la estrategia y montaje experimental particular implementados.

En base a estos antecedentes es posible concluir que la efectividad de la medición depende de variables como la inversión en equipamiento, el tiempo disponible y el conocimiento del sistema con que se trabaja.

Ante este escenario, la técnica UV-visible se presenta como una solución sencilla y flexible al problema planteado, y que al ser comparada con las demás técnicas analíticas revisadas también sobresale por su costo-efectividad. Esto, debido a que se requieren equipos e implementos que se encuentran de forma usual en laboratorios, es de fácil implementación en plantas industriales, no demanda condiciones específicas para ser ejecutada y su rango de aplicación es comparable al de los otros métodos.

Por otra parte, producto de su simpleza es el método más sensible al efecto de los interferentes, pero a la vez sus resultados se presentarían como un análisis básico y una fuente de información valiosa para. Luego, en caso de que no resulte efectivo, considerar la implementación de métodos más complejos.

De esta forma, se selecciona la técnica de espectroscopía UV-visible como el método de cuantificación candidato para ser implementado en la medición de floculante en los flujos de agua recuperada de una planta concentradora de sulfuros de cobre.

4.3. Validación de técnicas analíticas: características de desempeño

La validación de un método analítico es un proceso en el que se evalúa el desempeño e idoneidad del procedimiento elaborado con el objetivo de demostrar que es adecuado para el propósito previsto [116, 117], es decir, que cuenta con las capacidades requeridas para su aplicación. Si bien existe una cantidad amplia de metodologías analíticas, son cuatro las más comunes: (1) ensayos de identificación, (2) ensayos de cuantificación de impurezas, (3) ensayos para límite de impurezas y (4) cuantificación del componente principal [116]. Para efectos del trabajo, la revisión se centra en las metodologías para cuantificar un componente principal, dado que ese es el objetivo del estudio.

A continuación, se describen las tres características de desempeño evaluadas en el trabajo experimental: selectividad, especificidad y estudio de calibración/linealidad. En el Anexo B se revisan en detalle las demás características de desempeño comúnmente estudiadas en la validación de métodos analíticos.

4.3.1. Especificidad/selectividad

La selectividad se define como la capacidad de un método analítico para diferenciar varios compuestos de una muestra, mientras que la especificidad es la capacidad del método para cuantificar de manera inequívoca (precisa) al analito en presencia de especies interferentes que se espera estén presente en la matriz² de estudio [116, 118, 119]. En este contexto, se distinguen tres efectos que perturban la medición por falta de selectividad:

- a. La matriz influencia la sensibilidad del sensor a través de la presencia de componentes que no necesariamente producen lecturas por si mismos, pero inhiben o potencian la medición de la propiedad del analito, cambiando con ello la pendiente de la curva de calibración. Este efecto generalmente es proporcional a la concentración de analito y se denomina efecto de la matriz [117, 120].

² Mezcla multicomponente en que se encuentra disuelto el analito.

- b. Especies en la matriz contribuyen a la respuesta del sensor pero no alteran su sensibilidad, lo que genera una interferencia de fondo que traslada espacialmente la curva de calibración (cambia el intercepto) [117, 120].
- c. La combinación de ambos fenómenos [120].

Los tres fenómenos se resumen de forma esquemática en la Figura 4.4.

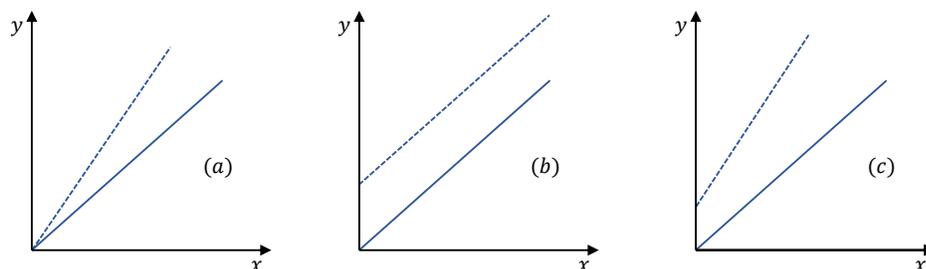


Figura 4.4: Posibles interferencias en la detección del analito. (a) Efecto matriz, (b) efecto adición de interferentes, (c) combinación efectos. Adaptado de Massart et al. [120].

En los métodos analíticos de cuantificación de compuestos, la selectividad busca establecer que el procedimiento experimental entrega resultados exactos y precisos [116]. Esta característica se puede demostrar comparando los resultados de ensayos experimentales utilizando el método propuesto y algún método alternativo ya validado, o por medio del análisis de materiales de referencia [116, 117]. En este último caso, si los interferentes se conocen y están disponibles, se realizan pruebas en las que se adicionan niveles de impurezas apropiados y distintas cantidades de analito a una muestra blanco y se evalúa la capacidad de medición del método [117]. Otra opción es adicionar sustancias interferentes puras a una muestra con analito y verificar que la medición resultante no cambie [116, 121]. Si la posible interferencia es causada por las características de la matriz, se pueden analizar muestras reales de múltiples fuentes con y sin analito adicionado [122].

Si el método resulta no específico, es posible utilizar metodologías complementarias para, por ejemplo, detectar impurezas y corregir la medición [116]. Entre estas metodologías están: implementar métodos de extracción o separación con los que se logre aislar al analito; modificar las condiciones de medición o cambiar el tipo de equipamiento (se modifica la sensibilidad); y derivatizar el analito en algún compuesto con propiedades químicas diferentes (gran fuente de varianza) [120, 122]. Cuando la interferencia es de tipo proporcional, es posible determinar curvas de calibración específicas para cada muestra (método de adición estándar). También el sistema puede ser estudiado a través de un análisis multicomponente en que se busque cuantificar otros compuestos además del de interés [120].

4.3.2. Estudio de calibración

En general, las técnicas de medición analíticas utilizan una curva de calibración en la que una función de respuesta relaciona la señal de respuesta y la concentración de analito de una muestra, lo que conlleva tomar una decisión sobre la naturaleza de la relación entre ambas variables [118, 123, 124]. Esta función puede ser lineal o no lineal y posee un comportamiento monótono, además es válida solo en el intervalo de concentraciones en que el grado de precisión y exactitud de los resultados es aceptable [116, 123]. La linealidad, por otra parte, se define como la capacidad

que tiene un método analítico para entregar señales de respuesta proporcionales a la concentración de analito dentro de un rango especificado [116, 123].

Existen múltiples metodologías para determinar una curva de calibración en el contexto de validación, estas varían según el objetivo del estudio y el conocimiento del sistema. Por ejemplo, mientras la International Conference on Harmonization (ICH) recomienda considerar 5 niveles de concentración para probar la linealidad, otros autores proponen considerar de 6 a 8 niveles, incluir la preparación de réplicas y repetir los experimentos en distintas condiciones de trabajo (días, matrices) [116, 118, 125]. En caso de que la relación sea lineal, también es posible plantear aproximaciones que se utilicen solo dos puntos para construir la curva [119]. Otro aspecto importante radica en que el estudio debe tener en cuenta las características del medio en que se encuentra el analito, por tanto, es ideal que el intervalo de trabajo se establezca para varias matrices dentro del alcance del método [117, 119, 125].

Una vez ejecutado el diseño experimental, las señales de respuesta se ajustan a la curva de calibración utilizando el método de mínimos cuadrados y luego el resultado se evalúa a través del coeficiente de determinación (R^2) y gráficas de los residuos de la regresión [118–120, 125]. Si bien en general se utilizan modelos matemáticos lineales, se pueden probar distintos modelos en base a los objetivos del estudio y el comportamiento de las variables [118, 125].

4.4. Herramientas estadísticas

4.4.1. Prueba t de Student de contraste de medias

La prueba t de Student de contraste de medias es una prueba de hipótesis utilizada para determinar si existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias (μ) de dos grupos independientes. Para ello, se plantea como hipótesis nula (H_0) que los grupos comparados, X e Y , poseen la misma media, mientras que el planteamiento de la hipótesis alternativa depende del tipo de comparación que se realizará, presentándose como posibilidades que la media de X sea mayor, menor o distinta a la de Y [126]. Las formulaciones matemáticas de las hipótesis se presentan en las ecuaciones 4.2, 4.3, 4.3 y 4.3.

$$H_0 : \mu_X = \mu_Y \quad (4.2)$$

$$H_1 : \mu_X > \mu_Y \quad (4.3)$$

$$H_2 : \mu_X < \mu_Y \quad (4.4)$$

$$H_3 : \mu_X \neq \mu_Y \quad (4.5)$$

El estadístico utilizado para realizar el contraste corresponde al estadístico t , el que se calcula utilizando la ecuación 4.6 y sigue una distribución t de Student con $m + n - 2$ grados de libertad, donde m y n son el tamaño muestral de cada grupo. En la ecuación 4.6 \bar{X} e \bar{Y} corresponden al promedio de cada grupo y $s_{\bar{X}-\bar{Y}}$ es la desviación estándar de la resta de los promedios [126]. El cálculo de esta última variable se detalla en el Anexo C.

$$t = \frac{\bar{X} - \bar{Y}}{s_{\bar{X}-\bar{Y}}} \sim t_{m+n-2} \quad (4.6)$$

Para implementar la prueba, posterior al cálculo del estadístico se debe fijar el nivel de signifi-

cancia (α), definido como la probabilidad de rechazar la hipótesis nula cuando es verdadera [127]. Una vez determinados los parámetros, la prueba consiste en comparar el estadístico con un valor crítico (c) derivado del nivel de significancia fijado. Dependiendo del tipo de prueba, se definen diferentes relaciones entre t y c que se utilizan como reglas de rechazo. Por ejemplo, en una prueba de dos colas, donde la hipótesis alternativa es $H_1 : \mu_X \neq \mu_Y$, se utiliza la inecuación 4.7, en la que el valor de c se calcula como: $c = t_{n+m-2}(\alpha/2)$ [126]. Si el estadístico cumple con la condición, se rechaza la hipótesis nula y se concluye que las medias de los grupos son distintas [127].

$$|t| > c \quad (4.7)$$

En el contexto de la implementación de pruebas de hipótesis también resulta útil conocer el concepto de p-valor. Este parámetro se define como el nivel de significancia mínimo que conduce al rechazo de la hipótesis nula, y su valor está determinado por la probabilidad asociada al estadístico t . Así, si por ejemplo se elige un nivel de significancia (probabilidad) menor al p-valor, el valor crítico derivado no cumplirá la condición de la inecuación 4.7 y entonces se fallaría en rechazar la hipótesis nula [127].

Por último, es importante mencionar que la implementación de esta prueba requiere que los grupos cumplan tres supuestos: (1) son independientes, (2) siguen una distribución normal y (3) tienen igual varianza (homocedasticidad). El cumplimiento de los supuestos se puede verificar realizando otras pruebas de hipótesis, entre las que destacan la prueba de contraste de normalidad Shapiro-Wilks y la prueba de Levene, ambas detalladas en el Anexo C. Si las varianzas no son similares, la prueba se puede realizar pero el cálculo de la desviación estándar y el estadístico cambia, lo que también se detalla en el Anexo C.

4.4.2. Regresión lineal y método de superficie de respuesta

4.4.2.1. Análisis de regresión lineal

La regresión lineal es una herramienta que permite relacionar las variables de algún fenómeno de interés por medio del ajuste de observaciones experimentales a una curva de estructura definida. En el caso de la de regresión lineal simple, los datos se ajustan al modelo presentado en la ecuación 4.8, donde y es la variable dependiente, x es la variable explicativa, β_0 y β_1 son los regresores, cuyos valores se deben estimar, y u es el error asociado, que contiene los factores no incluidos en el modelo que explican la variabilidad de y [126, 127].

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + u \quad (4.8)$$

Los parámetros de la curva se determinan utilizando el método de mínimos cuadrados ordinarios (MCO), que tiene por objetivo minimizar la suma del cuadrado de las desviaciones entre los valores ajustados del modelo y las observaciones experimentales (minimización del cuadrado de los errores). La expresión matemática de la suma de cuadrados para n observaciones se presenta en la ecuación 4.9, donde el subíndice i indica la observación i -ésima de la variable respectiva [127]. El mínimo de la función se determina derivando la expresión respecto a cada parámetro del modelo e igualando las derivadas a cero [126]. Desde el sistema de ecuaciones resultante se despejan expresiones para $\hat{\beta}_0$ y $\hat{\beta}_1$, estimadores de β_0 y β_1 .

$$S(\beta_0, \beta_1) = \sum_{i=1}^I (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2 \quad (4.9)$$

El análisis de regresión puede extenderse a un sistema de k variables explicativas utilizando el modelo general de regresión múltiple presentado en la ecuación 4.10, compuesto por un total de $k + 1$ parámetros desconocidos. La metodología con la que se determina el valor de cada parámetro es análoga al caso univariado, pero se desarrolla como un problema de álgebra matricial. La deducción de expresiones para los estimadores se plantea en el Anexo C [127].

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + u \quad (4.10)$$

Los estimadores calculados mediante el método MCO tienen como propiedades ser insesgados y los más eficientes (varianza mínima) si se cumplen los supuestos de Gauss-Markov: (1) linealidad en los parámetros (notar que las variables explicativas pueden tener una forma cualquiera); (2) el muestreo es aleatorio; (3) en el caso de regresión simple, los valores de la variable explicativa no deben ser idénticos; (4) el valor esperado del error es cero dado cualquier valor y combinación de la o las variables explicativas; y (5) la varianza del error es la misma dado cualquier valor y combinación de la o las variables explicativas (homocedasticidad) [127]. En el caso del análisis multivariable, el tercer supuesto se modifica y establece que no debe existir multicolinealidad perfecta entre dos o más variables explicativas, es decir, que la variabilidad de una variable independiente no se explique por una combinación lineal de otras variables independientes [127].

En términos prácticos, los supuestos del método MCO se evalúan a través del análisis de los residuos de la regresión, que corresponden a un estimador del error del modelo. Esta variable se define como la diferencia entre una observación (y_i) y su valor ajustado (\hat{y}_i), y su formulación matemática está dada por la ecuación 4.11 (caso univariado). Si se cumplen los supuestos del método, se esperaría que los residuos tuvieran una distribución normal de media cero y que su grado de dispersión y comportamiento fueran independientes de las demás variables del modelo. En el Anexo C se detalla la construcción e interpretación de las gráficas de los residuos y una gráfica de dispersión de las observaciones versus los valores ajustados que son útiles para diagnosticar los resultados del ajuste.

$$\hat{u}_i = y_i - \hat{y}_i = y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_i \quad (4.11)$$

Una vez implementado el ajuste es útil realizar inferencia estadística sobre los parámetros estimados y así determinar si su efecto sobre la variable dependiente es estadísticamente significativo (distinto de cero). Para ello, primero se debe definir el supuesto de normalidad de los errores, este establece que el error poblacional (u) poseen una distribución normal de media cero y varianza σ . A partir de esta premisa se deduce que los estimadores ($\hat{\beta}_j$) poseen una distribución normal con media β_j y varianza $Var(\beta_j)$, y que su distribución estandarizada se aproxima a una distribución t con $n - k - 1$ grados de libertad, tal como se muestra en la ecuación 4.12, donde $ee(\hat{\beta}_j)$ es el error estándar del parámetro (Ver Anexo C) [127].

$$\frac{(\hat{\beta}_j - \beta_j)}{ee(\hat{\beta}_j)} \sim t_{n-k-1} \quad (4.12)$$

El resultado anterior puede ser utilizado para realizar pruebas de hipótesis individuales sobre los parámetros del modelo, siendo de especial interés la prueba de hipótesis t en que se establece como hipótesis nula que valor del parámetro es cero ($H_0 : \beta_j = 0$), es decir, que la variable no posee un

efecto estadísticamente significativo en la respuesta. La implementación del ajuste es análogo a la prueba de contraste de medias de dos colas pero utilizando el estadístico t de la ecuación 4.12 y como hipótesis alternativa $H_1 : \beta_j \neq 0$ [127].

Por último, como el error experimental induce a una incertidumbre en la estimación de los parámetros, se vuelve útil calcular intervalos de confianza. Un intervalo de confianza es un rango de valores que contiene al parámetro poblacional estudiado con una probabilidad igual a $1 - \alpha$, donde α es el nivel de significancia fijado. A modo de ejemplo, si se tuvieran múltiples conjuntos muestrales de un fenómeno y se utilizaran de forma independiente para determinar intervalos de confianza sobre algún parámetro, el fijar un nivel de significancia igual a 0,01 implicaría que el 99 % de los intervalos de confianza contendrían el valor real del parámetro. En el caso específico de los estimadores de la regresión, este intervalo se calcula multiplicando el error estándar por el valor crítico $c = t_{n-2, \alpha/2}$, derivado del nivel de significancia y donde n es el número de observaciones, tal como se muestra en la ecuación 4.13 [126, 127].

$$\hat{\beta}_j \pm c \cdot ee(\hat{\beta}_j) \quad (4.13)$$

Otras definiciones y conceptos estadísticos útiles para comprender los resultados y evaluar la bondad de ajuste de los modelos se presentan en detalle en el Anexo C.

4.4.2.2. Método de superficie de respuesta

En los procesos implementados en áreas industriales, de ingeniería o investigación es usual trabajar con sistemas que poseen una respuesta en la que influyen múltiples variables [128, 129]. Por ejemplo, los resultados obtenidos al utilizar métodos analíticos dependen de variables cualitativas y cuantitativas tales como: concentración y tipo de reactivos, pH y temperatura de operación, entre otras. En este tipo de casos el método de superficie de respuesta surge como una estrategia con la que se investiga, caracteriza u optimizan procesos ajustando observaciones experimentales del sistema a un modelo polinomial empírico de primer o segundo orden utilizando el MCO [130]. La calidad del ajuste lineal puede ser evaluada utilizando herramientas estadísticas como pruebas de significancia estadística, las que permiten discriminar entre los distintos modelos planteados.

Considerando lo anterior, es relevante mencionar que esta metodología sirve únicamente como una aproximación práctica al comportamiento del sistema y para una comprensión real de este se debe estudiar la fenomenología detrás y construir modelos más adecuados [120, 131]. También se destaca que las superficies obtenidas son difusas debido a que están sujetas a error experimental y por tanto resulta inadecuado extrapolar los resultados [120, 130].

Los modelos lineales empíricos típicos utilizados en el ajuste de parámetros se presentan en las ecuaciones 4.14 y 4.15 ejemplificados para un procedimiento con dos variables explicativas. En las ecuaciones x_1 y x_2 son las variables explicativas y β_i es el parámetro i que debe ser estimado. Los términos cuadráticos y de interacción se añaden según se estime conveniente, aunque si el objetivo es encontrar el juego de variables que optimizan el proceso, su inclusión es imprescindible [128].

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 \cdot x_2 + u \quad (4.14)$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 \cdot x_2 + u \quad (4.15)$$

Un segundo aspecto importante del método de superficie de respuesta es la optimización del

número de experimentos requeridos para estudiar el efecto de las variables de control. Se han reportado distintos diseños experimentales que se diferencian en características como costos económicos y de tiempo, número de experimentos y cantidad de información adquirida. A continuación, se presentan los diseños experimentales de uso más extendido:

- **Diseños factoriales completos:** diseños en que k variables son cuantificadas en n niveles distintos y son consideradas todas las combinaciones posibles, resultando un total de n^k ensayos experimentales. En el estudio exploratorio inicial de un sistema se implementan diseños 2^k , es decir, las k variables se evalúan en dos niveles, dado que son de bajo costo y demandan un número reducido de experimentos, sin embargo, solo son útiles para estudiar efectos de primer orden [120, 128, 131]. Diseños factoriales completos que consideren más niveles, por lo general tres, pueden ser utilizados para ajustar modelos cuadráticos [131].
- **Diseños factoriales fraccionados:** al aumentar el número de variables explicativas (k) la cantidad de experimentos de un diseño factorial completo crece rápidamente, no así el número de parámetros a estimar (m). De esta forma, en un escenario en que se busca ajustar un modelo de m estimadores, solo se necesitan m observaciones experimentales, por lo que basta con utilizar un diseño factorial n^{k-p} , eligiendo un valor de p tal que el número de experimentos sea mayor a o igual a m [120]. Los diseños Plackett–Burman y Simplex son ejemplos de modelos factoriales 2^{k-p} en que el número de experimentos es igual al número de parámetros que se deben ajustar, denominándose diseños saturados [131]. Cabe mencionar que este tipo de diseños no son útiles para ajustar modelos con términos cuadráticos y con interacción [120, 131].
- **Diseños de composición central:** formados por $2^2 + 2^k + 1$ experimentos organizados en tres conjuntos de ensayos experimentales: un diseño 2^k factorial, un punto central y un componente axial de k pares de puntos en las k dimensiones, los que son simétricos respecto al centro y se posicionan a una distancia α de este. El término α es elegido por quien desarrolla la investigación y es un componente que brinda flexibilidad [120, 131]. Este tipo de diseño es útil para ajustar modelos polinomiales de primer y segundo orden completos.
- **Diseño Box-Behnken:** corresponde a un subconjunto del diseño factorial de tres niveles (3^k) que se puede interpretar como la combinación de diseños factoriales de dos niveles (2^k) agrupados en bloques [131]. Por ejemplo, un diseño Box-Behnken de tres factores (variables) se compone de tres diseños 2^k factoriales, en los que por cada subconjunto se trabaja con dos factores y el restante se mantiene en el nivel central. El número total de experimentos es $2k(k-1) + 1$, donde la unidad corresponde a un ensayo experimental con todas las variables en el nivel medio. Este diseño es útil para ajustar modelos polinomiales de segundo orden y resulta más eficiente que los modelos 3^k y los de composición central cuando se trabaja con un número bajo de factores [130–132].
- **Doehlert:** diseño experimental en que el conjunto de puntos experimentales se distribuyen en torno a una estructura rómbica. El número total de experimentos es $k^2 + k + 1$, donde k es el número de variables, por lo que es el diseño más económico entre los utilizados para ajustar modelos de segundo orden, especialmente cuando se trabaja con un número bajo de factores. [128, 129, 133].

En la Figura 4.5 se presentan esquemas representativos de los diseños experimentales descritos anteriormente para un proceso con tres variables de control. Cada punto representa un ensayo experimental diferente determinado por el nivel de concentración de cada variable.

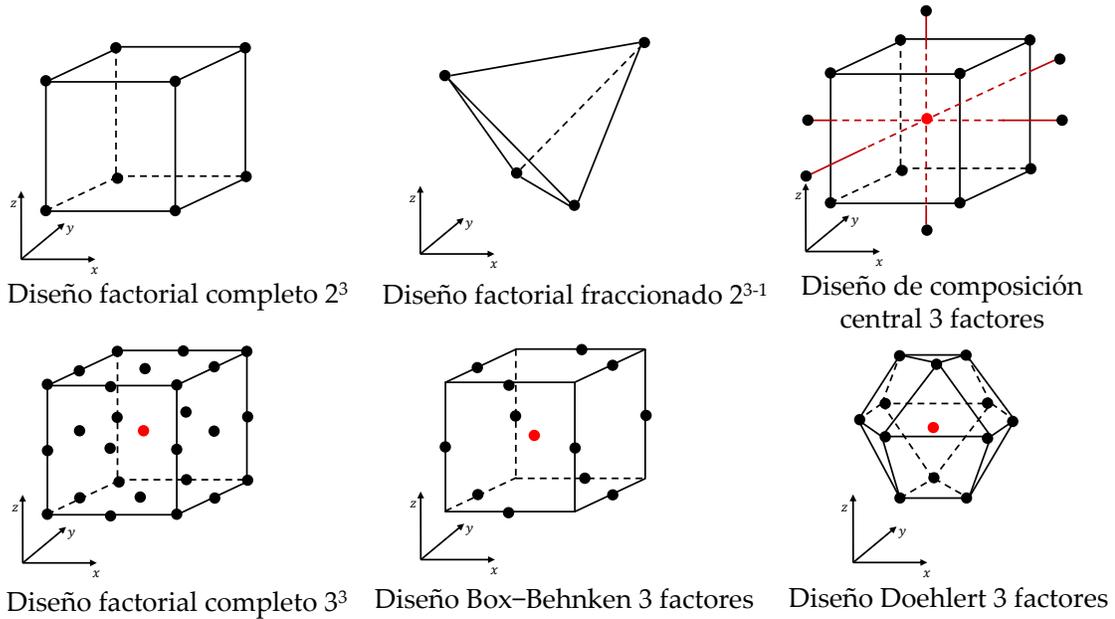


Figura 4.5: Diseños experimentales para el estudio de un procedimiento experimental con tres variables de control. Los puntos rojos corresponden a los ensayos experimentales en que todas las variables están en un valor medio [120, 128, 129, 131, 133].

Para terminar, otro aspecto que debe ser definido con cuidado es la distancia entre los niveles de una misma variable. Si el nivel superior e inferior están muy cerca, el cambio en la respuesta puede resultar pequeño y la variable no será significativa. Por el contrario, si la diferencia es grande, es posible que el comportamiento real del sistema difiera del comportamiento estimado mediante el modelo [120, 128]. Además, se recomienda ejecutar entre cuatro y seis réplicas del ensayo experimental en el punto definido por los niveles medios de las variables (punto central) ya que permite estimar la incertidumbre de las mediciones e identificar si existen no linealidades en el centro del intervalo [120, 128].

Capítulo 5

Materiales y métodos

5.1. Materiales

A continuación, se listan los implementos, equipos e insumos utilizados para la obtención de los datos experimentales:

- Micropipetas.
- Matraces de 500, 250, 200 y 100 mL.
- Cubetas de cuarzo.
- pH-metro.
- Balanza analítica.
- Agitadores magnéticos.
- Espectrofotómetro SP-UV1100 marca DLAB.
- Agua destilada.
- Poliacrilamida aniónica SNF 704v de peso molecular $>18 \cdot 10^6$ g/mol.
- Alcohol etílico para análisis. N° CAS: 64-17-5.
- Sulfato de sodio (Na_2SO_4) para análisis marca PanReac AppliChem. Número CAS: 7757-82-6.
- Espumante de flotación AEROFROTH 76E marca Solvay (mezcla de alcoholes).
- Cloruro de potasio (KCl) para análisis marca Merck. N° CAS: 7447-40-7.
- Bicarbonato de sodio (NaHCO_3) para análisis marca PanReac AppliChem. N° CAS: 144-55-8.
- Cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) marca Sepulco. N° CAS: 10035-04-8.

5.2. Metodología

El trabajo experimental se desarrolló de forma íntegra en el Laboratorio de Reología y Fluidodinámica (LRF) perteneciente al Departamento de Ingeniería Civil en Minas de la Facultad de Ciencia Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Y se estructuró en cuatro etapas:

1. Identificación y selección de los aditivos considerados para la evaluación de las características de desempeño de la técnica analítica.
2. Construcción de una curva de calibración absorbancia versus concentración polimérica en soluciones acuosas de polímero.
3. Evaluación de los efectos individuales de las especies interferentes sobre el desempeño de la técnica. Este análisis se realiza desde dos enfoques: (1) estudio de soluciones acuosas con concentraciones de interferente fijas y de polímero variable y (2) estudio de soluciones acuosas con concentraciones de interferente variables y de polímero fija.
4. Evaluación del efecto conjunto de las especies interferentes sobre el desempeño de la técnica.

El objetivo de la estrategia propuesta es obtener resultados que se configuren como una primera aproximación a la evaluación de la selectividad, especificidad y linealidad de la técnica, para así concluir sobre la viabilidad de su implementación. No es posible evaluar otras características de desempeño como la exactitud y precisión o límites de detección y cuantificación (ver Anexo B) debido a las limitaciones de tiempo y la imposibilidad de acceder a material real del sistema estudiado.

A continuación, se presentan los procedimientos específicos seguidos para completar las etapas experimentales del trabajo.

5.2.1. Selección de aditivos

Como se mencionó en la Sección 4.1, se seleccionaron cinco especies, además del polímero, para ser consideradas en el estudio experimental: ion sulfato (SO_4^{2-}), ion cloruro (Cl^-), ion calcio (Ca^{2+}), ion bicarbonato (HCO_3^-) y espumante de flotación. En un inicio también se consideró incluir el colector xantato y regular el pH del medio, sin embargo, debido a la baja solubilidad del xantato y la dificultad de mantener un pH fijo, se optó por descartar ambas variables. Aun así, cabe notar que se ha reportado que el contenido de xantato en las aguas de proceso recuperadas es mínimo (del orden 3 ppm) [80], por lo que se esperaba que su efecto sobre la respuesta de la técnica fuera mínimo. En el caso del pH, se optó por considerar su medición como una variable explicativa adicional.

El floculante polimérico utilizado en el estudio experimental es el SNF 704v, que corresponde a una poliacrilamida parcialmente hidrolizada de carácter aniónico provista por la empresa SNF. Esta elección se fundamenta en dos motivos: primero, porque los polímeros con densidad de carga negativa son de uso extendido en la industria minera, y segundo, debido a que se encuentra disponible en el LRF. Por otra parte, el reactivo espumante utilizado, provisto por la empresa Solvay, se compone por una mezcla de alcoholes y es usado en circuitos de flotación, este reactivo también está disponible en el LRF.

Los aditivos seleccionados y rangos de concentración considerados para la etapa experimental se listan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Aditivos y concentraciones consideradas para la etapa experimental.

Compuesto	Conc. mínima (ppm)	Conc. máxima (ppm)
HPAM	0	12
Na ₂ SO ₄	148	2957
Espumante	0	12
KCl	63	631
CaCl ₂	554	1108
NaHCO ₃	41	82

5.2.2. Estudio de calibración

En primer lugar, se prepararon tres soluciones poliméricas concentradas iguales denominadas en adelante como soluciones batch, donde cada una corresponde a un replicado independiente. Para lograrlo, se humedecieron 0,5 g de polímero con 2 mL de etanol en un matraz aforado de 500 mL, la mezcla se agitó de forma manual por 30 segundos y se dejó reposar por 2 minutos. Posteriormente, el matraz se aforó con agua destilada, resultando una solución con una concentración polimérica de 1 g/L, la que se agitó de forma manual por 3 minutos y luego por 24 horas utilizando un agitador magnético. Por último, las soluciones fueron refrigeradas hasta su uso.

A partir de cada replicado se prepararon 6 soluciones diluidas (diluciones) con concentraciones de HPAM iguales a: 2, 4, 6, 8, 10 y 12 mg/L (\approx ppm). El procedimiento implementado consistió en, primero, agitar la solución batch por una hora utilizando un agitador magnético (este paso solo aplica si la solución estaba refrigerada antes de preparar la dilución). Luego, con la ayuda de micropipetas, se extrajeron desde el batch alícuotas de volúmenes específicos y se depositaron en matraces de 100 o 250 mL previamente aforados con agua destilada. Las diluciones se agitaron de forma manual y enseguida por 1 hora en un agitador magnético. Finalmente, las muestras se agitaron nuevamente de forma manual y por cada una se midió la absorbancia de 5 alícuotas para una longitud de onda fija de 200 nm, calculando luego el promedio de las mediciones. Los volúmenes de las alícuotas y agua destilada utilizados para la preparación de las diluciones se presentan en la Tabla 5.2. El valor cero de referencia del espectrofotómetro se ajustó mediante la medición de una muestra blanco (sin polímero).

Tabla 5.2: Información preparación de soluciones poliméricas diluidas.

	Nivel					
	1	2	3	4	5	6
Volumen agua destilada (mL)	100	100	100	250	250	250
Volumen alícuota solución batch (mL)	0,21	0,41	0,61	2,02	2,53	3,04
Concentración solución batch (g/L)	1	1	1	1	1	1
Concentración dilución (ppm)	2,09	4,08	6,06	8,01	10,02	12,01

Como se mencionó antes, por cada replicado se prepararon diluciones con las seis concentraciones de polímero estudiadas, sumando así 18 ensayos experimentales. Estos se realizaron a lo largo de una jornada de trabajo y se repitieron en dos ocasiones más, por lo que se realizaron 54 ensayos en total.

Por último, se generó un análisis estadístico de las mediciones de absorbancia y se construyó una curva de calibración utilizando el lenguaje de programación R.

5.2.3. Estudio efecto individual de especies interferentes

5.2.3.1. Concentración de interferentes fija

La metodología experimental implementada para estudiar el efecto fijo individual de los interferentes sobre la absorbancia de una muestra se dividió en: preparación de las soluciones concentradas, o batches, preparación de las diluciones y medición de la absorbancia y el pH de estas últimas. En primer lugar, se prepararon 3 soluciones batch poliméricas implementando el mismo procedimiento que en el estudio de calibración. En paralelo, se prepararon soluciones batch de cada especie interferente (con excepción del del sulfato de sodio) implementando el siguiente procedimiento: una masa específica del compuesto, o volumen en el caso del espumante, se adicionó a un matraz de 100 o 200 mL; luego el matraz se aforó con agua destilada y la solución se agitó por 1 hora en un agitador magnético. En la Tabla 5.3 se muestra la información relacionada con la preparación de las soluciones batch.

Tabla 5.3: Información de la preparación de las soluciones batch de interferentes utilizadas en el estudio del efecto fijo individual de las especies interferentes.

Especie	Masa (g)	Agua adicionada (mL)	Concentración (ppm)
Espumante	0,04 (mL)	100	400
KCl	2,1	200	1501
CaCl ₂	3,02	200	5454
NaHCO ₃	0,5	200	2500

En resumen, se prepararon 3 soluciones batch poliméricas iguales (réplicas) y 1 solución batch por cada compuesto interferente con las concentraciones dadas por la Tabla 5.3.

Como el objetivo es medir la absorbancia de soluciones diluidas con concentraciones de polímero similares a la del estudio anterior pero junto a una concentración fija de interferente, a partir de cada batch de interferente y de polímero se prepararon 5 diluciones con concentraciones fijas del interferente respectivo, dadas por la Tabla 5.4, y concentraciones de HPAM iguales a: 2, 4, 6, 8 y 10 mg/L (\approx ppm). La estrategia utilizada consistió en aforar un matraz de 100 o 250 mL con agua destilada y solución de interferente en proporciones determinadas en base a la concentración deseada. Posteriormente, se adicionaron alícuotas de solución polimérica de volúmenes específicos y las diluciones se agitaron por 1 hora en un agitador magnético y 30 segundos en forma manual. Los volúmenes de dilución y de solución batch polimérica utilizados son los mismos que en el estudio de calibración (Tabla 5.2).

Contrario al procedimiento recién descrito, en la preparación de las diluciones con contenido de sulfato de sodio el compuesto interferente se adicionó directamente al diluir la alícuota del batch polimérico. Esta decisión se tomó debido a que la concentración requerida por la solución diluida (ver Tabla 5.4) es grande y cuantificable por la balanza analítica, por lo que la preparación de una solución batch intermedia muy concentrada se vuelve poco práctica.

Tabla 5.4: Concentraciones de especies interferentes en diluciones preparadas para el estudio del efecto fijo individual.

Especie	Concentración en dilución (ppm)
Na ₂ SO ₄	1100
Espumante	12
KCl	315
CaCl ₂	832
NaHCO ₃	62

Por último, se midió el pH de las preparaciones y la absorbancia de 10 alícuotas para una longitud de onda fija de 200 nm, y luego se calculó el promedio de las mediciones. El valor cero de referencia en el equipo espectrofotómetro se ajustó mediante la medición de una muestra blanco (sin contenido de interferente ni de polímero). También se midió la absorbancia y pH de diluciones solo con contenido de interferente.

El procedimiento de preparación y medición de las 5 soluciones con concentraciones distintas de HPAM y concentración fija de interferente se realizó de forma independiente para las 3 réplicas de batch polimérico, sumando un total de 15 ensayos experimentales por cada interferente estudiado. Estos ensayos se realizaron a lo largo de una jornada de trabajo y se repitieron en una segunda ocasión, incluyendo la preparación de los batches de las especies interferentes. Por tanto, se ejecutaron 30 ensayos experimentales para el estudio de cada interferente y 150 ensayos en total.

Una vez obtenido los datos, se generó un análisis estadístico de las mediciones y se ajustaron a diferentes modelos lineales utilizando el lenguaje de programación R.

5.2.3.2. Concentración de interferentes variable

La metodología implementada para estudiar el cambio en la absorbancia de una muestra al variar de forma individual la concentración de los interferentes se dividió en: la preparación de las soluciones concentradas, o batches, la preparación de las diluciones y la medición de la absorbancia y el pH de las muestras. Los procedimientos implementados para preparar las soluciones concentradas fueron los mismos que en el estudio anterior, sin embargo, producto de las condiciones sanitarias y el contexto de pandemia, en este caso se utilizaron 2 réplicas de batches poliméricos. La masa de interferente y el volumen de agua destilada usados para preparar las soluciones batch se muestran en la Tabla 5.5 junto a las concentraciones resultantes.

Tabla 5.5: Información de la preparación de las soluciones batch de interferentes utilizadas en el estudio del efecto variable de la concentración de interferentes.

Especie	Masa (g)	Agua adicionada (mL)	Concentración (ppm)
Na ₂ SO ₄	4,00	100	40000
Espumante	0,05 (mL)	50	1000
KCl	1,00	50	20000
CaCl ₂	1,88	100	18800
NaHCO ₃	0,25	50	5000

En resumen, se prepararon 2 soluciones batch poliméricas (réplicas) y 1 solución batch por cada compuesto interferente con las concentraciones dadas por la Tabla 5.5.

Como el objetivo es medir la absorbancia de soluciones diluidas con una misma concentración de polímero pero con concentraciones distintas de un compuesto interferente particular, a partir de cada batch de interferente se prepararon 3 diluciones independientes con las concentraciones de la Tabla 5.6 y una concentración de polímero fija igual a 6 mg/L. La estrategia utilizada consistió en adicionar a un matraz de 100 mL volúmenes de agua destilada, solución polimérica y solución de especie interferente en proporciones definidas en base a las concentraciones deseadas. La dilución posteriormente se agitó en un agitador magnético por 1 hora y por 30 segundos de forma manual. Finalmente se midió su pH y la absorbancia de 10 alícuotas para una longitud de onda fija de 200 nm, y luego se calculó el promedio de las mediciones. El valor cero de referencia en el espectrofotómetro se ajustó mediante la medición de una muestra blanco.

Tabla 5.6: Información de la preparación de diluciones con diferentes concentraciones de especies interferentes.

Especie	Conc. mínima (ppm)	Conc. media (ppm)	Conc. máxima (ppm)
NaSO ₄	148	1553	2960
Espumante	0	6	12
KCl	63	347	631
CaCl ₂	554	831	1108
NaHCO ₃	41	62	82

El procedimiento anterior fue repetido por cada replicado de solución batch polimérica. Como se utilizaron 2 replicados, y a partir de cada una se prepararon 3 diluciones con tres concentraciones distintas de un mismo interferente, el número de ensayos experimentales ejecutados por especie interferente estudiada fue 6. A diferencia de las metodologías anteriores, este procedimiento no se repitió, por lo que se ejecutaron en total 30 ensayos experimentales.

Por último, se generó un análisis estadístico de las mediciones de absorbancia y se ajustaron a diferentes modelos lineales utilizando el lenguaje de programación R.

5.2.4. Efecto conjunto

La metodología utilizada para estudiar el efecto conjunto de las especies interferentes sobre la respuesta de la técnica se organizó en tres etapas: planteamiento del diseño experimental, preparación de soluciones concentradas y ejecución de los ensayos experimentales.

En primer lugar, se decidió implementar el diseño experimental Box-Behnken. Esta elección está fundamentada por tres motivos: los resultados experimentales obtenidos pueden ajustarse a modelos lineales de primer y segundo orden, el número de ensayos requeridos es manejable y solo se trabaja con 3 niveles de concentración por variable.

Posteriormente se seleccionaron las concentraciones de cada compuesto. Los niveles medios se definieron como el promedio de los valores extremos, los que a su vez se escogieron en base a la información revisada previamente, resultando así los niveles de concentración que se muestran en

la Tabla 5.7. Con el propósito de reducir el número de variables en el análisis, la concentración de KCl se mantuvo fija en todos los ensayos, por lo que no se tomó en cuenta al plantear el diseño. De esta forma, considerando las 5 variables de estudio, el número de ensayos experimentales fue $2 \cdot 5 \cdot (5 - 1) + 1 = 41$, a los que se sumaron 5 repeticiones del punto central. El diseño experimental detallado se presenta en el Anexo D.

Tabla 5.7: Niveles de concentración seleccionados por especie para la ejecución del diseño experimental.

Especie	Nivel de concentración (ppm)		
	Mínimo	Medio	Máximo
HPAM	0	6	12
Espumante	0	6	12
Na ₂ SO ₄	148	1553	2957
CaCl ₂	734	1100	1467
NaHCO ₃	41	62	83
KCl	347	347	347

A modo de ejemplificación, en la figura 5.1 se muestra de forma esquemática un subconjunto del diseño elaborado. Los puntos ubicados en las aristas más el central corresponden a los distintos ensayos experimentales, donde las concentraciones de las especie están determinadas por los valores de los ejes de coordenadas que definen al punto particular.

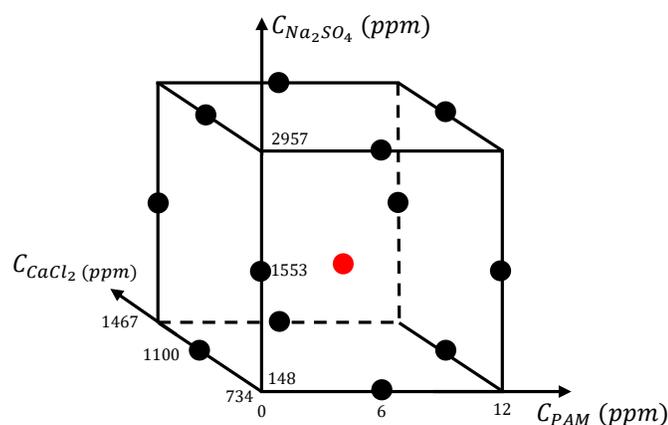


Figura 5.1: Representación esquemática de un subconjunto de los ensayos experimentales en que la concentración de espumante y bicarbonato de sodio se mantienen fijas en el nivel medio.

Los batches de polímero y de compuestos interferentes se prepararon utilizando las metodologías detalladas en las secciones previas, pero usando las masas de aditivos y volúmenes de agua destilada que se muestran en la Tabla 5.8. A partir de las soluciones batch se prepararon las muestras de agua sintética (diluciones) adicionando volúmenes de cada solución, determinados en base a la concentración de aditivo deseada, en matraces de 100 mL que luego se terminaron de aforar con agua destilada. La dilución se agitó en un agitador magnético durante 1 hora y luego por 30 segundos de forma manual. Por último, se midió su pH y temperatura junto a la absorbancia de 10 alícuotas para una longitud de onda fija de 200 nm, y luego se calculó el promedio de las medicio-

nes. El valor de referencia cero del equipo se ajustó midiendo una muestra blanco.

Los 46 ensayos experimentales se desarrollaron a lo largo de tres jornadas de trabajo, realizando 15 ensayos por jornada los primeros dos días y los 16 restantes el último día. Las soluciones utilizadas durante cada día se preparaban al inicio de la jornada y los remanentes se desechaban al término, a excepción de la solución de HPAM que se preparó una única vez al comienzo del estudio.

Tabla 5.8: Información preparación soluciones batch estudio del efecto conjunto de los interferentes.

Especie	Masa (g)	Agua adicionada (mL)	Concentración (ppm)
HPAM	0,50	500	1000
Na ₂ SO ₄	3,00	100	30000
Espumante	0,04 (mL)	100	400
KCl	1,00	100	10000
CaCl ₂	1,88	100	18800
NaHCO ₃	0,25	50	5000

Una vez obtenido los datos, se generó un análisis estadístico de las mediciones de absorbancia y se ajustaron a diferentes modelos lineales utilizando el lenguaje de programación R.

Capítulo 6

Resultados y discusión

6.1. Estudio de calibración

6.1.1. Análisis exploratorio de datos

La descripción de los datos experimentales se apoya en una tabla descriptiva y dos tipos de gráficas: gráficas de dispersión y boxplots. En ambas, las variables dependiente e independiente corresponden a las mediciones de absorbancia y la concentración de HPAM en las muestras, respectivamente.

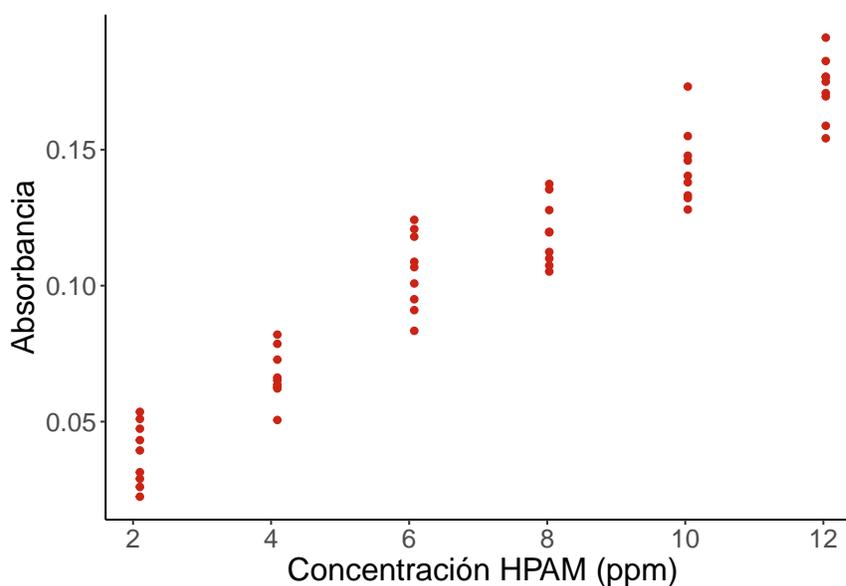


Figura 6.1: Gráfica de dispersión de la absorbancia de 54 diluciones acuosas con contenido de HPAM variable.

En la Figura 6.1 se muestra la gráfica de dispersión absorbancia versus concentración polimérica de las mediciones experimentales. Cada nivel de concentración tiene asociado las mediciones de nueve muestras preparadas en triplicados a partir de tres soluciones poliméricas concentradas independientes. Se distingue de forma clara la existencia de una relación directa entre la concentración de HPAM y la absorbancia, es decir, a medida que la concentración de polímero crece, la absorbancia de la muestra aumenta. No se observa ningún tipo de relación entre la variabilidad de las

mediciones de cada nivel y la concentración de HPAM en la solución. Lo anterior es corroborado por el valor de la desviación estándar de cada distribución, mostradas en la Tabla 6.1. En la tabla también se distingue que el crecimiento de la absorbancia promedio entre las concentraciones no es uniformado.

Tabla 6.1: Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de muestras con diferentes concentraciones de polímero.

Estadístico	Concentración HPAM					
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm	12 ppm
	Absorbancia					
Mínimo	0,0224	0,0506	0,0834	0,105	0,128	0,154
1er cuartil	0,0290	0,0628	0,0950	0,110	0,133	0,170
Mediana	0,0394	0,0652	0,1068	0,120	0,140	0,175
Promedio	0,0382	0,0671	0,1054	0,119	0,144	0,173
3er cuartil	0,0474	0,0728	0,1180	0,128	0,148	0,177
Máximo	0,0536	0,0820	0,1242	0,137	0,173	0,191
SD	0,0114	0,0095	0,0141	0,012	0,014	0,011

En la Figura 6.2 se muestran los boxplots de las mediciones experimentales agrupadas por concentración. Se distingue un solapamiento entre los extremos de distribuciones colindantes, pero a la vez es evidente que las distribuciones son diferentes. También se observa que las distribuciones contienen valores atípicos (*outliers*) y que poseen un comportamiento irregular, siendo las asociadas a la concentraciones 2, 6 y 8 ppm las más simétricas.

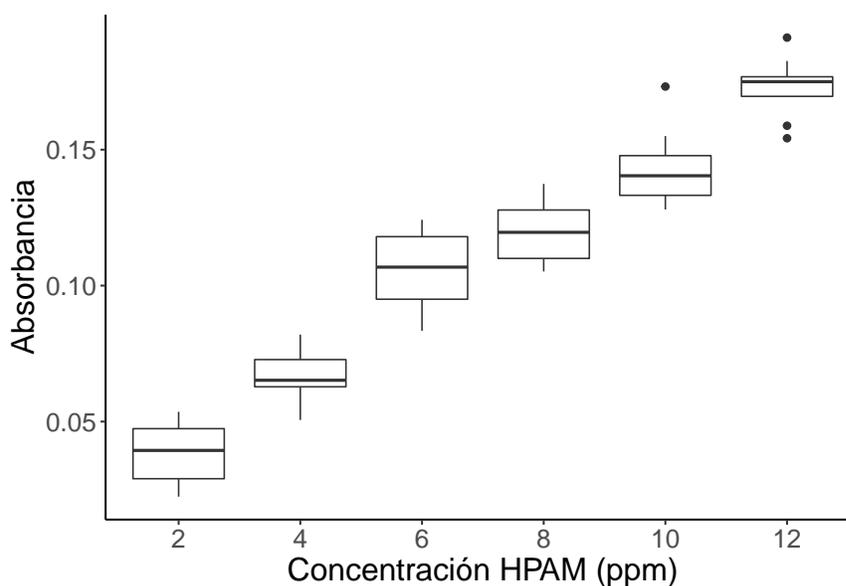


Figura 6.2: Boxplots mediciones de absorbancia estudio de calibración agrupadas por concentración de polímero.

Por último, se implementaron pruebas *t* con el objetivo de verificar si los grupos de mediciones colindantes tienen medias estadísticamente diferentes, es decir, si se produce un cambio real en la

absorbancia al variar la concentración de HPAM. Se realizaron en total 5 pruebas independientes en las que se utilizó como factor de agrupamiento la concentración de polímero en la muestra y se compararon pares de grupos colindantes. Cabe recordar que la prueba t establece como hipótesis nula que las distribuciones poseen la misma media y , en este caso, se consideró como hipótesis alternativa que sus medias son diferentes. En consecuencia, si se escoge un nivel de significancia de 5%, un p -valor menor a 0,05 indica que las medias son diferentes (ver Apartado 4.4.1). Los resultados de la implementación se presentan en la Tabla 6.2, los p -valores obtenidos se encuentran en la región de rechazo de la hipótesis nula para un nivel de significancia del 5%, por lo que se concluye que los grupos contiguos tienen medias diferentes. Cabe mencionar que antes de la implementación de las pruebas se verificó el cumplimiento de los supuestos de normalidad de las distribuciones e igualdad de varianzas.

Tabla 6.2: Resultados prueba prueba t de los datos agrupados por concentración (entre pares colindantes). Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: ‘***’, $p < 0,01$: ‘**’, $p < 0,05$: ‘*’.

Grupos	Estadístico t	p -valor prueba t
2 ppm - 4 ppm	-5,86	2,8e-05***
4 ppm - 6 ppm	-6,78	8,9e-06***
6 ppm - 8 ppm	-2,78	0,037*
8 ppm - 10 ppm	-3,98	1,1e-03**
10 ppm - 12 ppm	-4,86	2e-04***

En resumen, se comprobó desde un enfoque visual y estadístico que el cambio en la concentración de polímero genera un cambio en la absorbancia de la muestra, lo que resulta consistente con lo reportado en la literatura [53, 99, 100]. Esta variación en la señal de respuesta es producida por las transiciones electrónicas que ocurren en los grupos funcionales amida y carboxilo que son parte del polímero, y es por ello que la intensidad de absorbancia de una muestra depende de la cantidad de HPAM que contiene. A la vez, se comprueba que una longitud de onda de 200 nm excita de forma efectiva a los electrones, generando un cambio cuantificable por un instrumento de laboratorio [104–106].

6.1.2. Ajuste lineal

Las mediciones de absorbancia se ajustaron al modelo lineal de la ecuación 6.1, donde Abs es la absorbancia de la muestra, C_{PAM} es la concentración de polímero en ppm y β_0 y β_1 son los parámetros que se deben ajustar, los que representan un efecto fijo y un efecto asociado a la variable explicativa, respectivamente.

$$Abs = \beta_0 + \beta_1 \cdot C_{HPAM} \quad (6.1)$$

En la Tabla 6.3 se presentan los resultados obtenidos tras implementar el método de mínimos cuadrados ordinarios (MCO), donde la última columna corresponde a los p -valores obtenidos al realizar una prueba de significancia estadística sobre los parámetros (ver Apartado 4.4.2.1). Como el p -valor ligado al efecto de la concentración polimérica posee una magnitud despreciable, es decir, el nivel de significancia mínimo que conduce a rechazar la hipótesis $\beta_1 = 0$ es muy bajo, se concluye que su valor es significativamente distinto de cero. Por tanto, el efecto de la variable es significativo. Finalmente, el valor del coeficiente R^2 indica que gran parte de la variabilidad de la

absorbancia es explicada por el cambio en la concentración de analito (ver Anexo C).

Tabla 6.3: Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia del estudio de calibración (ecuación 6.1). Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: ‘***’.

Parámetro	Valor estimado	Error estándar	valor t	Pr(> t)
$\hat{\beta}_0$	0,0145	0,0040	3,64	6,20e-04***
$\hat{\beta}_1$	0,0132	0,0005	25,94	< 2e-16***

R-cuadrado múltiple: 0,928, R-cuadrado ajustado: 0,927
estadístico F: 673 on 1 and 52 DF, valor p: <2e-16.

Se realizó un diagnóstico del ajuste lineal con el apoyo de las gráficas de la Figura 6.3, en las que se utilizan como variables: las observaciones experimentales, los valores ajustados y los residuos de la regresión. Cabe recordar que el valor de los residuos está dado por la diferencia entre los valores de absorbancia experimentales y los ajustados por el modelo de la ecuación 6.1 (ecuación 4.11). Al cumplirse los supuestos de Gauss-Markov y el supuesto de normalidad en los errores, los parámetros estimados deberían ser insesgados, eficientes (varianza mínima) y se podría realizar inferencia estadística sobre ellos. En ese caso, se esperaría que los residuos tuvieran una distribución normal de media cero y que su grado de dispersión y comportamiento fueran independientes de las demás variables del modelo (revisar Apartado 4.4.2.1 y Anexo C). Respecto a las gráficas, es posible mencionar que:

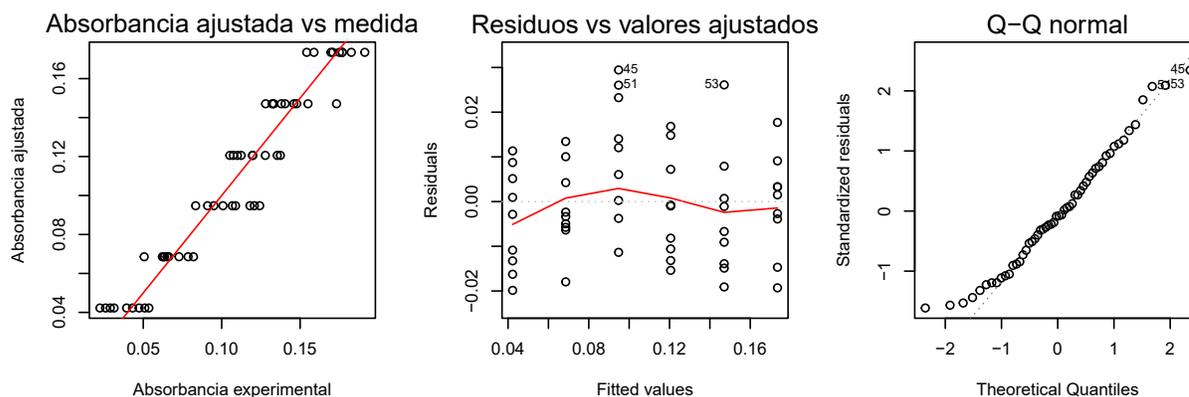


Figura 6.3: Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de los datos del estudio de calibración. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y los valores ajustados, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.

- En la gráfica de la izquierda se muestra el gráfico de dispersión entre los valores de absorbancia ajustados y experimentales junto a una recta de pendiente unitaria e intercepto cero. Se distingue que los puntos en el plano se acumulan en torno a la curva, indicando que el modelo es capaz de capturar la variabilidad de la variable dependiente.
- En la gráfica del centro se presenta la dispersión de los residuos versus los valores de absorbancia ajustados. Se observa que la media de los residuos (curva roja) es cercana a 0 a lo largo de todo el eje horizontal y que la varianza de los puntos no posee cambios importantes a lo largo del mismo eje (hay homocedasticidad).

- En la gráfica de la derecha se compara la distribución de los residuos con una distribución normal teórica. Se observa que los puntos en la región central se agrupan sobre la recta, indicando que las distribuciones son similares, aunque en las regiones extremas los valores de la distribución se ubican más al centro de lo esperado. A pesar de las desviaciones, se concluye que se cumple el supuesto de normalidad, por lo que es posible realizar inferencia estadística sobre los parámetros y entonces los intervalos de confianza calculados son fiables.

A partir del análisis de las gráficas de diagnóstico se concluye que los supuestos de Gauss-Markov se cumplen y, en consecuencia, los parámetros calculados son insesgados y eficientes. Lo anterior, sumado al alto valor del coeficiente de determinación R^2 , sugiere que la función de respuesta seleccionada es capaz de capturar la relación entre las variables y que no hay otras variables que estén afectando de forma significativa a la absorbancia. Por tanto, la ley de Beer-Lambert es válida en el rango estudiado y entonces la relación entre la concentración de analito y la absorbancia de la muestra es de tipo lineal, resultado que es respaldado por la literatura [53, 99].

Al comparar el resultado con los reportados en bibliografía, mostrados en la Tabla 6.4, se distingue que el orden de magnitud del efecto estimado es el mismo, no así su valor. Algunos motivos que pueden explicar la diferencia entre las pendientes son:

- En los estudios de referencia la longitud de onda utilizada para medir la absorbancia se encuentra más próxima a la absorbancia máxima del polímero (cerca de 190 nm) y, por tanto, se obtiene una respuesta más sensible.
- Es posible que el tipo o características del polímero utilizado en cada uno de los estudios haya sido diferente. Como consecuencia, el comportamiento de la absorbancia podría cambiar, lo que a la vez modificaría la sensibilidad de la respuesta para una misma longitud de onda.
- Es posible que las características del agua utilizada hayan provocado un efecto solvente diferente en cada caso.

Por tanto, se comprueba que los resultados obtenidos son consistentes y confirman la efectividad de la técnica para medir la concentración de HPAM en una solución acuosa, siendo la longitud de onda seleccionada y las características del polímero variables que influirían de forma importante en el resultado.

Tabla 6.4: Resultados reportados del ajuste lineal absorbancia versus concentración de diferentes poliacrilamidas aniónicas. λ : longitud de onda.

Estudio	Polímero	λ (nm)	Pendiente	Muestra
Este estudio	SNF 704v	200	0,013	Agua destilada
Al Momani & Örmeci [53]	Hydrex 3661	191,5	0,032	Agua destilada
Al Momani & Örmeci [53]	Hydrex 3572	191,5	0,033	Agua destilada
Salam et al. [99]	A3338 (SNF)	190	0,037	Agua desionizada

Junto con el parámetro ligado al efecto de la PAM hidrolizada, la curva de respuesta posee intercepto con el eje de las ordenadas. En un principio se podría considerar que su valor representa la absorbancia de una muestra sin contenido polimérico, sin embargo, como se encuentra fuera de la región estudiada, no es apropiado realizar inferencias sobre su significado y por tanto el parámetro carece de sentido práctico. Además, su valor estimado es significativamente distinto de cero (ver

Tabla 6.3), lo que no resultaría consistente con lo esperado. De este modo, es probable que su magnitud esté ligada a las limitaciones del instrumento de medición y de los implementos utilizados en la preparación de las diluciones, además de los errores experimentales a lo largo del procedimiento.

Los estimadores calculados utilizando el método MCO tienen asociada una incertidumbre originada en los errores experimentales durante la ejecución de los ensayos, por lo que se vuelve conveniente calcular intervalos de confianza. En la Tabla 6.5 se presentan los intervalos de confianza asociados a los estimadores para un nivel de confianza de 99 %, en otras palabras, el intervalo contiene al valor real del parámetro con una probabilidad de 0,99. Estos resultados son válidos sólo para las condiciones de trabajo, así que incluyen errores experimentales que no son parte del procedimiento de medición en un escenario real. En consecuencia, no es posible referirse a la precisión y exactitud de los resultados como un valor extrapolable a una medición cualquiera.

Tabla 6.5: Intervalos de confianza de los parámetros estimados en el ajuste lineal de las mediciones de absorbancia del estudio de calibración (ecuación 6.1).

Parámetro	Valor	Error estándar	Intervalo de confianza al 99 %
$\hat{\beta}_0$	0,0145	0,0040	[0,0038, 0,0252]
$\hat{\beta}_1$	0,0132	0,0005	[0,0118, 0,0145]

Por último, la curva de calibración resultante se muestra la Figura 6.4 junto a su intervalo de predicción, el que esquematiza la incertidumbre asociada al ajuste (ver Anexo C).

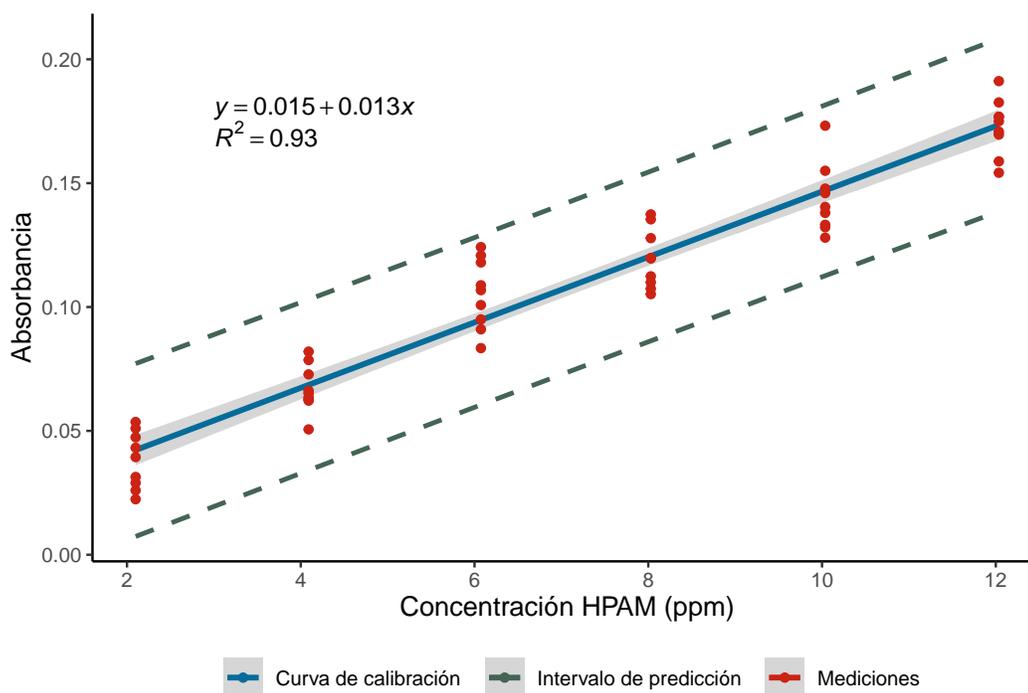


Figura 6.4: Curva de calibración concentración HPAM vs. absorbancia resultante del estudio de calibración.

6.2. Estudio del efecto individual de los interferentes

6.2.1. Concentración de interferente fija

En este apartado se presentan los resultados y discusiones más relevantes derivados de las mediciones de absorbancia de soluciones acuosas compuestas por concentraciones poliméricas variables y una concentración fija de algún compuesto interferente. El objetivo del estudio es determinar si la presencia de la especie interferente genera un cambio importante en la absorbancia de una solución con HPAM. De esta forma, en las Figuras 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 y 6.9 se muestran:

- Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia versus la concentración de polímero de soluciones con y sin presencia de la especie interferente en cuestión. Por tanto, además de las mediciones del estudio anterior, hay 6 valores por nivel de concentración correspondientes a mediciones de soluciones con contenido fijo de interferente, las que se prepararon en duplicados a partir de tres soluciones poliméricas concentradas independientes (replicados).
- Junto con las mediciones de absorbancia, en las figuras se grafica el pH promedio y desviación estándar por nivel de concentración de HPAM de las soluciones con contenido de especie interferente (6 muestras por nivel).
- Por último, también se presentan los modelos lineales utilizados para ajustar las mediciones experimentales de absorbancia. En ambos casos se utilizó la concentración de polímero como única variable explicativa.

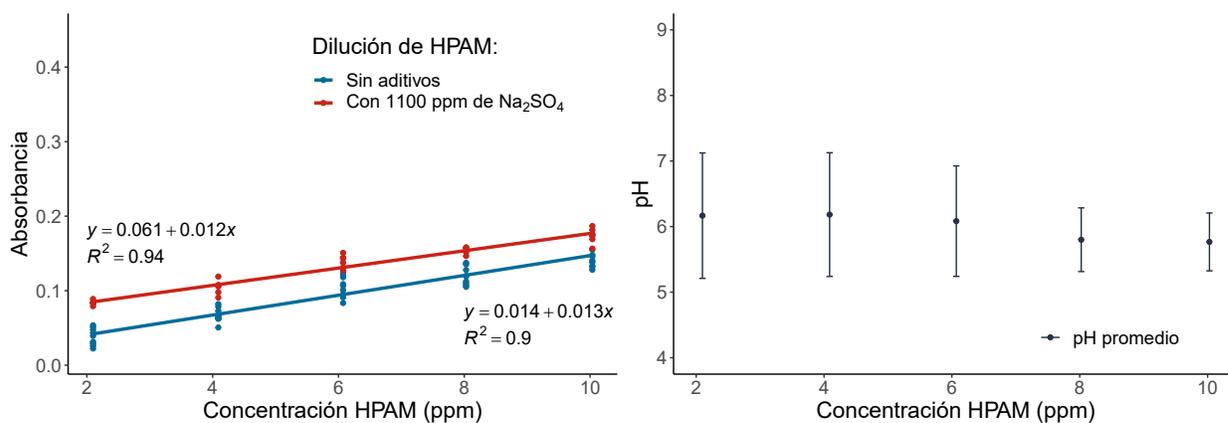


Figura 6.5: Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de Na₂SO₄ fijas (1100 ppm). R²: coeficiente de determinación.

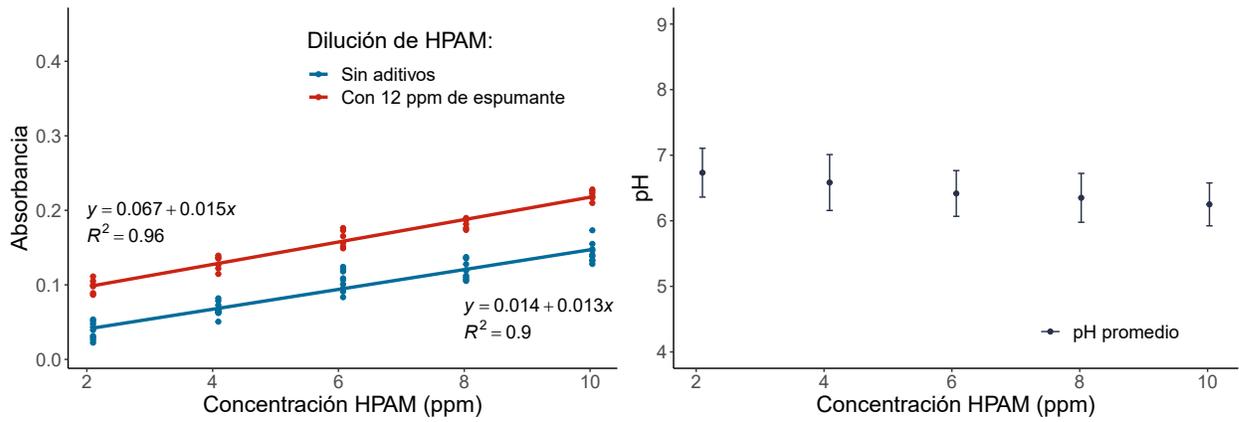


Figura 6.6: Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de espumante fijas (12 ppm). R^2 : coeficiente de determinación.

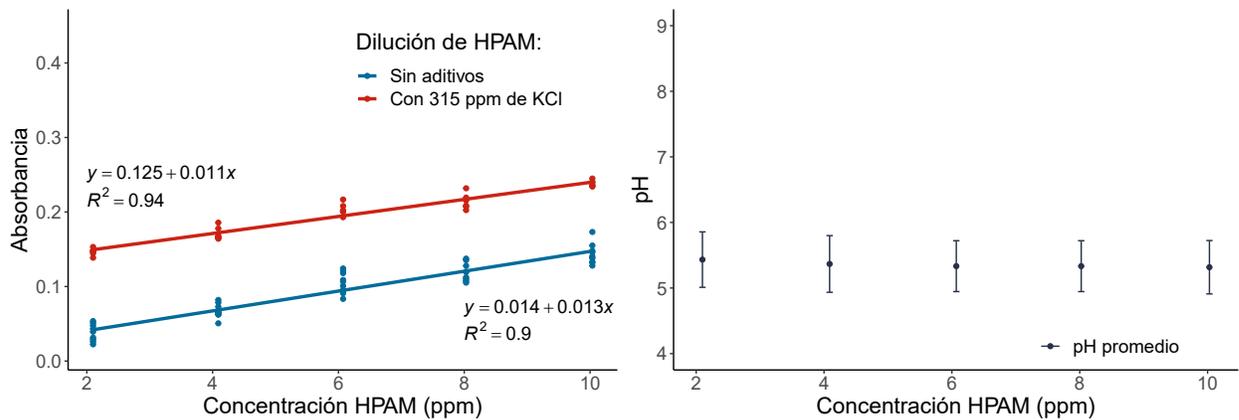


Figura 6.7: Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de KCl fijas (315 ppm). R^2 : coeficiente de determinación.

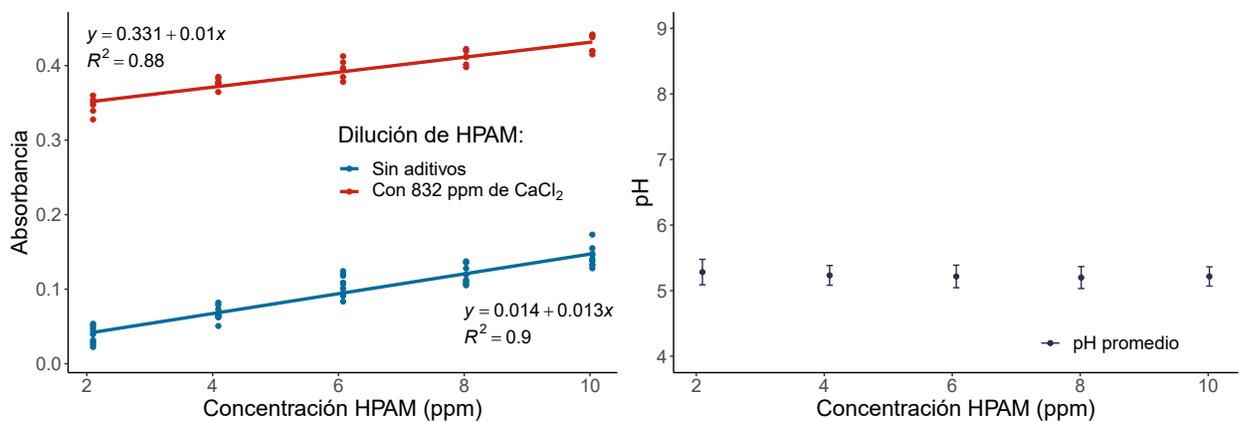


Figura 6.8: Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de CaCl_2 fijas (832 ppm). R^2 : coeficiente de determinación.

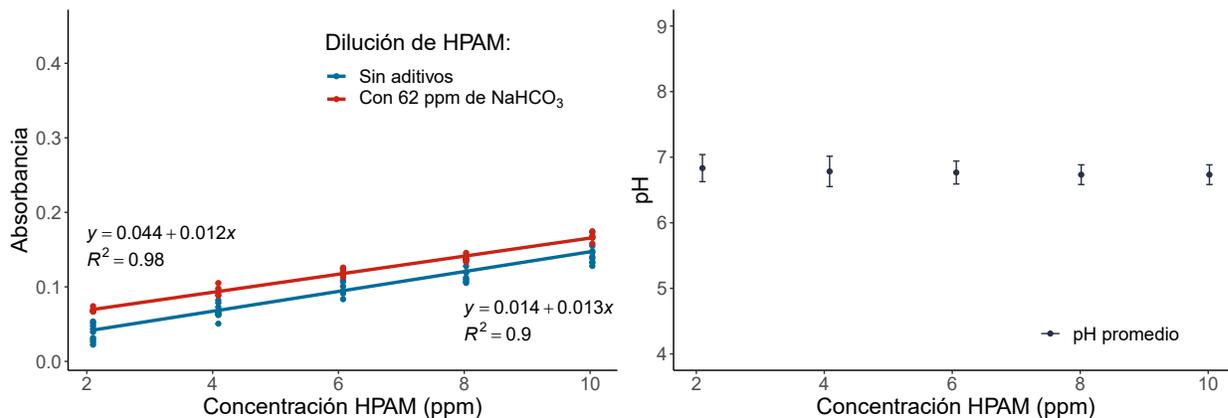


Figura 6.9: Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de NaHCO₃ fijas (62 ppm). R²: coeficiente de determinación.

En las gráficas de dispersión absorbancia versus concentración se distingue una relación directa entre la concentración de HPAM en la muestra y su absorbancia. Las mediciones y ajustes lineales de muestras con contenido de especie interferente están desplazadas positivamente respecto a los resultados del estudio de calibración. En cuanto a la dispersión de los datos, existe un solapamiento entre los extremos de distribuciones colindantes y no se observa una relación particular entre el grado de dispersión y la concentración de analito. A partir de estos resultados, y asumiendo que las condiciones ambientales no varían de forma importante y que los cambios en el medio se relacionan solo con el contenido de polímero e interferente, se concluye que los compuestos generan una interferencia de fondo que traslada la curva de respuesta. Estos resultados son respaldados por lo reportado en bibliografía, dado que las especies interferentes poseen transiciones electrónicas en longitudes de onda relativamente cercanas a la HPAM (ver Tabla 4.9) [110–115, 134].

En las gráficas de dispersión pH versus concentración de HPAM se observan diferencias en los intervalos de pH entre los que varían las muestras de cada tipo de solución, esto indica que algunos interferentes son capaces de modificar la acidez del medio. Por otra parte, también se sabe que el pH del agua destilada es cercano a 5,7, debido a que, al entrar en contacto con la atmósfera, el líquido absorbe dióxido de carbono y se produce una acidificación [135–137]. Considerando lo anterior, se distingue que:

- Las muestras con contenido de NaHCO₃ tienen un pH casi neutral que probablemente es consecuencia del equilibrio de carbonatos en el sistema [136].
- El pH de las muestras que contienen espumante también es cercano a 7, sin embargo, no se encontraron antecedentes que relacionaran la adición de bajas concentraciones de alcoholes con un aumento del pH, e incluso se ha reportado que puede ocurrir lo contrario [135]. Por tanto, esta variación puede ser explicada por la acción de otras especies que formen parte del aditivo (y se desconozcan) o por la presencia de impurezas en la solución que reaccionen con los componentes del sistema. Esto último tendría un gran impacto en la acidez, debido a que la capacidad *buffer* del agua destilada es baja [135].
- Los compuestos KCl, Na₂SO₄ y CaCl₂ son sales neutras, por lo que no deberían modificar la acidez del medio. Conociendo este antecedente, se identifica que las soluciones con contenido de KCl y Na₂SO₄ cumplen con el comportamiento esperado, no así las soluciones con CaCl₂,

en las que el pH del medio es más ácido. Una explicación de este comportamiento radica en que la adición de la sal cambie de forma importante la fuerza iónica del medio y con ello la actividad del hidrógeno, lo que resultaría en una disminución del pH. Sin embargo, no se ha reportado este fenómeno para el rango de concentraciones de estudio [138, 139]. Una segunda explicación radica en que el agua contenga especies contaminantes que reaccionen con la sal y generen un cambio en la acidez o sean los mismos contaminantes los que generen el cambio.

Por otra parte, en las gráficas se observan dos comportamientos comunes: (1) al aumentar la concentración de polímero, el pH de la dilución disminuye; y (2) las concentraciones de analito pequeñas tienen asociadas las desviaciones estándar más grandes. Ambos fenómenos pueden estar relacionados con el efecto de las condiciones ambientales y no necesariamente con las interacciones químicas entre los compuestos disueltos. Los intervalos de tiempo entre la preparación y medición de las muestras o el hecho de que las soluciones batch estén refrigeradas previo a la realización de los primeros experimentos, por lo que poseen un pH más alto (ver Anexo E.4), poseen un impacto en la variable. Aun así, la magnitud de la dispersión de los datos impide afirmar que la acidez de un mismo tipo de solución haya sufrido cambios reales en función de su concentración polimérica.

En cuanto al ajuste lineal de los datos, en primera instancia se implementaron diferentes modelos lineales para explicar su variabilidad. Estos modelos incluían como variables explicativas: la concentración de polímero, la concentración de compuesto interferente (la concentración varía de forma pequeña entre cada solución) y el pH de las diluciones, además de un factor de interacción entre la concentración del polímero y el pH. Tras comparar los resultados a través de la bondad de ajuste del modelo y de la significancia estadística de las variables, se dejó la concentración de polímero como única variable explicativa. Respecto a la bondad de ajuste de los modelos implementados, cuyas gráficas de diagnóstico se adjuntan en el Anexo E.1, se rescata que:

- Los modelos son capaces de capturar la variabilidad de la absorbancia, la media de los residuos es cercana a cero en todos los ajustes y la dispersión de los residuos es constante. No obstante, en las gráficas asociadas a las muestras con contenido de KCl y CaCl₂ existe una relación tenue entre los residuos y los valores ajustados. Este resultado sugiere la existencia de variables que afectan la respuesta y no se consideran en el análisis, aunque se destaca que las desviaciones son mínimas. En consecuencia, los supuestos de Gauss-Markov se cumplen y entonces los parámetros del modelo son insesgados y eficientes.
- A través del análisis visual de los gráficos *qq-plot* se deduce que los residuos de los ajustes lineales siguen una distribución normal en tres de los cinco tipos de soluciones, y por tanto los intervalos de confianza asociados a sus parámetros son fiables (calculados más adelante). Los casos en los que no se puede asegurar la fiabilidad de los intervalos son los ajustes lineales de las muestras con contenido de Na₂SO₄ o CaCl₂.

En el Anexo E.1 se adjunta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia y pH, junto al detalle de la concentración específica de interferente en cada muestra. También se presentan los resultados de los diferentes ajustes lineales implementados, las gráficas de diagnóstico de los modelos seleccionados y se detalla la justificación de su elección.

6.2.1.1. Diluciones sin contenido polimérico

Con el objetivo de generar un análisis completo, se midió la absorbancia y pH de soluciones acuosas de control sin contenido de HPAM pero con presencia de especies interferentes en concentraciones similares a las utilizadas en el estudio. En la Figura 6.10 se grafican los resultados, se

distingue que la dilución con contenido de cloruro de calcio es la que absorbe una mayor cantidad de luz, seguida por la de cloruro de potasio y la de espumante. Junto a lo anterior, se observa que el pH de las soluciones es similar al pH promedio de las soluciones con contenido de HPAM y presencia del mismo interferente, indicando la consistencia de los resultados.

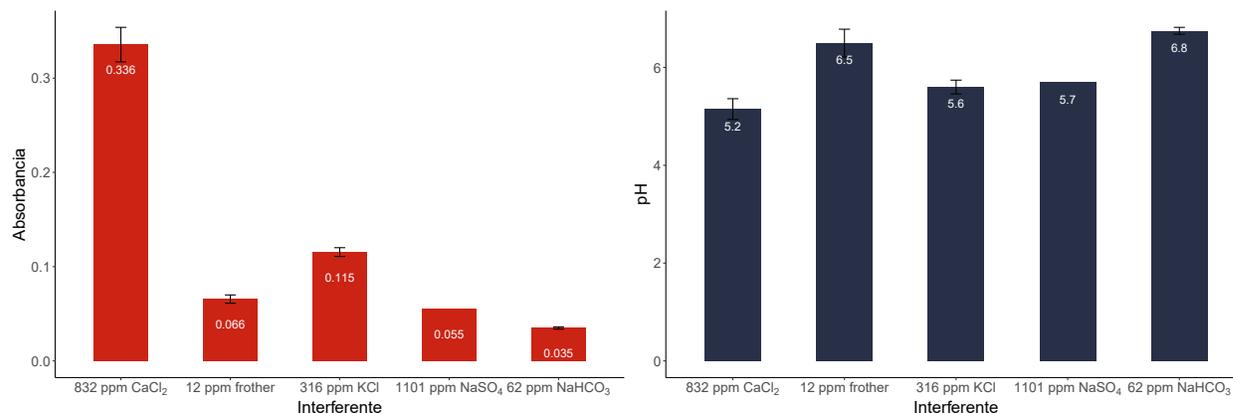


Figura 6.10: Absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con contenido de interferentes y sin presencia de HPAM. Valores promedios y desviaciones estándar se calcularon utilizando duplicados, en el caso del sulfato de sodio se consideró una única solución.

En cuanto a la magnitud de la interferencia, entre los factores que determinan su valor destacan: la banda de absorción del compuesto y su concentración. Por ejemplo, se identifica que los cloruros generan un mayor efecto que el sulfato de sodio, sin importar que la concentración molar de SO_4^{2-} en las muestras con sulfato es casi el doble que la del Cl^- en las muestras con KCl. Esto es producido porque el espectro de absorción del Cl^- alcanza un máximo en los 179 nm [112] y probablemente la magnitud de su absorbancia es importante a una longitud de onda de 200 nm. Aun así, como a priori se desconoce la banda de absorción del SO_4^{2-} , si bien es probable que la diferencia de absorbancia con el Cl^- se deba a las propiedades ópticas de las especies, no se deben descartar otros factores. A la vez, se observa que la intensidad de la absorbancia de soluciones con contenido de CaCl_2 es mayor que la de las soluciones con KCl, lo que probablemente es causado debido a que el contenido de Cl^- en las muestras con CaCl_2 es aproximadamente el doble que el de las muestras con KCl (si se asume que la disociación es completa).

6.2.1.2. Comparación de efectos

Los modelos lineales utilizados para capturar la variabilidad de los datos poseen la estructura de la ecuación 6.2, donde β_0 es el intercepto y β_1 es el efecto que el cambio en la concentración de HPAM genera sobre la absorbancia. Al utilizar el método MCO para calcular los parámetros resultan valores que están sujetos a una incertidumbre derivada de los errores en el desarrollo experimental, por ello, es conveniente calcular sus intervalos de confianza y así contar con una medida del error de estimación. En la tabla 6.6 se muestran los parámetros calculados para cada modelo de regresión junto a sus intervalos de confianza para un nivel de confianza del 99 %, es decir, el intervalo contiene al valor real del parámetro con una probabilidad de 0,99.

$$Abs = \beta_0 + \beta_1 C_{HPAM} \quad (6.2)$$

Tabla 6.6: Resumen resultados ajustes lineales (ecuación 6.2) de las mediciones de absorbancia de muestras con contenido fijo de interferente y concentraciones de HPAM entre 2 y 10 ppm. IC: intervalo de confianza.

Interferente	Parámetro	Valor	IC al 99 %
Sin aditivos	$\hat{\beta}_0$	0,015	[0,010, 0,019]
	$\hat{\beta}_1$	0,013	[0,013, 0,014]
Na ₂ SO ₄	$\hat{\beta}_0$	0,061	[0,050, 0,071]
	$\hat{\beta}_1$	0,012	[0,010, 0,013]
Espumante	$\hat{\beta}_0$	0,067	[0,053, 0,082]
	$\hat{\beta}_1$	0,015	[0,013, 0,017]
KCl	$\hat{\beta}_0$	0,125	[0,115, 0,136]
	$\hat{\beta}_1$	0,011	[0,010, 0,013]
CaCl ₂	$\hat{\beta}_0$	0,331	[0,318, 0,344]
	$\hat{\beta}_1$	0,010	[0,008, 0,012]
NaHCO ₃	$\hat{\beta}_0$	0,044	[0,038, 0,050]
	$\hat{\beta}_1$	0,012	[0,011, 0,013]

Se observa que los intercepto de los ajustes y las absorbancias de diluciones sin contenido polimérico (Figura 6.10) son diferentes, sin embargo, sus medidas de error (intervalo de confianza y desviación estándar) se intersecan, salvo en los resultados asociados a soluciones con NaHCO₃. Sumado a lo anterior, se distingue un cambio la sensibilidad de la respuesta ($\hat{\beta}_1$), fenómeno que puede tener dos causas: errores experimentales en la ejecución del procedimiento o que los interferentes sean capaces de modificar el efecto del polímero sobre la absorbancia. En particular, los resultados se pueden dividir según si aumentan o reducen la sensibilidad de la respuesta:

- La adición de espumante produce un aumento en la sensibilidad de la respuesta, la que puede estar relacionada con la composición química del reactivo. Como el espumante está conformado por una mezcla de alcoholes, es capaz de incrementar la polaridad del solvente y modificar el efecto solvente sobre el polímero. En concreto, el aumento de la polaridad genera que la absorbancia máxima asociada a una longitud de onda de ~ 190 nm se desplace de forma positiva, mientras que la correspondiente a la longitud de onda ~ 220 nm se desplace hacia longitudes menores, trasladando el máximo hacia una región coincidente con la medida (200 nm). Este fenómeno genera un aumento en la sensibilidad [101]. No obstante, la concentración del compuesto es baja (12 ppm), por lo que el efecto solvente puede resultar insignificante.
- La adición de sales produce una disminución en la sensibilidad de la respuesta, la que puede tener su origen en el cambio de la fuerza iónica del medio (\sim Concentración de sales). Como la adición de sales genera una compactación del polímero y limita las interacciones que posee con el solvente, es probable que las interacciones entre la cadena y el agua disminuyan y con ello se reduzca el efecto solvente [107, 140]. Por último, las interacciones entre los cationes y la cadena polimérica, por ejemplo a través de la formación de complejos con el Ca²⁺, podrían inducir cambios que también aporten a la modificación de la sensibilidad.

Con lo anterior en cuenta, resta evaluar si los cambios en la pendiente de la curva producto de

la presencia de interferentes son estadísticamente significativos. Si bien los estimadores asociados al efecto del polímero sobre la absorbancia son diferentes al derivado en el estudio de calibración (Tabla 6.6), los intervalos de confianza que tienen asociados se solapan entre sí. En consecuencia, no se debe descartar que el efecto del polímero sobre la absorbancia sea el mismo independiente de si la muestra contiene o no contiene una concentración fija de compuesto interferente. Un caso anómalo es el del ajuste de muestras con contenido de CaCl_2 , debido a que su intervalo de confianza no se solapa con el obtenido en el estudio de calibración. Sin embargo, los residuos derivados de su ajuste lineal no poseen un comportamiento normal, por lo que su intervalo de confianza no es fiable.

Por último, se implementaron pruebas t de contraste de medias del mismo tipo que las utilizadas en el estudio de calibración con el objetivo de comprobar si la adición de especies interferentes genera un desplazamiento estadísticamente significativo de la absorbancia de la solución. En este caso, las mediciones obtenidas en el estudio de calibración y en el de efectos fijos se agruparon por nivel de concentración y se compararon entre sí. La prueba se aplicó de forma independiente sobre pares de grupos de soluciones con el mismo contenido de HPAM, pero donde uno de los grupos además contenía alguno de los compuestos interferentes estudiados. Los p-valores obtenidos se presentan en la Tabla 6.7, a partir de la que se concluye que, para un nivel de significancia del 5 %, la presencia de interferente produce un efecto significativo en todos los casos.

Tabla 6.7: p-valores de pruebas t de dos colas entre pares de grupos de soluciones con el mismo contenido de HPAM pero donde una además contiene la presencia de un interferente. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: ‘***’. #: distribuciones no tienen la misma varianza.

Interferente	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	p-valor prueba t				
SO_4	6,2e-07***#	1,4e-05***	7,3e-05***	7,9e-06***	3,6e-04***
Espumante	9,2e-08***	1,2e-07***	1,7e-06***	8,4e-09***	6,2e-09***
KCl	1,9e-11***	7,7e-11***	3,2e-10***	2,1e-09***	3,6e-09***
CaCl_2	3,1e-14***	<2e-16***	4,1e-14***	7,2e-16***	4e-14***
NaHCO_3	2,3e-05***	1,4e-05***	1,6e-02*	9,7e-04***	9,5e-04***

En resumen, se identificó que las especies encontradas de forma común en el sistema de estudio influyen en los resultados del método de espectroscopía UV-visible, ya que modifican la sensibilidad de la absorbancia ante un cambio en la concentración de polímero y generan un aumento en la absorbancia base de la muestra. Sin embargo, aunque los cambios en la sensibilidad del método pueden tener un origen en la fenomenología del sistema, con la información disponible no es posible respaldar que los cambios sean significativos. Aun así, el hecho de que la curva de respuesta se desplace al adicionar un compuesto interferente deriva en que la medición del polímero residual pueda resultar imprecisa y sugiere que la especificidad de la técnica analítica es baja.

6.2.2. Concentración de interferente variable

En este apartado se presentan los resultados y discusiones más relevantes derivados de las mediciones de absorbancia de soluciones acuosas compuestas por una concentración de polímero fija

junto a concentraciones variables de un compuesto interferente particular. El objetivo del estudio es determinar si la variación del contenido de especie interferente genera un cambio en la absorbancia de una solución. De esta forma, en las Figuras 6.11, 6.12, 6.13, 6.14 y 6.15 se muestran:

- Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia versus la concentración de especie interferente de soluciones con concentraciones de HPAM fijas. En cada gráfica se muestran dos valores de absorbancia por nivel de concentración que corresponden a soluciones preparadas a partir de dos soluciones poliméricas concentradas independientes.
- Junto con las mediciones de absorbancia, en las figuras se grafica el pH promedio y desviación estándar por nivel de concentración de especie interferente de las soluciones preparadas en este estudio (2 muestras por nivel).
- Por último, se presentan los modelos lineales utilizados para ajustar las mediciones experimentales de absorbancia. En estos se consideró la concentración de especie interferente como única variable explicativa.

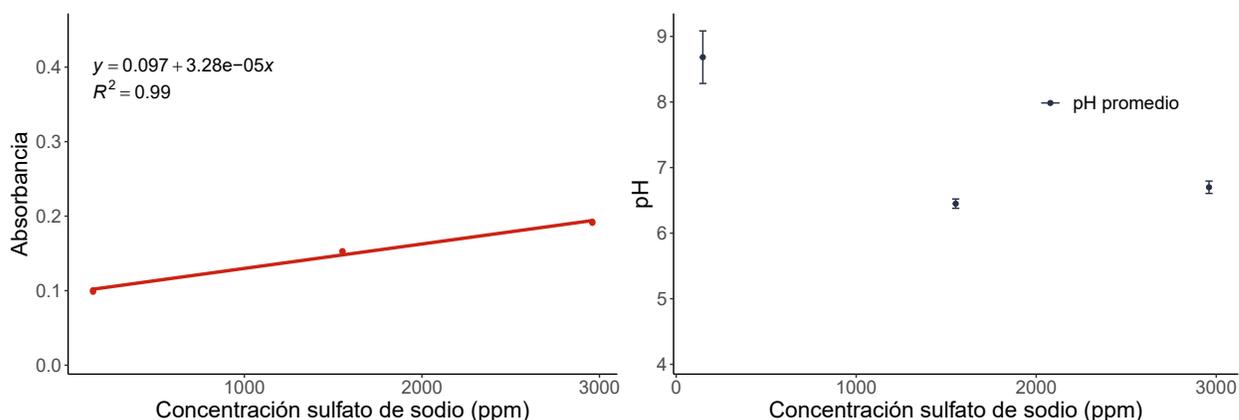


Figura 6.11: Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y Na_2SO_4 variables. R^2 : coeficiente de determinación.

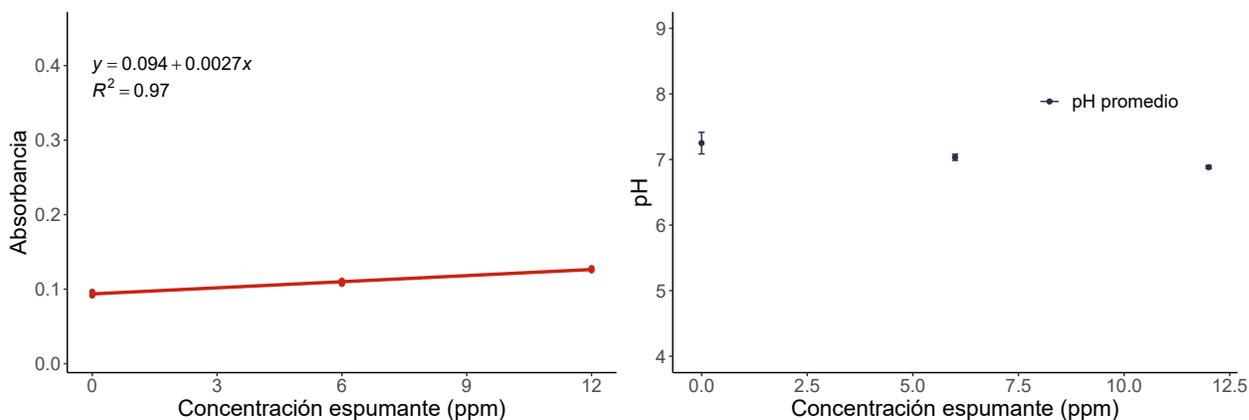


Figura 6.12: Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y espumante variables. R^2 : coeficiente de determinación.

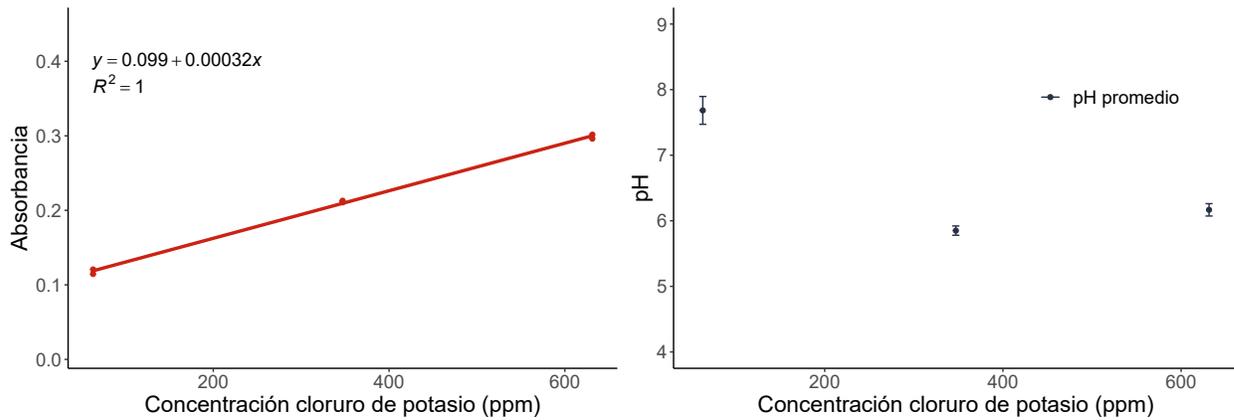


Figura 6.13: Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y KCl variables. R^2 : coeficiente de determinación.

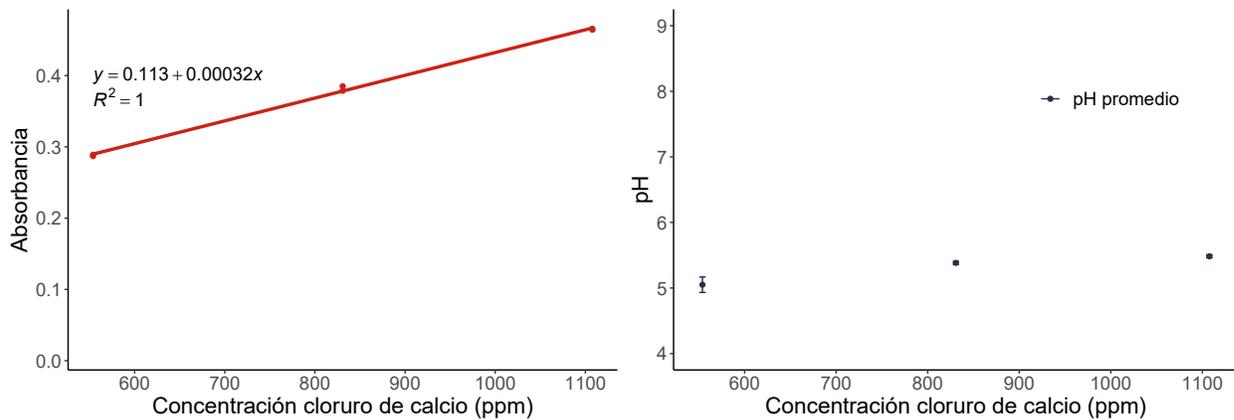


Figura 6.14: Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y CaCl_2 variables. R^2 : coeficiente de determinación.

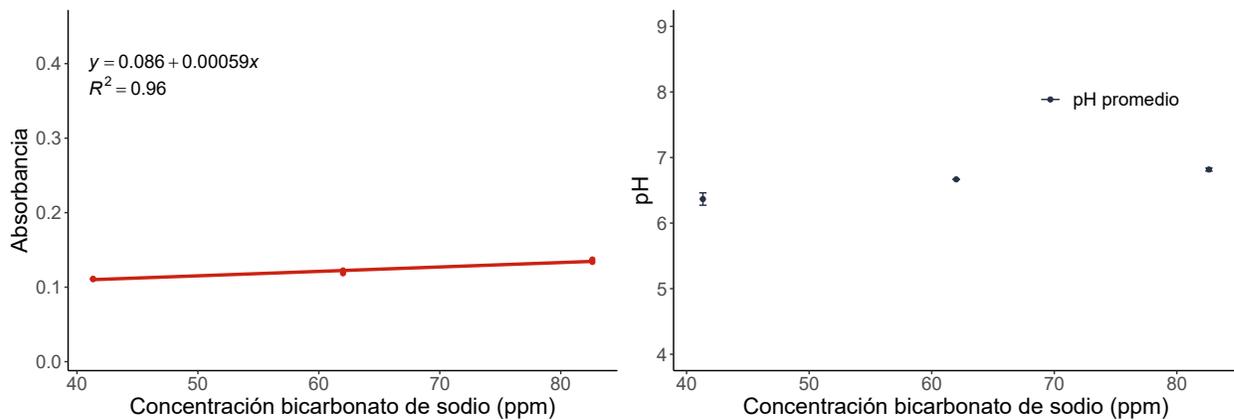


Figura 6.15: Gráficas de dispersión de las mediciones de absorbancia, a la izquierda, y pH, a la derecha, de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y NaHCO_3 variables. R^2 : coeficiente de determinación.

En las gráficas de dispersión absorbancia versus concentración de especie interferente se distingue una relación directa entre ambas variables acompañada por una baja dispersión de los datos. En todos los modelos el efecto de la concentración de interferente sobre la absorbancia es al menos cinco veces menor al efecto del polímero estimado en los experimentos previos. Este comportamiento probablemente se relaciona con las propiedades ópticas de los compuestos y la longitud de onda utilizada en la medición. Al revisar la Tabla 4.9 es visible que ninguno de los interferentes sobre los que se tiene información, salvo los alcoholes, poseen absorbancias máximas en longitudes de onda muy próximas a la medida, por lo que la sensibilidad de la respuesta ante un cambio en su concentración se espera que sea menor. No obstante, este comportamiento sólo es válido en la región y bajo las condiciones de estudio por lo que podría variar ante sus modificaciones. Es importante mencionar que los intervalos de concentraciones evaluados para cada interferente son distintos, cambiando con ello el rango de valores del eje de las abscisas, por lo que no es posible comparar de forma visual las pendientes de los ajustes (su valor numérico si es comparable).

En cuanto al ajuste lineal de los datos, en primera instancia se implementaron diferentes modelos lineales para explicar su variabilidad. Estos modelos incluían como variables explicativas: la concentración de compuesto interferente y el pH, además de un factor de interacción entre las ambas variables. Tras comparar los resultados a través de la bondad de ajuste del modelo y de la significancia estadística de las variables, se dejó la concentración de interferente como única variable explicativa.

Ligado con lo anterior, se debe notar que en el análisis de los datos se consideró que la relación entre las variables sigue la ley de Beer-Lambert, sin embargo, el cumplimiento de esta ley no se extiende necesariamente a todas las longitudes de onda en que las que un reactivo absorbe la luz incidente. Teniendo esto en cuenta, para verificar que los modelos son capaces de capturar la variabilidad de los datos se debe evaluar el coeficiente de determinación de la regresión (R^2), como el parámetro es mayor a 0,9 en todos los modelos, se confirma que son útiles para describir el fenómeno dentro de la región estudiada. Por otra parte, no resulta útil analizar las gráficas de diagnóstico de los ajustes, adjuntadas en el Anexo E.2, ya que el número de datos que conforman el espacio muestral no es suficiente para concluir de forma sólida sobre el cumplimiento de los supuestos de Gauss-Markov ni sobre los intervalos de confianza. Aun así, los parámetros estimados son estadísticamente significativos en todos los casos, por lo que la variación de la concentración de los compuestos interferentes modifica de forma efectiva la absorbancia de la muestra.

En las gráficas de dispersión pH versus concentración de interferente se observan tres comportamientos distintos: en las diluciones con contenido de Na_2SO_4 y KCl el pH de las muestras primero disminuye y luego aumenta; en muestras con espumante, a medida que la concentración del compuesto aumenta, el pH de la muestra disminuye; y en cambio, en las diluciones con contenido de CaCl_2 y NaHCO_3 el pH crece junto con la concentración. También se distingue que la dispersión de las mediciones es mayor a bajas concentraciones, fenómeno que, como ya se mencionó, posiblemente es producido por factores externos como cambios en la temperatura de las muestras, el tiempo de reposo entre el término de la preparación y medición de acidez y la presencia de contaminantes. Cabe mencionar que en los casos en que se esperaría que el pH cambie en función de la concentración de interferente, como en las soluciones que contienen disuelto el reactivo NaHCO_3 , se produce un cambio efectivo.

Otro punto importante respecto a la acidez de la solución radica en que no posee un efecto sig-

nificativo en los modelos lineales donde se incluye como variable explicativa, con excepción del ajuste de los datos experimentales de muestras con contenido de Na_2SO_4 (ver Anexo E.2). Mientras que a la vez se distingue que posee una dependencia lineal fuerte con la concentración de reactivo, tal como lo indican los coeficientes de correlación de la Tabla 6.8 (un valor 1 implica dependencia lineal perfecta). Esto sugiere que el cambio en la acidez del medio no afecta directamente la absorbancia de la muestra, y es la concentración de reactivo la que incide tanto en la absorbancia como en el pH de las soluciones (si ese fuera el caso).

En el Anexo E.2 se adjunta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia y pH. También se presentan los resultados de los diferentes ajustes lineales implementados, las gráficas de diagnóstico de los modelos seleccionados y se detalla la justificación de su elección.

Tabla 6.8: Coeficiente de correlación lineal entre el pH y la concentración de interferente de las soluciones utilizadas en el estudio del efecto variación contenido interferente.

Especie disuelta	Na_2SO_4	Espumante	KCl	CaCl_2	NaHCO_3
Coef. correlación	-0,8	-0,9	-0,77	0,92	0,96

6.2.2.1. Comparación de efectos

Los datos experimentales se ajustaron a un modelo lineal con la estructura de la ecuación 6.3, donde β_1 es el efecto que el cambio en la concentración de especie interferente genera sobre la absorbancia de la muestra. En la Tabla 6.9 se listan los parámetros de los modelos lineales utilizados para capturar la variabilidad de los datos de las distintas soluciones, junto a sus intervalos de confianza para un nivel de significancia del 99%. La concentración de espumante es la variable que posee mayor efecto sobre la absorbancia de las diluciones y, por el contrario, la concentración de bicarbonato de sodio es la variable con menor efecto. Es importante señalar que los resultados obtenidos son válidos únicamente en el rango de concentraciones estudiados, por lo que no es posible comparar de forma directa los efectos entre sí.

$$Abs = \beta_0 + \beta_1 C_{interferente} \quad (6.3)$$

El segundo elemento que se debe tener en consideración son los intervalos de concentración entre los que varían las especies interferentes. Si bien la variación de una unidad de concentración del espumante (material orgánico) genera un efecto importante sobre la absorbancia de una muestra, el rango de concentraciones evaluados es pequeño, por lo que su efecto total no produce un gran impacto en la respuesta de la técnica, en comparación a otras especies. En cambio, algunos compuestos cuyos efectos sobre la absorbancia por unidad de concentración son bajos, como es el caso de las sales, se encuentran en altas concentraciones y son dependientes de las propiedades del mineral procesado. Esto deriva en una alta variabilidad y también conduce a que sus efectos globales sobre la absorbancia se vuelvan comparables con los del floculante polimérico, lo que dificultaría su identificación.

En base a los resultados obtenidos se descarta que la técnica de detección sea selectiva, dado que los componentes disueltos junto al analito también son capaces de modificar la absorbancia de la muestra. Sin embargo, salvo por el caso del espumante, la sensibilidad de la respuesta ante la

variación de la concentración de algún compuesto interferente es mínima en comparación al efecto de la HPAM, al menos en la región de estudio. Por tanto, en un escenario en que los interferentes varíen en un rango acotado y solo exista una variación importante de la concentración de polímero, el procedimiento entregaría resultados con una exactitud y precisión aceptables. Además, pretratamientos de purificación y posterior dilución disminuirían el ruido generado por la presencia de interferentes, debido a que su concentración disminuiría y con ello también su efecto.

Tabla 6.9: Resumen resultados ajustes lineales de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y concentraciones de interferentes variables (ecuación 6.3). IC: intervalo de confianza

Interferente	Parámetro	Valor	IC al 99 %
Na ₂ SO ₄	$\hat{\beta}_0$	9,71e-02	[8,37e-02, 1,10e-01]
	$\hat{\beta}_1$	3,28e-05	[2,59e-05, 3,97e-05]
Espumante	$\hat{\beta}_0$	9,36e-02	[8,56e-02, 1,02e-01]
	$\hat{\beta}_1$	2,73e-03	[1,69e-03, 3,76e-03]
KCl	$\hat{\beta}_0$	9,87e-02	[9,67e-02, 1,01e-01]
	$\hat{\beta}_1$	3,19e-04	[3,14e-04, 3,24e-04]
CaCl ₂	$\hat{\beta}_0$	1,13e-01	[8,45e-02, 1,41e-01]
	$\hat{\beta}_1$	3,20e-04	[2,87e-04, 3,52e-04]
NaHCO ₃	$\hat{\beta}_0$	8,56e-02	[6,82e-02, 1,03e-01]
	$\hat{\beta}_1$	5,93e-04	[3,24e-04, 8,63e-04]

6.3. Estudio del efecto conjunto de los interferentes

6.3.1. Análisis exploratorio de datos

A continuación, se describe el comportamiento de los datos experimentales y las condiciones en que se desarrollaron los ensayos. En la Tabla 6.10 se caracterizan las distribuciones de las mediciones de absorbancia y de las variables de control. Se distingue que los valores de la absorbancia no cambian su orden de magnitud y la diferencia entre su valor mínimo y máximo es 0,32 unidades. Al analizar de forma independiente el comportamiento de cada variable de control, se identifica que sus concentraciones se mantienen en el nivel medio en al menos un 50% de los ensayos. Este último comportamiento es consecuencia directa del diseño experimental implementado.

En la figura 6.16 se grafican las medidas de pH y temperatura de las 46 muestras de agua sintética preparadas. Se aprecia que el pH varía entre 5,9 y 6,8, y se distinguen tendencias de crecimiento y decrecimiento a lo largo del eje de las abscisas, las que probablemente se relacionan con el orden en que se desarrollaron los ensayos y el tipo y concentraciones de los aditivos en cada muestra. En cuanto a la temperatura, los datos parecen variar de forma aleatoria entre los 22,6°C y 24,2°C, lo que tiene sentido debido a que la temperatura ambiental en las dependencias en que se desarrolló el trabajo no varía de forma importante a lo largo del día.

Tabla 6.10: Estadística descriptiva absorbancia y variables de control ensayos experimentales con distintos niveles de HPAM e interferentes. Abs: absorbancia, esp: espumante. C: concentración, en ppm.

Estadístico	Variable					
	Abs.	C_{HPAM}	C_{esp}	$C_{Na_2SO_4}$	C_{CaCl_2}	C_{NaHCO_3}
Mínimo	0,394	0	0	148	734	41,3
1er cuartil	0,510	6	6	1553	1100	62,0
Mediana	0,560	6	6	1553	1100	62,0
Promedio	0,560	6	6	1553	1100	62,0
3er cuartil	0,618	6	6	1553	1100	62,0
Máximo	0,710	12	12	2957	1467	82,6

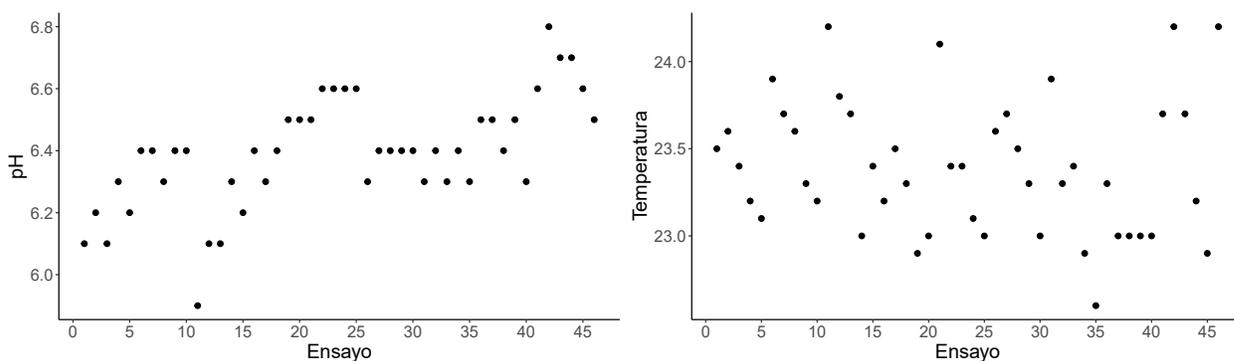


Figura 6.16: Gráficas de dispersión de las mediciones del pH, a la izquierda, y la temperatura, a la derecha, de las muestras de agua sintética preparadas para el estudio del efecto conjunto.

6.3.2. Implementación del ajuste lineal

Las observaciones experimentales se ajustaron a modelos lineales de primer orden con y sin interacciones entre variables. Se consideraron solo este tipo de modelos ya que se asume que cada uno de los compuestos disueltos se rige por la ley de Beer-Lambert, por lo que su concentración individual se relaciona de forma proporcional con la absorbancia de la muestra. Los factores de interacción se agregaron dado que es de interés conocer si los interferentes modifican el efecto del polímero sobre la absorbancia de una muestra, es decir, cambian la sensibilidad de la respuesta. De esta forma, si una variable conformada por la multiplicación entre la concentración de HPAM y la de algún otro interferente particular tiene un efecto significativamente distinto de cero, implicaría que la concentración de interferente modifica el comportamiento del polímero. Es importante notar que las muestras preparadas y analizadas en este estudio tienen distintas concentraciones de cada compuesto, lo que no ocurría en los estudios previos.

Los modelos resultantes al ajustar los datos mediante el método MCO se adjuntan en el Anexo E.3. Sus principales características son:

- Ningún término de interacción resultó significativo, por tanto, no hay suficiente evidencia estadística para respaldar que la presencia de una especie interferente modifique el efecto que

tiene el polímero sobre la absorbancia de la solución.

- Si bien las magnitudes de los efectos no cambian de forma notoria entre modelos, al fijar un nivel de significancia igual a 5 %, solo las concentraciones de HPAM, sulfato de sodio y cloruro de calcio poseen un efecto significativo sobre la absorbancia.
- Aunque los modelos explican gran parte de la variabilidad de los datos (coeficientes de determinación sobre 0,95), el modelo formado por la combinación aditiva de las tres variables antes mencionadas es el que presenta un coeficiente de determinación ajustado más cercano al coeficiente de determinación y , en consecuencia, es el modelo más efectivo para explicar la variable dependiente.

En base a los resultados, se seleccionó el modelo de la ecuación 6.4 como el representativo del fenómeno, donde los tres compuestos con efectos significativamente distintos de cero se relacionan de forma proporcional con la absorbancia de la muestra. Si se acota el análisis a las condiciones de estudio, se observa la respuesta es más sensible a la variación de la concentración de HPAM, cuyo cambio en 1 ppm genera un aumento en la absorbancia al menos 50 veces mayor que el generado al variar la concentración de los otros compuestos. En cuanto al intercepto, su valor probablemente se relaciona con la absorbancia del KCl, cuya concentración se mantuvo fija en todos los experimentos, y la de los demás compuestos con concentraciones mínimas distintas de cero.

$$Abs = 0,214 + 1,18 \cdot 10^{-2} C_{HPAM} + 1,59 \cdot 10^{-5} C_{Na_2SO_4} + 2,28 \cdot 10^{-4} C_{CaCl_2} \quad (6.4)$$

En la Figura 6.17 se muestra el esquema de la superficie de respuesta para una concentración de HPAM igual a 6 ppm fija y concentraciones variables de los otros dos compuestos. Como el modelo no contiene términos cuadráticos ni de órdenes superiores, la superficie formada corresponde a un plano. Cabe destacar que los resultados obtenidos son válidos únicamente en el rango de concentraciones estudiado.

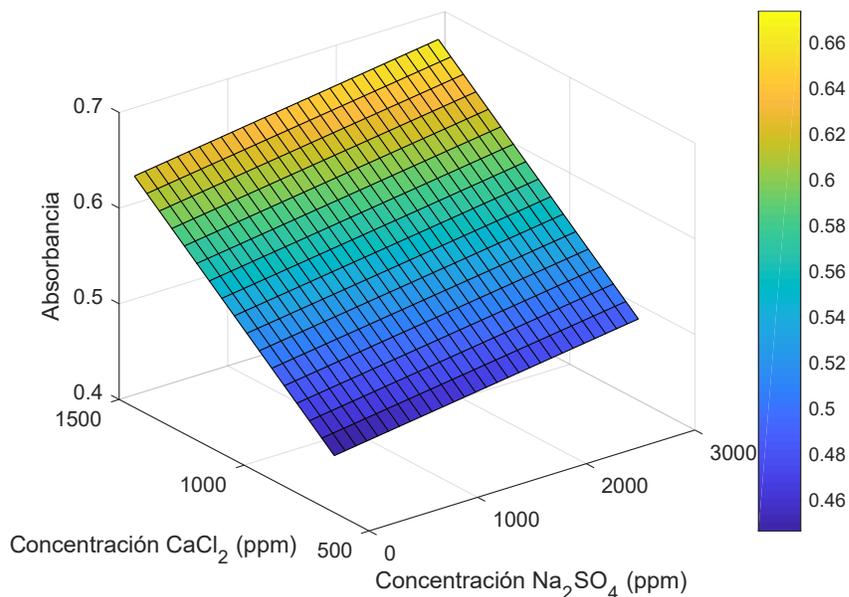


Figura 6.17: Superficie de respuesta ajuste lineal implementado en el estudio de interferencias conjuntas. Concentración de HPAM fija igual a 6 ppm.

Los niveles de concentración utilizados para preparar las muestras de agua sintética se presentan en la tabla 5.7, ubicada en el capítulo dedicado a la metodología experimental. El detalle del

diseño experimental implementado y en base al que se prepararon las 46 muestras utilizadas en los ensayos se adjunta en el Anexo D.

Al igual que en los resultados anteriores, los parámetros del modelo calculados mediante el método MCO están sujetos a incertidumbre producto de los errores experimentales en el desarrollo de la metodología y se vuelve conveniente determinar sus intervalos de confianza. En la tabla 6.11 se muestra el valor de los estimadores junto a los intervalos de confianza para un nivel de confianza del 99 %. Tanto el valor del efecto de la HPAM como su incertidumbre son consistentes con resultados de los apartados anteriores, no así el de los compuestos interferentes, cuyos efectos poseen el mismo orden de magnitud que en los estudios previos pero sus valores no son los mismos ni sus intervalos de confianza se intersecan.

Tabla 6.11: Magnitud, errores estándar e intervalos de confianza de los efectos de la HPAM e interferentes en la absorbancia de la dilución. IC: intervalo de confianza.

Variable	Parámetro	Valor	IC al 99 %
Intercepto	$\hat{\beta}_0$	2,14e-01	[1,80e-01, 2,47e-01]
Polímero	$\hat{\beta}_1$	1,18e-02	[1,02e-02, 1,34e-02]
Na ₂ SO ₄	$\hat{\beta}_2$	1,59e-05	[8,87e-06, 2,29e-05]
CaCl ₂	$\hat{\beta}_3$	2,28e-04	[2,01e-04, 2,55e-04]

En base a los resultados de los experimentos previos se esperaría que las demás variables también generaran cambios significativos en la absorbancia de la muestra. En particular, en los apartados anteriores se observó que la concentración de espumante posee un efecto importante sobre la absorbancia y es capaz de influir en el efecto que posee el polímero, comportamiento que no es reflejado por los resultados de este último estudio. Entre las causas que pudieron dar origen a estas discrepancias se encuentran:

- El aumento en la fuerza iónica del medio producto de la adición de sales podría limitar las interacciones entre el polímero y el espumante. La presencia de sales genera que el polímero adquiera una forma más compacta y limita su interacción con el solvente, el que también es afectado por la acción de las sales, generando que los puntos de contacto entre ambos se reduzcan [141]. Como resultado, el efecto del espumante sobre el polímero se reduciría y con ello también la absorbancia de la muestra.
- El contenido salino varía en un intervalo de concentraciones mucho más grande que el del espumante, por lo que la magnitud de su efecto “total” podría no ser comparable con la de los otros aditivos y como consecuencia ocurriría un apantallamiento.
- Es probable que la precisión de los equipos e implementos utilizados en la preparación de las soluciones batch limiten la repetibilidad del procedimiento. En consecuencia, se produciría una pequeña variación en la concentración de las soluciones batch preparadas en las diferentes jornadas de trabajo. Este hecho conduce a la generación de errores experimentales grandes que pueden derivar en que el efecto del espumante se vuelva no significativo.

Los dos últimos puntos de la discusión en torno a la significancia del espumante se extienden al bicarbonato de sodio, debido a que, como el efecto de esta variable sobre la absorbancia es pequeño, su significancia está propensa a ser apantallada por los efectos de los demás interferentes o

influenciada por los errores experimentales cometidos.

Por otra parte, las diferencias entre los parámetros del modelo de superficie de respuesta (ecuación 6.4) y los obtenidos en los apartados anteriores (Tablas 6.6 y 6.9) también se explicarían por los errores experimentales cometidos a lo largo del desarrollo experimental. Así, por ejemplo, destaca que el efecto asociado a la concentración de polímero es consistente con los resultados previos y su intervalo de confianza incluye al valor determinado en el estudio de calibración, lo que brinda validez a la técnica de superficie de respuesta como herramienta descriptiva. No obstante, se debe considerar la posibilidad de que la adición simultánea de los aditivos complejice la dinámica del sistema, modificando el comportamiento de las especies y los efectos que poseen sobre la absorbancia.

Los otros factores ausentes en el modelo empírico son las variables de interacción entre la concentración de polímero y la de algún interferente. Frente a este resultado se pueden sostener dos planteamientos: (1) el efecto de las variables de interacción es pequeño en comparación al error experimental y por ello su efecto se vuelve no significativo; o (2) efectivamente la presencia de los compuestos interferentes no genera una modificación en el efecto del polímero sobre la absorbancia. Ambos planteamientos conducen a una misma idea: dentro de la región de estudio, el impacto que genera la presencia de interferentes sobre el efecto del polímero en la respuesta es pequeño en comparación a los demás. Estos resultados también son coherentes con los obtenidos en los análisis previos, en los que la incertidumbre ligada al proceso de ajuste impide afirmar que los cambios en la sensibilidad de la respuesta sean significativos.

6.3.3. Diagnóstico del ajuste

Por último, se realizó un diagnóstico del ajuste lineal con el apoyo de las gráficas de la Figura 6.18, en las que se utilizan como variables las observaciones experimentales, los valores ajustados y los residuos de la regresión (revisar Apartado 4.4.2.1 y Anexo C). Respecto a ellas, es posible mencionar que:

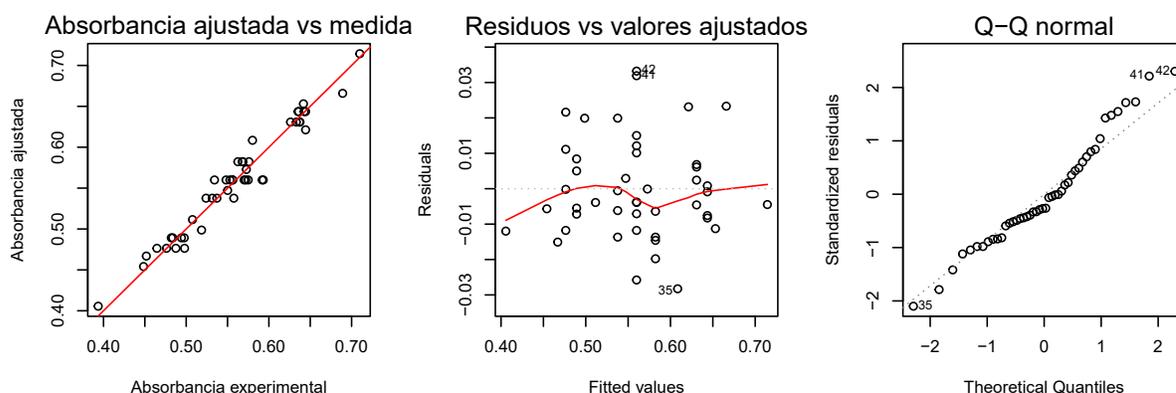


Figura 6.18: Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con contenido de HPAM e interferentes variables. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.

- En la figura de la izquierda se muestra el gráfico de dispersión entre los valores de absorbancia

ajustados y experimentales. Los puntos se concentran uniformemente y con baja dispersión sobre de la curva roja, que representa una relación 1:1 entre las variables. Esta tendencia permite concluir que el ajuste es capaz de capturar correctamente la variabilidad de la absorbancia.

- Al centro se grafican los valores de absorbancia ajustados versus los residuos de la regresión. El promedio de los residuos es cercano a cero (curva roja), la dispersión de los puntos es constante y aparentemente no existe una relación entre las variables. Tomando en cuenta lo anterior, se concluye que se cumple los supuestos de media del error cero y homocedasticidad, además, al no existir relación entre las variables, se concluye que no hay sesgos por variables omitidas.
- En la figura de la derecha se grafica la distribución de los residuos versus la de una distribución normal, como la mayoría de los puntos se posicionan sobre la línea punteada y las desviaciones tienen una magnitud pequeña, en primera instancia se concluye que los residuos se comportan de forma normal. En consecuencia, los intervalos de confianza determinados son fiables.

También en las gráficas se observa la presencia de tres valores atípicos que podrían estar afectando los resultados, sin embargo, estos no parecen ser factores de distorsión relevantes debido a que, como se observa en la primera gráfica de dispersión, siguen la misma tendencia de los demás puntos.

En cuanto a la bondad del ajuste, las gráficas de diagnóstico y el coeficiente de determinación ($R^2 = 0,96$) sugieren que la regresión cumple con los supuestos de Gauss-Markov y por tanto el modelo empírico es capaz de capturar la variabilidad de los datos. En este escenario, también se vuelve importante destacar que tomar como supuesto que la relación entre la concentración de cada compuesto y la absorbancia se rige por la ley de Beer-Lambert parece ser una decisión acertada, al menos como una primera aproximación al fenómeno. No obstante, cabe mencionar que el modelo no representa la fenomenología del sistema, debido a que no contiene términos deducidos a partir del conocimiento profundo de su dinámica, y en consecuencia los parámetros calculados podrían carecer de sentido físico. De esta forma, no es posible concluir que los resultados obtenidos sean representativos de la realidad, pero si son útiles como un acercamiento cuantitativo práctico a la influencia de las variables sobre la respuesta.

Estos resultados son importantes, dado que demuestran que, si bien no es selectiva, la técnica puede ser específica en escenarios de trabajo donde la concentración de las especies interferentes es baja o varía en una región acotada. Así, los resultados y las discusiones de los estudios anteriores se ven reforzados desde un enfoque multivariable.

6.4. Resumen efectos

Para finalizar, se presenta un resumen visual de los principales resultados del trabajo. En la Figura 6.19 se grafican los modelos lineales derivados de las mediciones de absorbancia de soluciones acuosas compuestas por concentraciones poliméricas variables y una concentración fija de alguna especie interferente (Tabla 6.6). Al observar la figura, se distingue de forma clara el desplazamiento de la curva de respuesta y el cambio en su pendiente (cambio en el efecto del polímero), ambas generados presumiblemente por la presencia de las especies interferentes.

Por otra parte, en la figura 6.20 se grafican los modelos lineales derivados de las mediciones de absorbancia de soluciones acuosas compuestas por una concentración polimérica fija junto a concentraciones variables de alguna de las especies interferentes (Tabla 6.9). Como los intervalos de concentración considerados para cada especie interferente son distintos, las concentraciones en que son válidos los ajustes lineales difieren. Además, como el eje de las abscisas está en una escala logarítmica, las pendientes de las diferentes curvas están distorsionadas y si bien son representativas del efecto no son comparables de forma directa. Así, por ejemplo, aunque la concentración de espumante es la variable que posee el mayor efecto sobre la absorbancia por ppm de aditivo, se observa que la pendiente asociada a su ajuste es una de las más pequeñas.

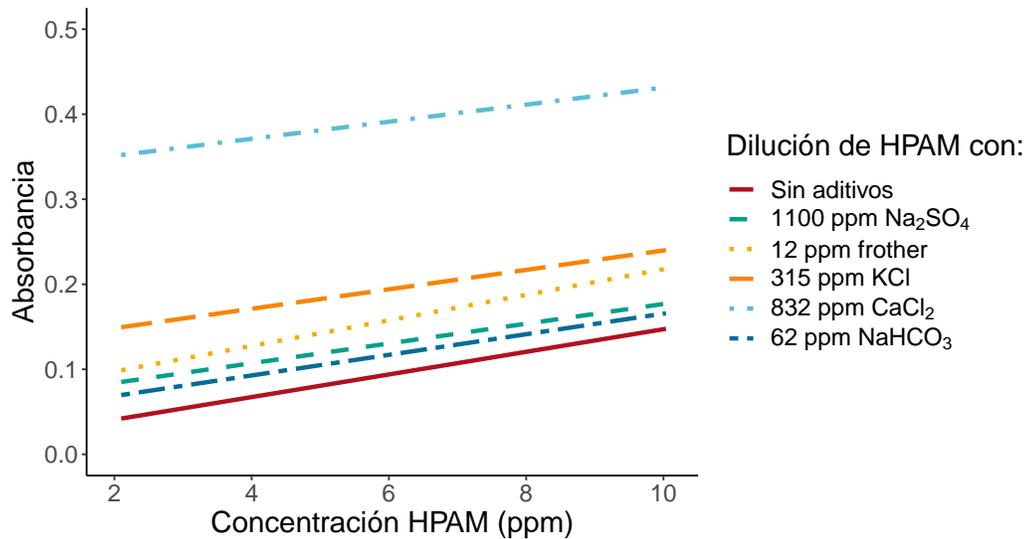


Figura 6.19: Resumen modelos lineales que capturan el efecto que posee una concentración fija de especie interferente sobre la relación entre la absorbancia y la concentración de HPAM de una solución acuosa.

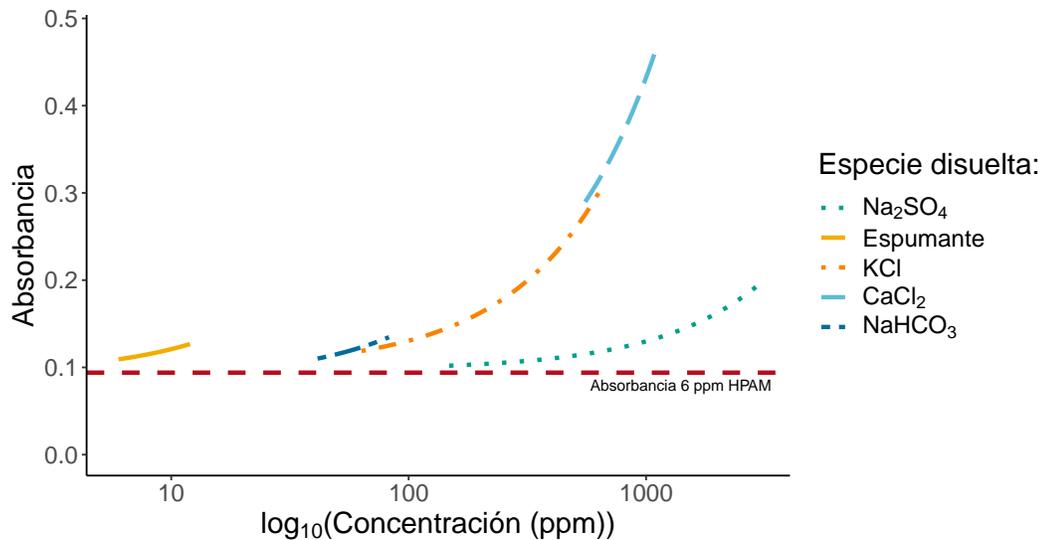


Figura 6.20: Resumen modelos lineales que capturan la relación entre la absorbancia y concentración de interferentes para soluciones acuosas con una concentración de HPAM fija de 6 ppm. El eje de las abscisas está en escala logarítmica

Capítulo 7

Conclusiones

Se comprobó que la absorbancia de una solución acuosa con un contenido individual de HPAM, Na_2SO_4 , KCl , CaCl_2 , NaHCO_3 o espumante depende linealmente de la concentración del aditivo. Este comportamiento es válido para intervalos de concentración respectivos de 0-12, 150-2950, 60-630, 550-1100, 40-80 y 0-12 ppm, que son representativos del agua recuperada en procesos de concentración de sulfuros de cobre. Por tanto, la espectroscopia UV-visible es una técnica factible, simple y costo-efectiva, en comparación a otras metodologías similares, para cuantificar de forma individual trazas especies disueltas en el agua recuperada en faenas mineras.

La variación en 1 ppm de la concentración de HPAM genera un aumento en la absorbancia igual a 0,013 unidades. Este efecto es 5 veces mayor al efecto del espumante orgánico y, al menos, 20 veces mayor al efecto de los demás aditivos. Sin embargo, compuestos derivados de especies como el Na_2SO_4 y el CaCl_2 se encuentran típicamente en altas concentraciones y posiblemente poseen gran variabilidad, por lo que generan una señal de fondo importante que se suma a la señal total. En consecuencia, aunque la respuesta es más sensible a la variación de HPAM, las condiciones del sistema generan que el efecto de las otras especies se vuelva comparable a las del analito.

El efecto que posee la concentración de polímero sobre la absorbancia de una solución aumenta cuando en la solución hay presencia de un reactivo espumante y disminuye cuando hay presencia de Na_2SO_4 , KCl , CaCl_2 o NaHCO_3 . Este comportamiento probablemente es producto de cambios en las propiedades o interacciones poliméricas que son originadas por modificaciones en el efecto solvente y/o cambios conformacionales. Sin embargo, a partir de la información estadística disponible no es posible afirmar que las variaciones son significativas.

La implementación de la espectroscopia UV-visible no resulta práctica para cuantificar trazas de floculantes poliméricos en el agua recuperada en procesos de concentración de sulfuros de cobre, dado que la presencia de trazas de otros compuestos encontrados en el sistema interfiere la medición, por lo que la técnica no es selectiva ni específica. Aun así, en escenarios en que la HPAM es la única especie cuya concentración varía de forma importante en el sistema, la implementación de la técnica podría resultar viable para las condiciones evaluadas.

Por último, se configura como una proyección del trabajo la evaluación y optimización de las condiciones operacionales para la ejecución de la medición. De esta forma, se podría evaluar la implementación de pretratamientos y selección de longitudes de onda que minimicen las interferencias y vuelvan factible la implementación del método en múltiples escenarios.

Bibliografía

- [1] C. Montes and J. Cantalloppts, “Consumo De Agua En La Minería Del Cobre,” tech. rep., Dirección de Estudios y Políticas Públicas, 2018.
- [2] L. Moreno and L. Cisternas, eds., *El Agua de Mar en la Minería: Fundamentos y Aplicaciones*. La Serena: RIL EDITORES, 2014.
- [3] C. Cifuentes G. and V. Garay L., “Proyección de la producción de cobre en Chile 2019 – 2030,” tech. rep., Dirección de Estudios y Políticas Públicas, 2019.
- [4] “El proceso productivo del cobre: Codelco educa.” https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/edic/base/port/proceso_productivo.html. Accessed: 12 de abril de 2021.
- [5] C. Montes and J. Cantalloppts, “Proyección de consumo de agua en la minería del cobre 2018-2029,” tech. rep., Dirección de Estudios y Políticas Públicas, 2018.
- [6] Codelco Chile, “Flotación: “Burbujas de cobre”,” 2019.
- [7] M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, and W. G. Davenport, “Production of Cu Concentrate from Finely Ground Cu Ore,” *Extractive Metallurgy of Copper*, pp. 51–71, 2011.
- [8] A. J. Gunson, B. Klein, M. Veiga, and S. Dunbar, “Reducing mine water requirements,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 21, no. 1, pp. 71–82, 2012.
- [9] A. Watson, P. Corser, E. Garces Pardo, T. Lopez Christian, and J. Vandekeybus, “A comparison of alternative tailings disposal methods — the promises and realities,” in *Proceedings of the First International Seminar on the Reduction of Risk in the Management of Tailings and Mine Waste* (R. Jewell and A. Fourie, eds.), pp. 499–514, Australian Centre for Geomechanics, 2010.
- [10] L. Bergh, P. Ojeda, and L. Torres, “Expert control tuning of an industrial thickener,” *IFAC-PapersOnLine*, vol. 28, no. 17, pp. 86–91, 2015.
- [11] C. Wang, D. Harbottle, Q. Liu, and Z. Xu, “Current state of fine mineral tailings treatment: A critical review on theory and practice,” *Minerals Engineering*, vol. 58, pp. 113–131, 2014.
- [12] M. Jeldres, E. C. Piceros, N. Toro, D. Torres, P. Robles, W. H. Leiva, and R. I. Jeldres, “Copper tailing flocculation in seawater: Relating the yield stress with fractal aggregates at varied mixing conditions,” *Metals*, vol. 9, no. 12, 2019.
- [13] D. Liu, M. Edraki, P. Fawell, and L. Berry, “Improved water recovery: A review of clay-rich tailings and saline water interactions,” *Powder Technology*, vol. 364, pp. 604–621, 2020.
- [14] Y. Ji, Q. Lu, Q. Liu, and H. Zeng, “Effect of solution salinity on settling of mineral tailings by polymer flocculants,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 430, pp. 29–38, 2013.

- [15] M. J. A. Vreugde, *The effects of polyacrylamide flocculants on sulphide flotation and flotation tailings*. Dissertation, University of British Columbia, 1971.
- [16] D. R. Vedoy and J. B. Soares, “Water-soluble polymers for oil sands tailing treatment: A Review,” *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 93, no. 5, pp. 888–904, 2015.
- [17] C. G. Daughton, U. States, and E. Protection, “Quantitation of acrylamide (and polyacrylamide): critical review of methods for trace determination/formulation analysis and future-research recommendations. Final report,” Tech. Rep. January 1988, The California Public Health Foundation, United States, 1988.
- [18] C. Qi and A. Fourie, “Cemented paste backfill for mineral tailings management: Review and future perspectives,” *Minerals Engineering*, vol. 144, no. January, 2019.
- [19] D. Estrada, L. Echeverry, A. Ramirez, and L. Gutierrez, “Molybdenite flotation in the presence of a polyacrylamide of low anionicity subjected to different conditions of mechanical shearing,” *Minerals*, vol. 10, no. 10, pp. 1–12, 2020.
- [20] Y. Li, S. Xie, Y. Zhao, L. Xia, H. Li, and S. Song, “The Life Cycle of Water Used in Flotation: a Review,” *Mining, Metallurgy and Exploration*, vol. 36, no. 2, pp. 385–397, 2019.
- [21] G. Levay, R. S. C. Smart, and W. M. Skinner, “The impact of water quality on flotation performance,” *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 101, no. 2, pp. 69–75, 2001.
- [22] A. P. Chandra and A. R. Gerson, “A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 145, no. 1-2, pp. 97–110, 2009.
- [23] S. Hadži Jordanov, M. Maletić, A. Dimitrov, D. Slavkov, and P. Paunović, “Waste waters from copper ores mining/flotation in ‘Bučbim’ mine: characterization and remediation,” *Desalination*, vol. 213, no. 1-3, pp. 65–71, 2007.
- [24] G. Bulut and Yenial, “Effects of major ions in recycled water on sulfide minerals flotation,” *Minerals and Metallurgical Processing*, vol. 33, no. 3, pp. 137–143, 2016.
- [25] Ö. Biçak, Z. Ekmekçi, M. Can, and Y. Öztürk, “The effect of water chemistry on froth stability and surface chemistry of the flotation of a Cu-Zn sulfide ore,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 102-103, pp. 32–37, 2012.
- [26] N. P. Haran, E. R. Boyapati, C. Boontanjai, and C. Swaminathan, “Kinetics Studies on Effect of Recycled Water on Flotation of Copper Tailings from Benambra Mines, Victoria,” *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, vol. 4, no. 3-4, pp. 197–211, 1996.
- [27] R. W. Leung, R. N. Pandey, and B. S. Das, “Determination of Polyacrylamides in Coal Washery Effluents by Ultrafiltration/Size-Exclusion Chromatography-Ultraviolet Detection Techniques,” *Environmental Science and Technology*, vol. 21, no. 5, pp. 476–481, 1987.
- [28] J. S. Laskowski, “Chapter 6 flotation technology,” in *Coal Flotation and Fine Coal Utilization*, vol. 14 of *Developments in Mineral Processing*, pp. 181–210, Elsevier, 2001.
- [29] M. Sinche-Gonzalez, D. Fornasiero, and M. Zanin, “Flotation of chalcopyrite and molybdenite in the presence of organics in water,” *Minerals*, vol. 6, no. 4, pp. 1–13, 2016.
- [30] P. Huang, L. Wang, and Q. Liu, “Depressant function of high molecular weight polyacryla-

- midé in the xanthate flotation of chalcopyrite and galena,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 128, pp. 6–15, 2014.
- [31] M. S. Nasser and A. E. James, “The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions,” *Separation and Purification Technology*, vol. 52, no. 2, pp. 241–252, 2006.
- [32] L. Nabzar, E. Pefferkorn, and R. Varoqui, “Polyacrylamide-sodium kaolinite interactions: Flocculation behavior of polymer clay suspensions,” *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 102, no. 2, pp. 380–388, 1984.
- [33] D. Anstey and R. Guang, “Relationship between In-line polymer dose and tailings index properties Relationship between In-Line Polymer Dose and Tailings Index Properties,” in *Tailings and Mine Waste conference 2017*, 2017.
- [34] R. Monsalve Helfant and J. Cantallopts, “Análisis del mercado de insumos críticos en la minería del cobre (2017),” tech. rep., Dirección de Estudios y Políticas Públicas, 2019.
- [35] C. F. Ihle and W. Kracht, “The relevance of water recirculation in large scale mineral processing plants with a remote water supply,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 177, pp. 34–51, 2018.
- [36] Codelco Chile, “Chancado: “Reduciendo la roca”,” 2018.
- [37] Codelco Chile, “Molienda: “Todo a la juguera”,” 2019.
- [38] M. Donoso, P. A. Robles, E. D. Gálvez, and L. A. Cisternas, “Particle size effect on the efficient use of water and energy in mineral concentration processes,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 49, pp. 17686–17690, 2013.
- [39] Codelco Chile, “Electrorrefinación: “Ánodos y cátodos se encuentran”,” 2019.
- [40] F. Schoenbrunn and M. Bach, “The Development of Paste Thickening and Its Application to the Minerals Industry; An Industry Review Stand und Historie der Paste-Technologie zur Erzeugung von hocheingedickten Bergeschlämmen und deren Einsatzgebiete in der Aufbereitung von mineralischen R,” *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, vol. 160, no. 6, pp. 257–263, 2015.
- [41] M. Edraki, T. Baumgartl, E. Manlapig, D. Bradshaw, D. M. Franks, and C. J. Moran, “Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: A review of alternative approaches,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 84, no. 1, pp. 411–420, 2014.
- [42] A. Zbinden, “Evaluación del riego con agua clara de relave alta en molibdeno y sulfatos sobre la calidad del suelo y del forraje,” Master’s thesis, Universidad de Chile, 2011.
- [43] N. Guaita and R. Ginocchio, “Estudio de la tratabilidad de las Aguas Claras del tranque de Relaves Pampa Austral para la Diversificación Productiva de la Comuna de Diego de Almagro,” tech. rep., Centro de Investigación Minera y Metalúrgica, Santiago, 2012.
- [44] A. H. Mwale, P. Musonge, and D. M. Fraser, “The influence of particle size on energy consumption and water recovery in comminution and dewatering systems,” *Minerals Engineering*, vol. 18, no. 9, pp. 915–926, 2005.
- [45] F. Concha, *Solid-Liquid Separation in the Mining Industry*, vol. 105. Springer International Publishing, 2013.

- [46] C. Castillo, C. F. Ihle, and R. I. Jeldres, “Chemometric optimisation of a copper sulphide tailings flocculation process in the presence of clays,” *Minerals*, vol. 9, no. 10, pp. 1–16, 2019.
- [47] E. Tarleton and R. Wakeman, “1 - Solid/liquid separation equipment,” in *Solid/Liquid Separation* (E. Tarleton and R. Wakeman, eds.), ch. 1 - Solid/, pp. 1–77, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2007.
- [48] R. I. Jeldres, L. Uribe, L. A. Cisternas, L. Gutierrez, W. H. Leiva, and J. Valenzuela, “The effect of clay minerals on the process of flotation of copper ores - a critical review,” *Applied Clay Science*, vol. 170, pp. 57–69, 2019.
- [49] J. B. Farrow, P. D. Fawell, R. R. Johnston, T. B. Nguyen, M. Rudman, K. Simic, and J. D. Swift, “Recent developments in techniques and methodologies for improving thickener performance,” *Chemical engineering journal*, vol. 80, no. 1-3, pp. 149–155, 2000.
- [50] K. L. Konan, C. Peyratout, J.-P. Bonnet, A. Smith, A. Jacquet, P. Magnoux, and P. Ayrault, “Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 307, no. 1, pp. 101–108, 2007.
- [51] P. M. Beazley, “Quantitative Determination of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Polymers in Oil Field Production Water,” *Analytical Chemistry*, vol. 57, no. 11, pp. 2098–2101, 1985.
- [52] K. C. Taylor and H. A. Nasr-El-Din, “Acrylamide copolymers: A review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1994.
- [53] F. A. Al Momani and B. Örmeci, “Measurement of polyacrylamide polymers in water and wastewater using an in-line UV-vis spectrophotometer,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 2, pp. 765–772, 2014.
- [54] J. H. Lu and L. Wu, “Spectrophotometric determination of polyacrylamide in waters containing dissolved organic matter,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 49, no. 9, pp. 4177–4182, 2001.
- [55] J. Kang, T. D. Sowers, O. W. Duckworth, A. Amoozegar, J. L. Heitman, and R. A. McLaughlin, “Turbidimetric determination of anionic polyacrylamide in low carbon soil extracts,” *Journal of Environmental Quality*, vol. 42, no. 6, pp. 1902–1907, 2013.
- [56] J. Gregory, “Flocculation,” in *Encyclopedia of Colloid and Interface Science* (T. Tadros, ed.), pp. 459–624, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [57] J. M. Henderson and A. D. Wheatley, “Factors affecting the efficient flocculation of tailings by polyacrylamides,” *Coal Preparation*, vol. 4, no. 1-2, pp. 1–49, 1987.
- [58] A. S. Michaels and O. Morelos, “Polyelectrolyte Adsorption by Kaolinite,” *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 47, no. 9, pp. 1801–1809, 1955.
- [59] L. Alagha, S. Wang, L. Yan, Z. Xu, and J. Masliyah, “Probing adsorption of polyacrylamide-based polymers on anisotropic basal planes of kaolinite using quartz crystal microbalance,” *Langmuir*, vol. 29, no. 12, pp. 3989–3998, 2013.
- [60] F. F. Peng and P. Di, “Effect of multivalent salts-calcium and aluminum on the flocculation of kaolin suspension with anionic polyacrylamide,” *Journal of Colloid And Interface Science*,

vol. 164, no. 1, pp. 229–237, 1994.

- [61] J. Addai-Mensah, K. Y. Yeap, and A. J. McFarlane, “The influential role of pulp chemistry, flocculant structure type and shear rate on dewaterability of kaolinite and smectite clay dispersions under couette Taylor flow conditions,” *Powder Technology*, vol. 179, no. 1-2, pp. 79–83, 2007.
- [62] F. L. Motta, R. Gaikwad, L. Botha, and J. B. Soares, “Quantifying the effect of polyacrylamide dosage, Na⁺ and Ca²⁺ concentrations, and clay particle size on the flocculation of mature fine tailings with robust statistical methods,” *Chemosphere*, vol. 208, pp. 263–272, 2018.
- [63] T. Stutzmann and B. Siffert, “Contribution to the adsorption mechanism of acetamide and polyacrylamide on to clays,” *Clays and Clay Minerals*, vol. 25, no. 6, pp. 392–406, 1977.
- [64] H. Heller and R. Keren, “Anionic polyacrylamide polymer adsorption by pyrophyllite and montmorillonite,” *Clays and Clay Minerals*, vol. 51, no. 3, pp. 334–339, 2003.
- [65] B. K. G. Theng, “Clay-polymer interactions: summary and perspectives,” *Clays and Clay Minerals*, vol. 30, no. 1, pp. 1–10, 1982.
- [66] T. Smith-Palmer and R. Pelton, “Flocculation of particles,” *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, pp. 2207–2224, 2002.
- [67] A. S. Kadir, J. G. Seland, A. Skauge, and T. Skauge, “Nanoparticles for enhanced oil recovery: Phase transition of aluminum-cross-linked partially hydrolyzed polyacrylamide under low-salinity conditions by rheology and nuclear magnetic resonance,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 5, pp. 2948–2958, 2014.
- [68] S. K. Choi, M. Sharma, S. Bryant, and C. Huh, “pH sensitive polymers for novel conformance control and polymer flooding applications,” *Spe Reservoir Evaluation & Engineering*, vol. 13, pp. 926–939, 2010.
- [69] N. Mungan, “Rheology and Adsorption of Aqueous Polymer Solutions,” *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 8, no. 2, pp. 45–50, 1969.
- [70] M. J. Caulfield, G. G. Qiao, and D. H. Solomon, “Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides,” *Chemical Reviews*, vol. 102, no. 9, pp. 3067–3083, 2002.
- [71] N. B. Wyatt, C. M. Gunther, and M. W. Liberatore, “Increasing viscosity in entangled polyelectrolyte solutions by the addition of salt,” *Polymer*, vol. 52, no. 11, pp. 2437–2444, 2011.
- [72] X. Xin, G. Xu, D. Wu, Y. Li, and X. Cao, “The effect of CaCl₂ on the interaction between hydrolyzed polyacrylamide and sodium stearate: Rheological property study,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 305, no. 1-3, pp. 138–144, 2007.
- [73] J. Sukpisan, J. Kanatharana, A. Sirivat, and S. Q. Wang, “The specific viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions: Effects of degree of hydrolysis, molecular weight, solvent quality and temperature,” *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 36, no. 5, pp. 743–753, 1998.
- [74] J. M. Henderson and A. D. Wheatley, “Factors effecting a loss of flocculation activity of polyacrylamide solutions: Shear degradation, cation complexation, and solution aging,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 33, no. 2, pp. 669–684, 1987.
- [75] M. I. Witham, A. F. Grabsch, A. T. Owen, and P. D. Fawell, “The effect of cations on the

- activity of anionic polyacrylamide flocculant solutions,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 114-117, pp. 51–62, 2012.
- [76] S. Peng and C. Wu, “Light Scattering Study of the Formation and Structure of Partially,” *Macromolecules*, vol. 32, no. 11, pp. 585–589, 1999.
- [77] J. F. Liu, J. Y. Feng, H. Hu, C. Y. Li, S. Z. Yang, J. D. Gu, and B. Z. Mu, “Decrease in viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide solution caused by the interaction between sulfide ion and amide group,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 170, no. October 2017, pp. 738–743, 2018.
- [78] M. E. Zeynali and A. Rabbii, “Alkaline hydrolysis of polyacrylamide and study on poly(acrylamide-co-sodium acrylate) properties,” *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, vol. 11, no. 4, pp. 269–275, 2002.
- [79] L. Liu, S. R. Rao, and J. A. Finch, “Technical note laboratory study of effect of recycle water on flotation of a Cu/Zn sulphide ore,” *Minerals Engineering*, vol. 6, no. 11, pp. 1183–1190, 1993.
- [80] I. Muzinda and N. Schreithofer, “Water quality effects on flotation: Impacts and control of residual xanthates,” *Minerals Engineering*, vol. 125, no. January, pp. 34–41, 2018.
- [81] W. L. Jiang and H. F. Xu, “Treatment and Recycling of the Process Water in Iron Ore Flotation of Yuanjiacun Iron Mine,” *Journal of Chemistry*, vol. 2017, 2017.
- [82] J. Hou, M. Han, and A. Fuseni, “Determination of the concentrations of polyacrylamide-type polymers by a modified nitrogen digestion method,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 191, no. March, p. 107151, 2020.
- [83] W. B. Crummett and R. A. Hummel, “The Determination of Traces of Polyacrylamides in Water,” *Journal - AWWA*, vol. 55, no. 2, pp. 209–219, 1963.
- [84] J. D. Allison, J. W. Wimberly, and T. L. Ely, “Automated and Manual Methods for the Determination of Polyacrylamide and Other Anionic Polymers.,” *SPE Reservoir Engineering (Society of Petroleum Engineers)*, vol. 2, no. 2, pp. 184–188, 1987.
- [85] D. L. Kuehne and D. W. Shaw, “Manual and Automated Turbidimetric Methods for the Determination of Polyacrylamides in the Presence of Sulfonates.,” *Society of Petroleum Engineers journal*, vol. 25, no. 5, pp. 687–692, 1985.
- [86] M. W. Scoggins and J. W. Miller, “Spectrophotometric Determination of Water Soluble Organic Amides,” *Analytical Chemistry*, vol. 47, no. 1, pp. 152–154, 1975.
- [87] K. Taylor, R. Burke, H. Nasr-El-Din, and L. Schramm, “Development of a Flow Injection Analysis Method for the Determination of Acrylamide Copolymers in Oilfield Brines,” *Society of Petroleum Engineers*, 1995.
- [88] K. Ueno and K. Kina, “Colloid titration - A rapid method for the determination of charged colloid,” *Journal of Chemical Education*, vol. 62, no. 7, pp. 627–629, 1985.
- [89] K. Tôei and T. Kohara, “A conductometric method for colloid titrations,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 83, no. C, pp. 59–65, 1976.
- [90] H. Tanaka and Y. Sakamoto, “Polyelectrolyte titration using fluorescent indicator. I. Direct titration of anionic and cationic polyelectrolytes with 10⁻⁴N standard solutions,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 31, no. 11, pp. 2687–2691, 1993.

- [91] S. Fang, M. Duan, Y. Xia, H. Wang, and L. Li, "Determination of partially hydrolyzed polyacrylamide in wastewater produced from polymer flooding by colloid titration," *Journal of Polymer Engineering*, vol. 33, no. 4, pp. 345–350, 2013.
- [92] E. R. Hendrickson and R. D. Neuman, "Determination of Polyacrylamide by Spectrofluorometry," *Analytical Chemistry*, vol. 56, no. 3, pp. 354–357, 1984.
- [93] Y. Arryanto and L. S. Bark, "Improved and rapid method for the spectrofluorimetric determination of trace amounts of polyacrylamides in waters," *Journal*, vol. 116, no. 11, pp. 1149–1153, 1991.
- [94] T. Swift, L. Swanson, A. Bretherick, and S. Rimmer, "Measuring poly(acrylamide) flocculants in fresh water using inter-polymer complex formation," *Environmental Science: Water Research and Technology*, vol. 1, no. 3, pp. 332–340, 2015.
- [95] S. G. Gharfeh and A. Moradi-Araghi, "Determination of anionic high-molecular-weight water-soluble polymers by size-exclusion chromatography," *Journal of Chromatography A*, 1986.
- [96] C. E. Carraher Jr., *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*. CRC Press, jul 2007.
- [97] J. A. Hunt, T. S. Young, D. W. Green, and G. P. Willhite, "Size-exclusion chromatography in the measurement of concentration and molecular weight of some EOR polymers," *SPE Reservoir Engineering (Society of Petroleum Engineers)*, vol. 3, no. 3, pp. 835–841, 1988.
- [98] J. Lu, L. Wu, and J. Gan, "Determination of polyacrylamide in soil waters by size exclusion chromatography," *Journal of Environmental Quality*, vol. 32, no. 5, pp. 1922–1926, 2003.
- [99] A. M. Salam, B. Örmeci, and P. H. Simms, "Determination of the optimum polymer dose for dewatering of oil sands tailings using UV-vis spectrophotometry," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 147, pp. 68–76, 2016.
- [100] M. K. Gibbons and B. Örmeci, "Quantification of polymer concentration in water using UV-Vis spectroscopy," *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, vol. 62, no. 4, pp. 205–213, 2013.
- [101] M. S. H. Akash and K. Rehman, *Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy*, pp. 29–56. Singapore: Springer Singapore, 2020.
- [102] G. Gauglitz, *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*, ch. 16, pp. 419–463. John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- [103] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, and G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, no. 12, pp. 2512–2517, 2018.
- [104] H. D. Hunt and W. T. Simpson, "Spectra of Simple Amides in the Vacuum Ultraviolet," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 75, no. 18, pp. 4540–4543, 1953.
- [105] H. Basch, M. B. Robin, and N. A. Kuebler, "Electronic states of the amide group," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 47, no. 4, pp. 1201–1210, 1967.
- [106] B. M. Bulheller, A. Rodger, and J. D. Hirst, "Circular and linear dichroism of proteins," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 17, pp. 2020–2035, 2007.
- [107] J. Šebek, Z. Kejík, and P. Bouř, "Geometry and solvent dependence of the electronic spectra

- of the amide group and consequences for peptide circular dichroism,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 14, pp. 4702–4711, 2006.
- [108] W. D. Closson, S. F. Brady, and P. J. Orenski, “The Electronic Absorption Spectra of Carboxylate Derivatives. III. Effects of Solvent and Structure on the Absorption Spectra of α , β -Unsaturated Esters,” *Journal of Organic Chemistry*, vol. 30, no. 12, pp. 4026–4031, 1965.
- [109] M. Szyper and P. Zuman, “Electronic absorption of carboxylic acids and their anions,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 85, no. 2, pp. 357–373, 1976.
- [110] H. Dweik, W. Sultan, M. Sowwan, and S. Makharza, “Analysis characterization and some properties of polyacrylamide copper complexes,” *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 57, no. 3, pp. 228–244, 2008.
- [111] T. R. Martz, H. W. Jannasch, and K. S. Johnson, “Determination of carbonate ion concentration and inner sphere carbonate ion pairs in seawater by ultraviolet spectrophotometric titration,” *Marine Chemistry*, vol. 115, no. 3-4, pp. 145–154, 2009.
- [112] M. F. Fox and E. Hayon, “Far-ultraviolet solution spectroscopy of hydrosulphide ion,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 75, pp. 1380–1389, 1979.
- [113] G. V. Korshin, C.-W. Li, and M. M. Benjamin, “Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory,” *Water Research*, vol. 31, no. 7, pp. 1787–1795, 1997.
- [114] H. Saad, M. A. Rahman, I. Yassin, and A. M. Muad, “Characterization of ethanol concentrations at ultraviolet wavelength region,” *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, vol. 9, no. 4S, p. 384, 2018.
- [115] G. Onori, “Ultraviolet absorption study of aqueous mixtures of monohydric alcohols: Water structural effects,” *Il Nuovo Cimento D*, vol. 9, no. 5, pp. 507–515, 1987.
- [116] ICH, “Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1),” in *International Conference on Harmonization (ICH)*, pp. 1–17, 2005.
- [117] B. Magnusson and U. Örnemark, “The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics,” tech. rep., Eurachem, 2014.
- [118] A. Gustavo González and M. Ángeles Herrador, “A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles,” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 26, no. 3, pp. 227–238, 2007.
- [119] C. M. Riley, “Chapter 2 statistical parameters and analytical figures of merit,” in *Development and Validation of Analytical Methods* (C. M. Riley and T. W. Rosanske, eds.), vol. 3 of *Progress in Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, pp. 15–71, Elsevier, 1996.
- [120] D. Massart, B. Vandeginste, S. Deming, Y. Michotte, and L. Kaufman, eds., *Chemometrics: a textbook*. Elsevier, 2003.
- [121] M. E. Swartz and I. S. Krull, *Handbook of Analytical Validation*. CRC Press, 2012.
- [122] J. Peris-Vicente, J. Esteve-Romero, and S. Carda-Broch, “Validation of Analytical Methods Based on Chromatographic Techniques: An Overview,” *Analytical Separation Science*, pp. 1757–1808, 2015.

- [123] P. Hubert, J. J. Nguyen-Huu, B. Boulanger, E. Chapuzet, N. Cohen, P. A. Compagnon, W. Dewé, M. Feinberg, M. Laurentie, N. Mercier, G. Muzard, L. Valat, and E. Rozet, “Harmonization of strategies for the validation of quantitative analytical procedures. A SFSTP proposal-Part III,” *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 45, no. 1, pp. 82–96, 2007.
- [124] D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, L. M. C. Buydens, S. De Jong, P. J. Lewi, and J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Volume 20, Part 1*. Elsevier Science, 1997.
- [125] F. T. Peters, O. H. Drummer, and F. Musshoff, “Validation of new methods,” *Forensic Science International*, vol. 165, no. 2-3, pp. 216–224, 2007.
- [126] J. A. Rice, *Mathematical Statistics and Data Analysis*. Belmont, USA: Thomson Brooks/Cole, 3a ed., 2007.
- [127] J. M. Wooldridge, *Introducción a la econometría. Un enfoque moderno*. México DF.: Cengage Learning, 4a ed., 2010.
- [128] R. A. Olivero, J. M. Nocerino, and S. N. Deming, “Experimental Design and Optimization,” *Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 2, pp. 73–122, 1995.
- [129] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, and L. A. Escaleira, “Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry,” *Talanta*, vol. 76, no. 5, pp. 965–977, 2008.
- [130] Robert W. Mee, *A Comprehensive Guide to Factorial Two-Level Experimentation*. New York: Springer-Verlag, 2009.
- [131] A. Dean, M. Morris, J. Stufken, and D. Bingham, eds., *Handbook of Design and Analysis of Experiments*. CRC Press, 2015.
- [132] S. L. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brandão, E. G. da Silva, L. A. Portugal, P. S. dos Reis, A. S. Souza, and W. N. dos Santos, “Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 597, no. 2, pp. 179–186, 2007.
- [133] S. L. Ferreira, H. C. dos Santos, M. S. Fernandes, and M. S. de Carvalho, “Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in sea-water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry,” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 17, no. 2, pp. 115–120, 2002.
- [134] M. M. Al Omari, I. S. Rashid, N. A. Qinna, A. M. Jaber, and A. A. Badwan, *Calcium Carbonate*, vol. 41. Elsevier Inc., 1 ed., 2016.
- [135] M. Kotrba and L.-H. Schilling, “Measurement of pH in Ethanol, Distilled Water, and their Mixtures: On the Assessment of pH in Ethanol-Based Natural History Wet Collections and the Detrimental Aspects of Dilution with Distilled Water,” *Collection Forum*, vol. 31, no. 1-2, pp. 84–101, 2017.
- [136] C. E. Boyd, “pH, Carbon Dioxide, and Alkalinity,” *Water Quality*, pp. 105–122, 2000.
- [137] K. Kulthanan, P. Nuchkull, and S. Varothai, “The pH of water from various sources: an overview for recommendation for patients with atopic dermatitis,” *Asia Pacific Allergy*, vol. 3,

no. 3, p. 155, 2013.

- [138] F. E. Critchfield and J. B. Johnson, "Effect of Neutral Salts on the pH of Acid Solutions," *Analytical Chemistry*, vol. 31, no. 4, pp. 570–572, 1959.
- [139] L. Shu, I. J. Obagbemi, S. Liyanaarachchi, D. Navaratna, R. Parthasarathy, R. B. Aim, and V. Jegatheesan, "Why does pH increase with CaCl₂ as draw solution during forward osmosis filtration," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 104, pp. 465–471, 2016.
- [140] G. Ruderman, E. R. Caffarena, I. G. Mogilner, and E. J. Tolosa, "Hydrogen bonding of carboxylic acids in aqueous solutions - UV spectroscopy, viscosity, and molecular simulation of acetic acid," *Journal of Solution Chemistry*, vol. 27, no. 10, pp. 935–948, 1998.
- [141] A. Hasseine, A. Kabouche, A. H. Meniaic, and M. Korichi, "Salting effect of NaCl and KCl on the liquid-liquid equilibria of water + ethyl acetate + ethanol system and interaction parameters estimation using the genetic algorithm," *Desalination and Water Treatment*, vol. 29, no. 1-3, pp. 47–55, 2011.
- [142] R. D. Lentz, R. E. Sojka, and J. A. Foerster, "Estimating polyacrylamide concentration in irrigation water," *Journal of Environmental Quality*, vol. 25, no. 5, pp. 1015–1024, 1996.
- [143] L. D. Hansen and D. J. Eatough, "Determination of ammonia, amides, and the degree of hydrolysis of partially hydrolyzed polyacrylamide by thermometric titration and direct injection enthalpimetry," *Thermochimica Acta*, vol. 111, no. C, pp. 57–65, 1987.
- [144] B. R. Wentzell, T. Smith-Palmer, and J. C. Donini, "Determination of polyacrylamides by maximum suppression," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 65, no. 3, pp. 557–562, 1987.
- [145] T. Smith-Palmer, B. R. Wentzell, J. C. Donini, and R. J. Jerrard, "A tensammetric study of polyacrylamides, including their determination," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 66, no. 10, pp. 2658–2663, 1988.
- [146] J. N. Miller and J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Pearson Education Limited, 6th ed., 2010.
- [147] ISO, "ISO 21748: Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation," Tech. Rep. 30, International Organization for Standardization, Geneva, 2010.
- [148] M. Barton and J. Peat, *Medical Statistics: A Guide to Data Analysis and Critical Appraisal*. Oxford, UK: John Wiley & Sons Ltd., 2da ed., 2014.

Anexo A

Otras técnicas de detección

A continuación se listan algunas técnicas de detección reportadas en la literatura sobre las que no se profundiza debido a que carecen de interés para los objetivos del trabajo [52]:

- Floculación [142].
- Contenido orgánico de carbono.
- Calorimetría [143].
- Hidrólisis con detección de amoníaco.
- Polarografía [144, 145].
- Resonancia paramagnética electrónica (ESR).
- Marcado isotópico.
- Viscosidad [69].
- Destilación.

Anexo B

Información adicional de la validación de las técnicas analíticas

B.1. Características de desempeño

A continuación, se describen las demás características de desempeño evaluadas en la validación de métodos analíticos y las estrategias implementadas para su evaluación.

B.1.1. Exactitud y precisión

La exactitud de un procedimiento analítico representa la proximidad entre el valor verdadero o algún valor de referencia aceptado y algún valor individual encontrado [117, 124]. Este criterio incorpora dos conceptos asociados al error de medición: la veracidad (*trueness*), relacionada con los errores sistemáticos (sesgo), y la precisión, relacionada con los errores aleatorios [117, 120, 146]. Cabe mencionar que en ocasiones se acuña el término exactitud para referirse de forma exclusiva a la veracidad del método, dejando a la precisión como un concepto aparte [116, 118, 120, 124, 146].

B.1.1.1. Veracidad

La veracidad se define como la diferencia entre el valor promedio de un conjunto grande de mediciones experimentales y el valor de referencia aceptado [117, 147], siendo estimado a través del sesgo de la medición [124]. Los errores sistemáticos son la principal fuente de sesgo, estos se originan ya sea en la implementación del método por parte de analista, por las características inherentes de los instrumentos y equipos de laboratorio, por errores en la corrección del blanco y/o por el efecto de la presencia de otros componentes presentes en el medio. En particular, las especies disueltas en la matriz de medición pueden causar interferencia y provocar sesgos absolutos o proporcionales a la concentración de analito [119, 120].

La International Conference on Harmonization (ICH) establece que la veracidad debe probarse para todo el rango lineal y presenta tres formas de conseguirlo: (a) aplicar la metodología a un analito de pureza conocida, como por ejemplo un material de referencia; (b) comparar el resultado obtenido vía la metodología con el resultado de otra metodología bien caracterizada cuya exactitud ya esté definida o; (c) inferirla a partir de la precisión, linealidad y especificidad, previamente determinadas [116, 146]. El procedimiento específico que se utilice para estimar la veracidad de un método analítico depende de los materiales y recursos disponibles:

- Si se tiene acceso a materiales de referencia del sistema estudiado, las directrices entregadas por la ICH recomiendan medir un mínimo de 9 veces la concentración de analito, considerando un mínimo de 3 niveles de concentración que cubran todo el rango lineal [116]. Cabe destacar que también se pueden repetir los ensayos con los que se comprobó la linealidad [119]. La desventaja de este procedimiento radica en que la validez de los resultados se acota a los materiales de referencia que estén disponible [120]. El análisis de resultados consiste en calcular indicadores como el sesgo (b) y recuperación (R) en los que compara el valor promedio \bar{x} de las mediciones con el de referencia x_{ref} [117]:

$$b = \bar{x} - x_{ref} \quad (\text{B.1})$$

$$b(\%) = \frac{\bar{x} - \bar{x}_{ref}}{\bar{x}_{ref}} \cdot 100 \quad (\text{B.2})$$

$$R(\%) = \frac{\bar{x}}{\bar{x}_{ref}} \cdot 100 \quad (\text{B.3})$$

- Por otro lado, también es posible implementar pruebas de recuperación (recovery tests) en las que se preparan matrices sintéticas representativas de lo esperado en futuras mediciones que luego son enriquecidas con cantidades de analito conocidas. La idea detrás de este procedimiento es comprobar que la respuesta no es afectada por utilizar matrices enriquecidas [119, 121, 146], aunque se debe tener en consideración que el comportamiento del analito adicionado puede variar respecto al encontrado originalmente en el sistema [117, 146]. En el análisis de resultados se compara la diferencia entre el promedio de la muestra enriquecida \bar{x}' y la no enriquecida \bar{x} con el valor de la concentración añadida x_{spike} , calculando la recuperación relativa como [117]:

$$R(\%) = \frac{\bar{x}' - \bar{x}}{x_{spike}} \cdot 100 \quad (\text{B.4})$$

- Si no es posible acceder a materiales de referencia y se desconoce la concentración de analito en la muestra, las opciones restantes son comparar las mediciones con las de alguna metodología alternativa validada [117, 121] o utilizar un método de adición estándar. En este último procedimiento se adicionan de forma estándar diferentes concentraciones de analito a una muestra representativa con contenido inicial desconocido, posteriormente se determina la pendiente de la curva y se compara con una curva de referencia: si las pendientes son iguales, existe un error sistemático absoluto, en caso contrario, se concluye que el sesgo es proporcional [124].

Los resultados del análisis de veracidad también pueden presentarse como la diferencia entre el promedio y el valor real (sesgo) con un intervalo de confianza de ± 1 desviaciones estándar [119, 125].

En el texto *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics Part A* [124], los autores proponen realizar pruebas de hipótesis para la media (test- t) con el objetivo de evaluar si la diferencia entre el valor promedio obtenido de un conjunto de mediciones y el esperado son significativamente diferentes. El diseño experimental propuesto consiste en realizar ensayos utilizando al menos seis replicados por cada nivel de concentración de interés, cuidando que estos no sean más de tres. Esta prueba de hipótesis permite concluir si la diferencia resultante entre los valores es producto de los errores experimentales aleatorios o existe efectivamente un sesgo [120].

B.1.1.2. Precisión

La precisión es un criterio de validación definida por la ICH como el grado de dispersión entre una serie de mediciones obtenidas de muestreos independientes repetitivos sobre una misma muestra homogénea y bajo condiciones definidas. Es evaluada en tres niveles: repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad [116, 121] y se relaciona con los errores aleatorios de la medición. Su valor usualmente se mide a través de la desviación estándar muestral (s), calculada según la ecuación B.5, donde x_i es la medición i , \bar{x} el promedio de las mediciones y n el número de mediciones [120]. Los resultados se expresan como desviaciones estándar absolutas o relativas sin hacer mención a los valores de referencia, debido a que generalmente es dependiente de ellos [117, 125]. La ecuación B.6 muestra como calcular la desviación estándar relativa (relative standard deviation, RSD);, donde s y \bar{x} son la desviación estándar y el promedio de las mediciones respectivamente [119].

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{B.5})$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (\text{B.6})$$

La repetibilidad corresponde a la precisión lograda para mediciones realizadas en condiciones de operación idénticas y durante un periodo de tiempo acotado, es decir, la capacidad del método para entregar resultados iguales frente a errores aleatorios [116, 121, 146]. La ICH propone dos procedimientos para evaluar la repetibilidad de un método analítico: (1) realizar un mínimo de 9 mediciones que cubran el rango de interés de forma completa, por ejemplo, medir 3 niveles junto a 3 réplicas por cada uno; (2) realizar un mínimo de 6 mediciones utilizando la concentración más alta en que se aplicará el método [116].

La precisión intermedia se refiere a la concordancia de los resultados obtenidos dentro de un mismo laboratorio. La variabilidad que puede existir entre los resultados está ligada a eventos aleatorios que ocurren al momento de implementar la metodología, tales como: realizarla en días diferentes, por analistas diferentes o con equipos diferentes, entre otros [116, 121]. La estrategia para su evaluación depende de los objetivos y las situaciones en las que se planea implementar el método, aunque se recomienda usar diseños experimentales para monitorear los efectos independientes de cada variable [116, 121]. El texto *Analytical Validation* [121] presenta como ejemplo un procedimiento de evaluación en el que dos analistas de diferentes laboratorios preparan y analizan seis alícuotas provenientes de una misma preparación y otras dos alícuotas obtenidas desde dos preparaciones diferentes, todas de igual concentración. Luego, los datos de cada analista son analizados estadísticamente (no se compara entre laboratorios) para concluir sobre el criterio.

Finalmente, la reproducibilidad se refiere a la concordancia de los resultados entre diferentes laboratorios. Se evalúa generalmente cuando el objetivo es estandarizar un método, para lo que se realizan estudios colaborativos desde los que se obtienen resultados como la desviación estándar, variaciones relativas e intervalos de confianza entre laboratorios [116, 121, 125].

Peters et al. [125] revisa y describe a grueso modo dos procedimientos con los que se pueden obtener los datos requeridos para evaluar la precisión y veracidad de un método analítico:

- Ejecutar entre 5 y 10 mediciones independientes, es decir, repitiendo el procedimiento com-

pleto en cada ocasión, sobre cada nivel de concentración y condiciones de repetibilidad y precisión intermedia. En este caso, la precisión puede ser calculada como la desviación estándar de cada condición. Por otro lado, el sesgo se expresa como el porcentaje de desviación del promedio de las mediciones respecto al valor de referencia (se obtiene un sesgo asociado a la repetibilidad y a la precisión media).

- Preparar y analizar replicados de cada nivel de concentración y repetir este procedimiento una cantidad de veces determinada. En el artículo se presenta como ejemplo la preparación y medición diaria de un número n de ensayos experimentales por cada nivel de concentración de interés (n réplicas por día) durante un periodo de ocho días. Así, por medio de un análisis ANOVA en que los datos se agrupan y comparan por día o ensayo, es posible determinar de forma independiente los distintos niveles de precisión, mientras que, al igual que el caso anterior, se puede estimar el sesgo como el porcentaje de desviación de los promedios generales de cada concentración respecto al valor de referencia.

Los autores del artículo prefieren el segundo procedimiento sobre el primero.

En la guía de Eurachem [117] también se profundiza en el concepto de precisión. Respecto a este criterio, se señala que generalmente depende de la concentración del analito, por lo que se debe determinar para varios puntos en el rango de interés. A la vez, se indica que es necesario realizar suficientes repeticiones y los materiales analizados deben ser representativas en términos de las concentraciones de las especies en la matriz, la homogeneidad y la estabilidad, por lo que es ideal considerar múltiples casos posibles. También se requiere que los replicados sean independientes y se recomienda realizar entre 6 y 15 por cada material analizado. Las estrategias de evaluación descritas en el texto se diferencian en escala de tiempo y número de analistas requeridos, aumentando en complejidad según los niveles de precisión que se desee medir. Cabe destacar que el número de réplicas y la duración en días del procedimiento depende de la referencia bibliográfica, la situación y el tipo de aplicación del método, siendo de gran importancia fijar un número de grados de libertad equilibrado (número de experimentos) [120].

B.1.2. Límite de cuantificación

La ICH define el límite de cuantificación (Limit of quantification, LOQ) como la cantidad de analito mínima que una técnica de medición particular puede cuantificar con una exactitud y precisión adecuadas [116], siendo su valor válido únicamente bajo las condiciones de aplicación establecidas [117, 119, 121]. Este parámetro cobra relevancia en metodologías utilizadas para la detección de impurezas o degradación de productos, en cambio, cuando el objetivo es cuantificar compuestos, sólo es útil si se requiere medir concentraciones bajas de analito [116, 117, 119, 121].

Existen diferentes aproximaciones para determinar el LOQ, entre ellas, la ICH propone enfoques basados en: evaluación visual, relación señal/ruido y desviación estándar y pendiente de la respuesta [116]. En particular, se abordará el último enfoque mencionado, en el que el LOQ se expresa según la ecuación B.7, donde σ es la desviación estándar de la **respuesta** y S la pendiente de la curva de calibración [116]. El cociente entre ambos parámetros se multiplica por un factor ponderador, en este caso 10, que establece un valor de concentración crítico sobre el que las mediciones tienen una

precisión relativa inferior a 10 % [118–120].

$$LOQ = 10 \frac{\sigma}{S} \quad (\text{B.7})$$

De igual modo, la ICH sugiere dos enfoques para determinar la desviación estándar [116]:

- **Basado en la desviación estándar del blanco:** consiste en medir la señal de respuesta del fondo a través del análisis de un número apropiado de blancos. Después, los resultados de las mediciones se utilizan para el cálculo de la desviación estándar. Resulta útil para metodologías en que la señal de respuesta del blanco es medible, como es el caso de la espectroscopia [117].
- **Basado en la curva de calibración:** consiste en construir y estudiar una curva de calibración en el rango del LOQ. Luego, se puede utilizar la desviación estándar de los residuos o la del intercepto para determinar el parámetro.

Una vez determinado el LOQ, se valida analizando un número adecuado de muestras entorno a su valor [116, 121].

Las directrices de Eurachem son similares a las del ICH pero agregan más detalle. En ellas se señalan algunas consideraciones que se deben tener en cuenta al determinar el LOQ y el límite de detección (que será revisado más adelante) [117]:

- Si el campo de aplicación del método cubre matrices con características muy diferentes, se debe determinar de forma separada la desviación estándar para cada una de ellas.
- La desviación estándar se debe calcular en base a los resultados de la implementación completa del método, incluyendo los pasos de preparación, es decir, debe ser representativo de su implementación.
- Si bien la desviación estándar es obtenida normalmente en condiciones de repetibilidad, al considerar condiciones de precisión intermedia resulta una estimación más confiable.
- La cantidad de replicados analizados debe ser suficiente para estimar de forma adecuada la desviación estándar. Para métodos de validación de metodologías se recomiendan 10, aunque de forma típica se pueden considerar entre 6 y 15.
- Al determinar el valor promedio y desviación estándar del conjunto de réplicas (si se realizan réplicas), la desviación estándar de los resultados se debe dividir por la raíz del número de réplicas. Con este cálculo se está estimando la desviación estándar del promedio de las respuestas, interpretado como el error esperado de la medición [120].
- Si la metodología contiene alguna etapa de corrección con un blanco, al determinar la desviación estándar del promedio se debe considerar el número de réplicas del blanco en el cálculo.

El procedimiento elaborado por Eurachem para calcular el LOQ, y que toma en cuenta los puntos anteriores, consiste en:

1. Analizar 10 réplicas ya sea de blancos o de muestras con una baja concentración de analito.
2. Calcular la desviación estándar de los resultados (s_0) y luego la desviación estándar del promedio de los resultados (s'_0) utilizando la ecuación B.8, donde n es el número de repeticiones (réplicas).

$$s'_0 = \frac{s_0}{\sqrt{n}} \quad (\text{B.8})$$

En caso de aplicarse una etapa de corrección con un blanco de composición fija, la desviación estándar del promedio se calcula utilizando la ecuación B.9, donde n_b es el número de observaciones del blanco que se utilizaron en la corrección.

$$s'_0 = s_0 \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}} \quad (\text{B.9})$$

3. Finalmente, se determina el LOQ por medio de la expresión B.10, donde el factor k_Q es típicamente 10, aunque también es común utilizar los valores 5 y 6 dependiendo del objetivo del método.

$$LOQ = k_Q \cdot s'_0 \quad (\text{B.10})$$

Existen otros procedimientos para determinar el LOQ cuando no se tiene acceso a blancos o muestras con baja concentración de analito, sin embargo, no se profundizará en ellos.

B.1.3. Límite de detección

El límite de detección (Limit of detection, LOD) es definido por la ICH como la cantidad de analito mínima de una muestra que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada [116], es decir, la concentración con la que se obtiene una señal de respuesta significativamente diferente a la señal resultante al medir el blanco o la señal de fondo [146]. Al igual que en el caso del LOQ, este parámetro es relevante en metodologías de detección de impurezas o degradación de productos, mientras que en ensayos de cuantificación solo es útil cuando se trabaja con concentraciones de analito bajas [116, 117, 119].

El cálculo del LOD es similar al del LOQ, por lo que también son válidas y se deben tener en cuenta las diferentes aproximaciones y consideraciones detalladas en el apartado anterior. Así, dependiendo de las directrices seguidas, el valor del LOD se calcula por medio de la ecuación B.11 (presentada en la guía de la ICH [116]) o la ecuación B.12 (presentada en la guía de Eurachem [117]). Vale notar que la nomenclatura de las ecuaciones son las mismas que en el caso del LOQ. En este caso, el factor multiplicador en este caso es 3,3 y 3 respectivamente, los que se originan de realizar un equilibrio entre la probabilidad de cometer un error tipo I y error tipo II [120, 146].

$$LOD = 3,3 \frac{\sigma}{S} \quad (\text{B.11})$$

$$LOD = 3s'_0 \quad (\text{B.12})$$

Por último, se hace énfasis en que para calcular el LOQ y el LOD se deben considerar medios apropiados, dado que los interferentes de la matriz pueden provocar que se obtengan resultados más altos que los obtenidos en muestras acuosas estándar [119].

B.1.4. Otros criterios

A continuación, se presentan criterios de desempeño que no son requeridos en la evaluación de un método analítico pero que aun así es conveniente abordar en la revisión.

B.1.4.1. Sensibilidad

La sensibilidad es el gradiente de la curva de respuesta [117] y se interpreta como la capacidad del método para distinguir diferentes concentraciones [119]. Su valor en torno a una concentración Z_0 se expresa matemáticamente según la ecuación B.13, donde Y y Z corresponden a la señal de respuesta y la concentración de analito respectivamente [118]. Para el caso de curvas lineales, la sensibilidad corresponde a la pendiente de la recta [119, 120].

$$\text{Sensibilidad} = \left(\frac{dY}{dZ} \right)_{Z_0} \quad (\text{B.13})$$

B.1.4.2. Método de adición estándar

El método de adición estándar ya fue descrito anteriormente, sin embargo, se menciona nuevamente debido a que en ocasiones se debe considerar como un criterio independiente. A grandes rasgos, consiste en la adición de diferentes concentraciones de analito a una muestra con una concentración desconocida de este compuesto. Sus principales usos son evaluar la existencia de sesgos generados por la matriz y corregir los efectos proporcionales generados por ella [117, 118, 124]. Este último objetivo se consigue primero determinando y luego extrapolando curvas de calibración específicas para cada muestra que se analiza [118, 120, 124].

B.1.4.3. Robustez

La ICH define a la robustez como la medida de la capacidad de un método analítico para mantenerse imperturbable ante pequeñas variaciones en los parámetros de la metodología, funcionando como un indicador de su fiabilidad durante un uso normal [116]. El estudio de esta característica consiste en evaluar el desempeño de la técnica ante cambios deliberados en las variables (factores) experimentales involucradas en el proceso, para lo que se utilizan diseños experimentales específicos como el diseño de Plackett-Burman [117, 118]. Es de especial interés en las etapas previas de desarrollo, dado que permite identificar futuros problemas de validación, o en situaciones en que se desee traspasar la técnica a otro laboratorio [125]. Algunos ejemplos de variables que se estudian son: temperatura, pH longitud de onda seleccionada, entre otras [118].

B.1.4.4. Incertidumbre

La guía *The Fitness for Purpose of Analytical Methods* elaborada por Eurachem [117] define a la incertidumbre como el intervalo de valores que razonablemente se pueden atribuir a la magnitud que se mide (caracteriza la dispersión), para lo que se tienen que considerar todas las fuentes de error que producen variabilidad [146].

Anexo C

Conceptos estadísticos complementarios

C.1. Información complementaria sobre la prueba t

Para calcular el estadístico t utilizado en la prueba de hipótesis de contraste de medias se debe determinar la desviación estándar de la resta de los promedios de los grupos X e Y . Si las varianzas de cada grupo son similares, la desviación estándar conjunta se determina utilizando la ecuación C.1, donde s_X y s_Y son las desviaciones estándar muestrales de cada grupo y n y m corresponden a sus tamaños muestrales.

$$s_{\bar{X}-\bar{Y}} = \sqrt{\frac{(n-1)s_X^2 + (m-1)s_Y^2}{m+n-2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}} \quad (\text{C.1})$$

En caso de que las varianzas no sean similares, la desviación estándar conjunta se calcula utilizando la ecuación C.2. Sin embargo, al utilizar esta aproximación el estadístico deja de seguir una distribución t , lo que puede ser corregido calculando los grados de libertad de la distribución mediante la ecuación C.3 [126].

$$s_{\bar{X}-\bar{Y}} = \sqrt{\frac{s_X^2}{n} + \frac{s_Y^2}{m}} \quad (\text{C.2})$$

$$df = \frac{[(s_X^2/n) + (s_Y^2/m)]^2}{\frac{(s_X^2/n)^2}{n-1} + \frac{(s_Y^2/m)^2}{m-1}} \quad (\text{C.3})$$

En cuanto al cumplimiento de los supuestos requeridos por la prueba, para comprobar si se cumplen es común utilizar las siguientes pruebas de hipótesis:

- **Prueba de contraste de normalidad Shapiro-Wilks:** en esta prueba se establece como hipótesis nula que la muestra evaluada proviene de una población normal, de esta forma, si el p -valor resultante es superior al nivel de significancia fijado, se falla en rechazar la hipótesis nula debido a que no se contaría con la evidencia estadística suficiente para respaldarla [148].
- **Prueba de Levene:** de forma análoga a la prueba de Shapiro-Wilks, la prueba de Levene plantea como hipótesis nula que la varianza de las muestras son iguales, así, si el p -valor es superior al nivel de significancia fijado, se falla en rechazar la hipótesis nula ya que la evidencia no es suficiente para concluir que no hay homocedasticidad [148]. Si no se cumple este supuesto, la varianza y grados de libertad se calculan utilizando la ecuación C.2, que es la utilizada por defecto en los paquetes estadísticos computacionales.

C.2. Deducción regresores lineales

En el caso de la regresión lineal simple (ecuación 4.8), los estimadores de β_0 y β_1 se calculan derivando la suma de cuadrados en función de cada parámetro del modelo e igualando las expresiones a cero. Desde el sistema de ecuaciones resultante se deducen nuevas expresiones para cada parámetro: el estimador de β_1 , que representa la pendiente de la recta, se estima mediante la expresión C.4, mientras que el valor estimado de β_0 , que representa el intercepto de la recta, se calcula mediante la expresión C.5. Es importante señalar que $\hat{\beta}_0$ y $\hat{\beta}_1$ son solo estimadores de los regresores β_0 y β_1 [126, 127]. En las ecuaciones C.4 y C.5, x_i e y_i corresponden a los valores de la variable independiente y dependiente en la observación i , mientras que \bar{x} e \bar{y} son los valores promedio del total de datos de las mismas variables.

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{C.4})$$

$$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x} \quad (\text{C.5})$$

Al extender el análisis a un sistema de k variables explicativas, se utiliza el modelo general de regresión múltiple presentado en la ecuación C.6, compuesto por un total de $k + 1$ parámetros desconocidos. La metodología con la que se determina el valor de cada parámetro es análoga al caso univariado, pero se desarrolla como un problema de álgebra matricial. Si se tiene un total de n observaciones experimentales, cada observación independiente t se puede escribir según la ecuación C.7 [127].

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + u \quad (\text{C.6})$$

$$y_t = \beta_0 + \beta_1 x_{t1} + \beta_2 x_{t2} + \dots + \beta_k x_{tk} + u \quad (\text{C.7})$$

Denominando $\mathbf{x}_t = (1, x_{t1}, \dots, x_{tk})$ al conjunto de observaciones de las variables explicativas para una observación t y $\boldsymbol{\beta} = (\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k)'$ al conjunto de los $k + 1$ parámetros, el sistema de ecuaciones se reduce a la expresión C.8, en la que \mathbf{x}_t y $\boldsymbol{\beta}$ son vectores de dimensiones $(k + 1) \cdot 1$ [127].

$$y_t = \boldsymbol{\beta} \mathbf{x}_t + \mathbf{u}_t \quad (\text{C.8})$$

Al escribir el sistema completo en notación matricial (ecuación C.9), se identifican tres términos además del vector de parámetros: un vector de observaciones \mathbf{y} , una matriz con las observaciones de las variables explicativas \mathbf{X} y el vector de residuos \mathbf{u} , de dimensiones $n \cdot 1$, $n \cdot (k + 1)$ y $n \cdot 1$ respectivamente. Aplicando la metodología MCO y desarrollando algebraicamente las expresiones de las derivadas, se obtiene finalmente la ecuación C.10 con la que se calculan los estimadores de los parámetros del modelo [127].

$$\mathbf{y} = \boldsymbol{\beta} \mathbf{X} + \mathbf{u} \quad (\text{C.9})$$

$$\hat{\boldsymbol{\beta}} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y} \quad (\text{C.10})$$

C.3. Definiciones útiles

Para finalizar la revisión, a continuación se abordarán conceptos estadísticos importantes de comprender al interpretar y analizar los datos experimentales:

- **Media:** la media poblacional, valor esperado o esperanza (μ) es un estadístico que describe la tendencia central de un conjunto de puntos. Si X es una variable aleatoria discreta, su esperan-

za está definida por la ecuación C.11, donde $f(x)$ es la función de densidad de probabilidad de X [127].

$$E(X) = \mu = \sum_{j=1}^n x_j f(x_j) \quad (\text{C.11})$$

El promedio muestral es un estimador de la esperanza y está definido matemáticamente por la ecuación C.12 [127].

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{C.12})$$

- **Mediana:** estadístico que describe la tendencia central de un conjunto de puntos. Al igual que el promedio, es un estimador de la media y corresponde al valor central del conjunto de datos al ser ordenados de menor a mayor [127].
- **Varianza y desviación estándar:** la varianza es un estadístico que describe la distancia esperada entre una variable aleatoria y su media. Su definición matemática se muestra en la ecuación C.13 [127].

$$Var(X) = \sigma = E[(X - \mu)^2] \quad (\text{C.13})$$

La varianza muestral (s^2), de forma análoga al promedio, es un estimador de la varianza poblacional y se define matemáticamente por la ecuación C.14. [127].

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{C.14})$$

Por otra parte, la desviación estándar (σ , sd o s) es la raíz cuadrada de la varianza.

- **Coefficiente de correlación:** medida de la dependencia lineal entre dos variables aleatorias. Puede tomar valores entre -1 y 1, donde 1 implica dependencia lineal perfecta, 0 implica que no hay dependencia lineal y -1 implica que existe una dependencia lineal negativa perfecta. Su definición matemática se presenta en la ecuación C.15, donde X e Y son variables aleatorias y $cov()$ es la covarianza entre ellas. La covarianza también es una medida de la dependencia lineal entre dos variables y su definición matemática se presenta en la ecuación C.16 [127].

$$corr(X, Y) = \frac{cov(X, Y)}{sd(X) \cdot sd(Y)} \quad (\text{C.15})$$

$$cov(X, Y) = E[(X - \mu_X)(Y - \mu_Y)] \quad (\text{C.16})$$

- **Boxplot:** diagrama que presenta de forma gráfica características del conjunto de observaciones [146]. En la figura C.1 se muestra un ejemplo de este tipo de diagrama y se señalan las características que entrega.

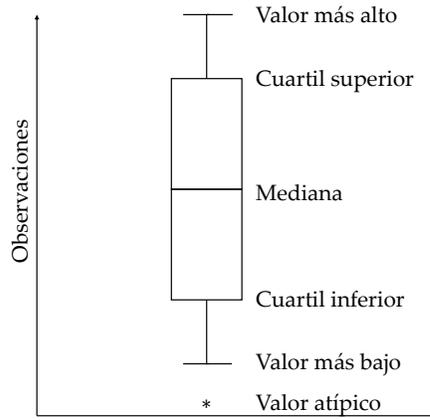


Figura C.1: Boxplot. Adaptado del texto *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* [146].

En cuanto a las definiciones relacionadas con el ajuste lineal de observaciones experimentales, es importante tener nociones sobre los siguientes conceptos:

- **Residuales de la regresión \hat{u} :** corresponden a la diferencia entre el valor de la observación y el ajustado. Su definición matemática para el caso univariado está dada por la ecuación C.17, donde y_i es la observación experimental, \hat{y}_i su valor ajustado, x_i la variable explicativa y $\hat{\beta}_0$ y $\hat{\beta}_1$ los estimadores de los parámetros [126].

$$\hat{u}_i = y_i - \hat{y}_i = y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_i \quad (\text{C.17})$$

- **Coefficiente de determinación (R^2):** estadístico utilizado para evaluar la calidad de un ajuste lineal (bondad de ajuste). Su valor representa la proporción de la variación muestral de la variable dependiente (y) que es explicada por la o las variables independientes. Una de sus definiciones matemáticas se muestra en la ecuación C.18, donde \hat{u}_i son los residuos de la regresión, y_i las observaciones e \bar{y} el promedio de las observaciones de la variable dependiente. De esta forma, si la suma cuadrada de los residuos es pequeña, significa que gran parte de la variabilidad de y es explicada, y entonces el coeficiente es cercano a 1. En caso contrario, la suma cuadrada de los residuos se vuelve similar al término del denominador (suma total de cuadrados) implicando que el ajuste no es bueno [127].

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \hat{u}_i^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{C.18})$$

- **Varianza y error estándar de los estimadores:** La varianza del estimador de un parámetro j de la regresión está definida por la ecuación C.19, donde R_j es el coeficiente de determinación de la regresión de x_j sobre las demás variables independientes y σ la varianza del error (u) [127].

$$\text{Var}(\hat{\beta}_j) = \frac{\sigma^2}{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 (1 - R_j^2)} \quad (\text{C.19})$$

Por otra parte, el error estándar del estimador de un parámetro j de la regresión es un estimador de su desviación estándar, por lo que representa una medida de su precisión. Este estadístico

está definido por la ecuación C.20, donde s es la estimación de la desviación estándar de los errores [127].

$$ee(\hat{\beta}_j) = \frac{s}{(\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 (1 - R_j^2))^{1/2}} \quad (C.20)$$

La varianza del error se estima por medio de la ecuación C.21, en la que utiliza a los residuales de la regresión (\hat{u}) como estimadores. En esta ecuación, \hat{u}_i es el residual de la observación i , n el número de observaciones y k el número de variables explicativas.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \hat{u}_i^2}{n - k - 1} \quad (C.21)$$

- **Intervalos de predicción:** el intervalo de predicción para un \hat{y}_0 predicho por la regresión es un rango de valores que contiene a y_0 (valor real) con una probabilidad igual a $1 - \alpha$, donde α es el nivel de significancia fijado. La incertidumbre de la medición posee dos fuentes: errores en la implementación de la técnica y en la estimación de los parámetros. Al sumar ambas fuentes de variabilidad se obtiene una expresión para la incertidumbre total (e^0) de y_0 , dada por la ecuación C.22 [120, 127].

$$Var(e^0) = Var(\hat{y}^0) + \sigma = \sigma \left(\frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right) \quad (C.22)$$

Cabe aclarar que la ecuación anterior es válida para modelos con solo una variable explicativa. A partir de la varianza de la incertidumbre se deduce la ecuación C.23 para el error estándar, en esta ecuación s es el estimador de la desviación estándar del error (u) y n el número de mediciones. Finalmente, el intervalo de predicción se obtiene al fijar el nivel de significancia, calcular el valor crítico y multiplicarlo por el error estándar [120, 127]. Por ejemplo, para un nivel de significancia igual a 0,99 y $n - 2$ grados de libertad, resulta la expresión C.24.

$$ee(e^0) = s \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (C.23)$$

$$y^0 \pm t_{0,005} \cdot ee(e^0) \quad (C.24)$$

- **Análisis de residuos:** entre otras herramientas, la construcción de gráficas de residuos es útil para evaluar la calidad del modelo y el cumplimiento de los supuestos del MCO. Para efectos del trabajo, se utilizan tres tipos de gráficas:
 - **Gráficas de dispersión valores ajustados versus observaciones experimentales:** permiten determinar si el modelo implementado es capaz de capturar la variabilidad de las observaciones experimentales. En caso de que sea capaz de capturar la variabilidad se esperaría que los puntos en el plano se posicionaran sobre una recta de pendiente unitaria e intercepto cero. Si esta no ocurre, es posible que el modelo propuesto posea errores de especificación de variables.
 - **Gráficas de dispersión residuos versus valores ajustados:** en este caso, en base a los supuestos del MCO, se esperaría que los puntos en el plano se distribuyeran aleatoriamente dentro de una banda horizontal con una cantidad de residuos positivos similar a los negativos, como se muestra en la Figura C.2 (a). Si la dispersión de los puntos no se

mantiene constante, como se observa en la Figura C.2 (b), significa que el ajuste no cumple el supuesto de homocedasticidad y, por tanto, los parámetros estimados no son los de varianza mínima. Por último, si se observa correlación o dependencia entre las variables, como en la Figura C.2 (c), es probable que el modelo no represente de forma correcta a los datos y, por ejemplo, existen variables importantes que se están omitiendo [124, 126].

- **Gráficos cuantil cuantil (*qq-plot*):** en estos gráficos se compara la distribución de una muestra, en este caso los residuos, con una distribución normal teórica, siendo útil para evaluar el supuesto de normalidad y detectar valores atípicos. Si se cumple el supuesto, se esperaría que los puntos formen una línea recta sobre el plano dado que los cuantiles coinciden [124, 126]. Un ejemplo de esta gráfica se presenta en la Figura C.3.

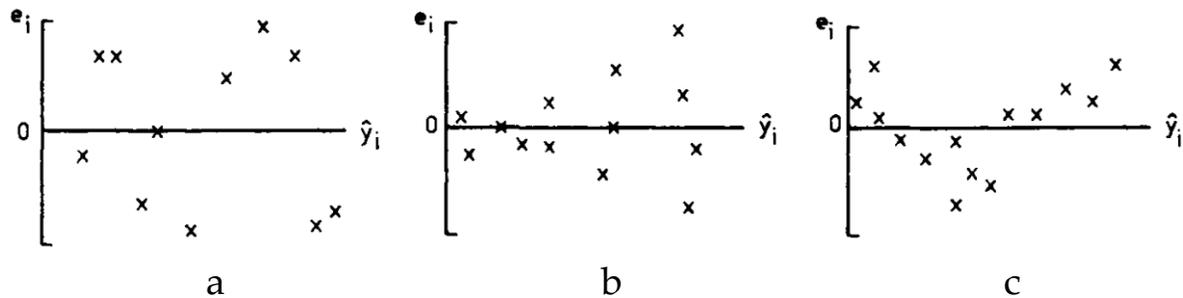


Figura C.2: Ejemplo gráficas de dispersión residuos versus valores ajustados. Adaptado del texto *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Volume 20, Part 1* [124].

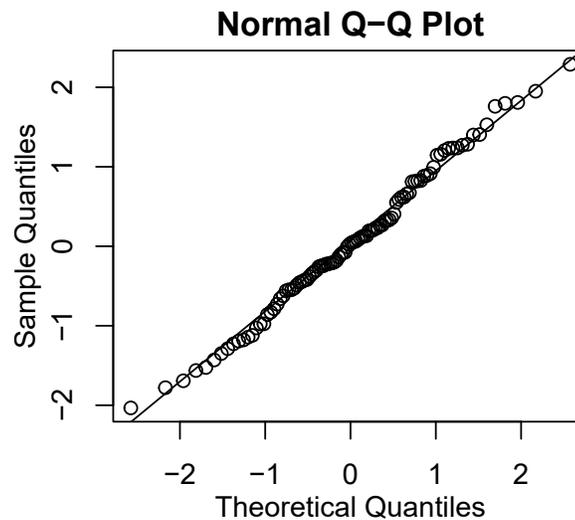


Figura C.3: Ejemplo gráfica cuantil cuantil para una muestra de 100 observaciones experimentales.

Anexo D

Información complementaria metodología

D.1. Diseño experimental

A continuación, se presenta en detalle el diseño experimental implementado en el estudio del efecto conjunto de los interferentes.

Tabla D.1: Diseño experimental. Concentraciones expresadas en mg/L.

n° exp.	Abs.	C_{PAM}	C_{esp}	$C_{Na_2SO_4}$	C_{KCl}	C_{CaCl_2}	C_{NaHCO_3}	pH	T°C	Fecha
1	0,635	6	0	1553	347	1467	62	6,1	23,5	25-ene
2	0,643	6	12	1553	347	1467	62	6,2	23,6	25-ene
3	0,636	6	6	1553	347	1467	41	6,1	23,4	25-ene
4	0,644	6	6	1553	347	1467	83	6,3	23,2	25-ene
5	0,644	6	6	148	347	1467	62	6,2	23,1	25-ene
6	0,689	6	6	2957	347	1467	62	6,4	23,9	25-ene
7	0,573	0	6	1553	347	1467	62	6,4	23,7	25-ene
8	0,710	12	6	1553	347	1467	62	6,3	23,6	25-ene
9	0,465	6	0	1553	347	734	62	6,4	23,3	25-ene
10	0,476	6	12	1553	347	734	62	6,4	23,2	25-ene
11	0,488	6	6	1553	347	734	41	5,9	24,2	25-ene
12	0,498	6	6	1553	347	734	83	6,1	23,8	25-ene
13	0,448	6	6	148	347	734	62	6,1	23,7	25-ene
14	0,519	6	6	2957	347	734	62	6,3	23	25-ene
15	0,394	0	6	1553	347	734	62	6,2	23,4	25-ene
16	0,484	0	12	1553	347	1100	62	6,4	23,2	26-ene
17	0,626	12	12	1553	347	1100	62	6,3	23,5	26-ene
18	0,524	6	6	148	347	1100	83	6,4	23,3	26-ene
19	0,576	6	6	2957	347	1100	41	6,5	22,9	26-ene
20	0,569	6	6	2957	347	1100	83	6,5	23	26-ene
21	0,508	0	6	2957	347	1100	62	6,5	24,1	26-ene
22	0,642	12	6	2957	347	1100	62	6,6	23,4	26-ene
23	0,568	6	0	2957	347	1100	62	6,6	23,4	26-ene
24	0,558	6	12	148	347	1100	62	6,6	23,1	26-ene
25	0,563	6	12	2957	347	1100	62	6,6	23	26-ene
26	0,494	0	6	1553	347	1100	83	6,3	23,6	26-ene
27	0,637	12	6	1553	347	1100	83	6,4	23,7	26-ene
28	0,556	6	0	1553	347	1100	83	6,4	23,5	26-ene
29	0,553	6	12	1553	347	1100	41	6,4	23,3	26-ene
30	0,548	6	12	1553	347	1100	83	6,4	23	26-ene
31	0,498	0	0	1553	347	1100	62	6,3	23,9	27-ene
32	0,633	12	0	1553	347	1100	62	6,4	23,3	27-ene
33	0,537	6	6	148	347	1100	41	6,3	23,4	27-ene
34	0,452	0	6	148	347	1100	62	6,4	22,9	27-ene
35	0,580	12	6	148	347	1100	62	6,3	22,6	27-ene
36	0,532	6	0	148	347	1100	62	6,5	23,3	27-ene
37	0,482	0	6	1553	347	1100	41	6,5	23	27-ene
38	0,638	12	6	1553	347	1100	41	6,4	23	27-ene
39	0,550	12	6	1553	347	734	62	6,5	23	27-ene
40	0,534	6	0	1553	347	1100	41	6,3	23	27-ene
41	0,592	6	6	1553	347	1100	62	6,6	23,7	27-ene
42	0,593	6	6	1553	347	1100	62	6,8	24,2	27-ene
43	0,575	6	6	1553	347	1100	62	6,7	23,7	27-ene
44	0,570	6	6	1553	347	1100	62	6,7	23,2	27-ene
45	0,556	6	6	1553	347	1100	62	6,6	22,9	27-ene
46	0,572	6	6	1553	347	1100	62	6,5	24,2	27-ene

Anexo E

Información complementaria resultados estudios experimentales

E.1. Información complementaria resultados del estudio de los efectos fijos individuales de los interferentes

En este apartado se presentan en detalle las características de las medidas experimentales y los resultados del efecto fijo individual de cada interferente. Los contenidos de cada subsección corresponden a:

- Estadística descriptiva de las medidas experimentales.
- Resultados de los ajustes lineales de las observaciones experimentales. En las tablas cada columna corresponde a un modelo, los valores asociados a las variables son los efectos y los valores en paréntesis su error estándar. Este tipo de tablas se dividen en tres partes: en la primera, se presentan los efectos individuales de cada variable; en la segunda, los efectos de las interacciones; y en la tercera, información sobre el ajuste, por ejemplo: el coeficiente de determinación, el error estándar de los residuos y la significancia global del modelo. Por último, los asteriscos representan la significancia de un efecto: tres asteriscos indican que el efecto es significativo a un nivel de significancia de 0,001, un asterisco indica que el efecto es significativo a un nivel de significancia de 0,05 y ningún asterisco implica que la variable no es significativa para un nivel de significancia inferiores a 0,1.
- Gráficas de diagnóstico del ajuste seleccionado para explicar la variabilidad de las observaciones experimentales.

Por último, se detallan los motivos de la elección de los modelos lineales que se utilizaron para explicar la variabilidad de los datos en el desarrollo del trabajo.

E.1.1. Resultados estudio efecto sulfato de sodio

E.1.1.1. Análisis exploratorio de datos

En la Tabla E.1 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de Na₂SO₄ fijo (1100 ppm). Cada columna caracteriza una distribución de 6 mediciones ejecutadas a partir de los tres batches y distribuidas en dos días (dos mediciones por batch).

Tabla E.1: Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de Na₂SO₄ fijo (1100 ppm). SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	Absorbancia				
Mínimo	0,0792	0,0907	0,127	0,146	0,157
1er cuartil	0,0831	0,0998	0,133	0,152	0,171
Mediana	0,0833	0,1061	0,141	0,155	0,176
Promedio	0,0838	0,1046	0,139	0,154	0,174
3er cuartil	0,0846	0,1075	0,144	0,157	0,180
Máximo	0,0889	0,1189	0,151	0,158	0,187
SD	0,0031	0,0096	0,0088	0,0045	0,0105

En la Tabla E.2 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de Na₂SO₄ fijo (1100 ppm). Cada columna caracteriza una distribución de 6 mediciones ejecutadas a partir de los tres batches y distribuidas en dos días (dos mediciones por batch).

Tabla E.2: Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de Na₂SO₄ fijo (1100 ppm). SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	pH				
Mínimo	5,50	5,50	5,50	5,40	5,40
1er cuartil	5,58	5,65	5,60	5,53	5,53
Mediana	5,80	5,80	5,70	5,60	5,60
Promedio	6,17	6,18	6,08	5,80	5,77
3er cuartil	6,25	6,25	6,17	5,90	5,83
Máximo	8,00	8,00	7,70	6,70	6,60
SD	0,96	0,94	0,84	0,49	0,44

En la Tabla E.3 se presentan las concentraciones de Na₂SO₄ en las diluciones utilizadas en el

estudio del efecto fijo del mismo compuesto interferente. Cabe destacar que las concentraciones se determinaron de forma matemática, por lo que están sujeta a error experimentales.

Tabla E.3: Concentraciones de Na_2SO_4 en las diluciones utilizadas para estudiar el efecto fijo del compuesto sobre la respuesta de la técnica analítica.

Muestra	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
Concentración Na_2SO_4 (ppm)					
Batch 1 - día 1	1103	1100	1096	1098	1099
Batch 2 - día 1	1102	1099	1099	1099	1100
Batch 3 - día 1	1101	1098	1098	1098	1100
Batch 1 - día 2	1101	1099	1099	1098	1100
Batch 2 - día 2	1101	1100	1100	1097	1099
Batch 3 - día 2	1101	1100	1099	1098	1099

E.1.1.2. Ajuste lineal

En la Tabla E.4 se presentan los resultados de los ajustes lineales implementados para representar el comportamiento de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentración de Na_2SO_4 fija (1100 ppm) y concentraciones de HPAM variables.

Tabla E.4: Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de Na_2SO_4 fijas (1100 ppm) y concentraciones de HPAM variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: '***', $p < 0,01$: '**', $p < 0,05$: '*', $p < 0,1$: '.'.

Variable de control	Variable dependiente: absorbancia			
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Intercepto	1,5236 (1,8445)	1,1744 (1,6261)	0,0490** (0,0147)	0.0607*** (0,0037)
Conc. HPAM	0,0141* (0,0062)	0,0115*** (0,0007)	0,0117*** (0,0006)	0,0116*** (0,0006)
pH	0,0040 (0,0056)	0,0018 (0,0023)	0.0018 (0,0022)	
Conc. Na_2SO_4	-0,0014 (0,0017)	-0,0010 (0,0015)		
Interacciones				
Conc. HPAM·pH	-0,0005 (0,0011)			
Observaciones	30	30	30	30
R^2	0,942	0,942	0,940	0,939
R^2 ajustado	0,923	0,935	0,936	0,937
ee residuos	0,0089 (gl=25)	0,0087 (gl=26)	0,0085 (gl=27)	0,0086 (gl=28)
Estadístico F	101 (gl=4, 25)	140 (gl=3, 26)	213 (gl=2, 27)	431 (gl=1, 28)

El modelo número 4 fue el seleccionado para explicar la variabilidad de las mediciones de absorbancia de las diluciones con concentración de Na_2SO_4 fija (1100 ppm) y concentraciones de HPAM variables. Las gráficas de diagnóstico del ajuste lineal se muestran en la figura E.1.

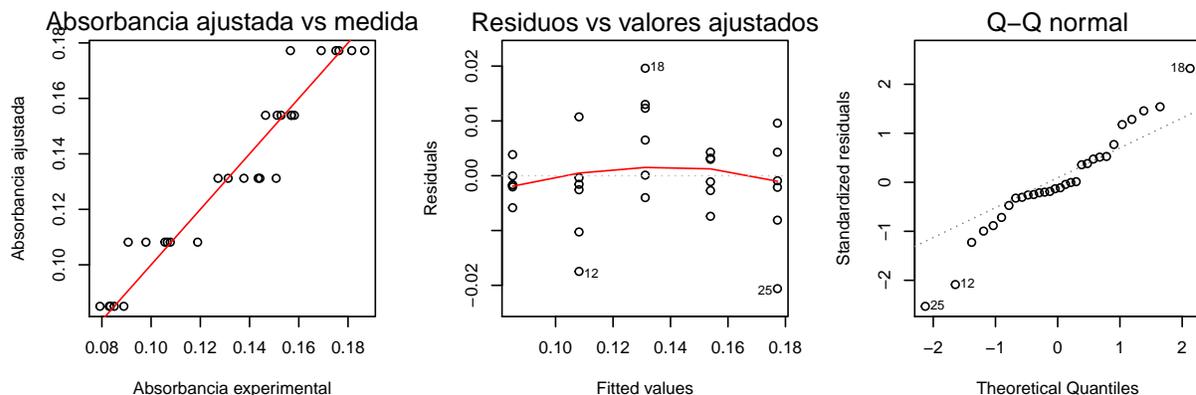


Figura E.1: Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM variable y Na_2SO_4 fija (1100 ppm). A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.

E.1.2. Resultados estudio efecto espumante

E.1.2.1. Análisis exploratorio de datos

En las Tabla E.5 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de espumante fijo (12 ppm). Cada columna caracteriza una distribución de 6 mediciones ejecutadas a partir de los tres batches y distribuidas en dos días (dos mediciones por batch).

Tabla E.5: Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de espumante fijo (12 ppm). SD: Desviación estándar.

Estadístico	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	Absorbancia				
Mínimo	0,0866	0,115	0,149	0,174	0,210
1er cuartil	0,0912	0,123	0,152	0,178	0,217
Mediana	0,0989	0,131	0,161	0,184	0,221
Promedio	0,0983	0,129	0,162	0,183	0,220
3er cuartil	0,1038	0,136	0,171	0,188	0,225
Máximo	0,1113	0,139	0,176	0,190	0,228
SD	0,0094	0,010	0,012	0,007	0,006

En las Tabla E.6 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de espumante fijo (12 ppm). Cada columna caracteriza una distribución de 6 mediciones ejecutadas a partir de los tres batches y distribuidas en dos días (dos mediciones por batch).

Tabla E.6: Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de espumante fijo (12 ppm). SD: Desviación estándar.

Estadístico	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	pH				
Mínimo	6,30	6,10	6,00	5,90	5,80
1er cuartil	6,50	6,25	6,15	6,08	6,05
Mediana	6,65	6,55	6,40	6,35	6,25
Promedio	6,73	6,58	6,42	6,35	6,25
3er cuartil	6,95	6,85	6,65	6,55	6,45
Máximo	7,30	7,20	6,90	6,90	6,70
SD	0,37	0,43	0,35	0,37	0,33

En la Tabla E.7 se presentan las concentraciones de espumante en las diluciones utilizadas en el estudio del efecto fijo del mismo compuesto interferente. Cabe destacar que las concentraciones se determinaron de forma matemática, por lo que están sujeta a error experimentales.

Tabla E.7: Concentraciones de espumante en las diluciones utilizadas para estudiar el efecto fijo del compuesto sobre la respuesta de la técnica analítica.

Muestra	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	Concentración espumante (ppm)				
Batch 1 - día 1	12,0	12,0	11,9	12,0	12,0
Batch 2 - día 1	12,0	12,0	11,9	12,0	12,0
Batch 3 - día 1	12,0	12,0	11,9	12,0	12,0
Batch 1 - día 2	12,0	12,0	11,9	12,0	12,0
Batch 2 - día 2	12,0	12,0	11,9	12,0	12,0
Batch 3 - día 2	12,0	12,0	11,9	12,0	12,0

E.1.2.2. Ajuste lineal

En la Tabla E.8 se presentan los resultados de los ajustes lineales implementados para representar el comportamiento de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentración de espumante fija (12 ppm) y concentraciones de HPAM variables.

Tabla E.8: Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de espumante fijas (12 ppm) y concentraciones de HPAM variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: '***', $p < 0,01$: '**', $p < 0,05$: '*', $p < 0,1$: '.'.

Variable de control	Variable dependiente: absorbancia			
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Intercepto	0,7995 (1,2205)	0,6808 (1.1379)	0,1666*** (0,0279)	0,0673*** (0,0039)
Conc. HPAM	0.0171 . (0,0098)	0,0141*** (0,0006)	0,0141*** (0,0006)	0.0150*** (0,0006)
pH	-0,0117 (0,0097)	-0.0144** (0,0041)	-0,0145** (0,0041)	
Conc. espumante	-0,0545 (0,1038)	-0,0431 (0,0953)		
Interacciones				
Conc. HPAM·pH	-0,0005 (0,0015)			
Observaciones	30	30	30	30
R^2	0,973	0,973	0,972	0,959
R^2 ajustado	0,968	0,969	0,970	0,958
ee residuos	0,0078 (gl=25)	0,0077 (gl=26)	0,0076 (gl=27)	0,0090 (gl=28)
Estadístico F	222 (gl=4, 25)	307 (gl=3, 26)	474 (gl=2, 27)	657 (gl=1, 28)

El modelo número 4 fue el seleccionado para explicar la variabilidad de las mediciones de absorbancia de las diluciones con concentración de espumante fija (12 ppm) y concentraciones de HPAM variables. Las gráficas de diagnóstico del ajuste lineal se muestran en la figura E.2.

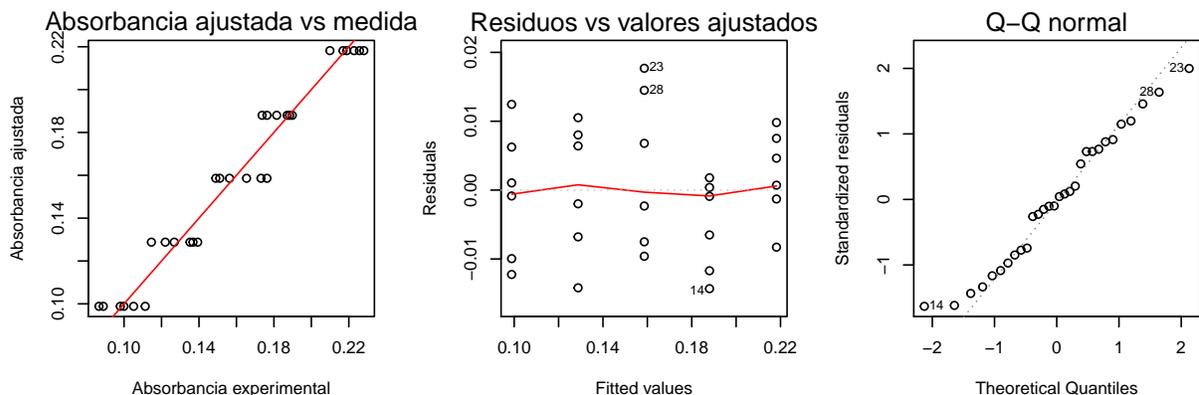


Figura E.2: Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM variable y espumante fija (12 ppm). A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.

E.1.3. Resultados estudio efecto cloruro de potasio

E.1.3.1. Análisis exploratorio de datos

En la Tabla E.9 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de KCl fijo (315 ppm). Cada columna caracteriza una distribución de 6 mediciones ejecutadas a partir de los tres batches y distribuidas en dos días (dos mediciones por batch).

Tabla E.9: Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de KCl fijo (315 ppm). SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	Absorbancia				
Mínimo	0,139	0,164	0,193	0,203	0,234
1er cuartil	0,145	0,166	0,201	0,208	0,235
Mediana	0,147	0,167	0,202	0,212	0,238
Promedio	0,147	0,171	0,204	0,214	0,238
3er cuartil	0,148	0,175	0,207	0,218	0,240
Máximo	0,153	0,186	0,217	0,232	0,245
SD	0,005	0,009	0,008	0,011	0,004

En la Tabla E.10 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de KCl fijo (315 ppm). Cada columna caracteriza una distribución de 6 mediciones ejecutadas a partir de los tres batches y distribuidas en dos días (dos mediciones por batch).

Tabla E.10: Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de KCl fijo (315 ppm). SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	pH				
Mínimo	5,00	5,00	5,00	5,00	4,90
1er cuartil	5,10	5,00	5,00	5,00	5,00
Mediana	5,35	5,25	5,25	5,25	5,25
Promedio	5,43	5,37	5,33	5,33	5,32
3er cuartil	5,75	5,65	5,58	5,58	5,58
Máximo	6,00	6,00	5,58	5,58	5,90
SD	0,42	0,43	0,39	0,39	0,41

En la Tabla E.11 se presentan las concentraciones de KCl en las diluciones utilizadas en el estudio del efecto fijo del mismo compuesto interferente. Cabe destacar que las concentraciones se determinaron de forma matemática, por lo que están sujeta a error experimentales.

Tabla E.11: Concentraciones de KCl en las diluciones utilizadas para estudiar el efecto fijo del compuesto sobre la respuesta de la técnica analítica.

Muestra	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	Concentración KCl (ppm)				
Batch 1 - día 1	315	314	314	317	316
Batch 2 - día 1	315	314	314	317	316
Batch 3 - día 1	315	314	314	317	316
Batch 1 - día 2	315	314	314	317	316
Batch 2 - día 2	315	314	314	317	316
Batch 3 - día 2	315	314	314	317	316

E.1.3.2. Ajuste lineal

En la Tabla E.12 se presentan los resultados de los ajustes lineales implementados para representar el comportamiento de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentración de KCl fija (315 ppm) y concentraciones de HPAM variables.

Tabla E.12: Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de KCl fijas (315 ppm) y concentraciones de HPAM variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: '***', $p < 0,01$: '**', $p < 0,05$: '* ', $p < 0,1$: ' . '.

Variable de control	Variable dependiente: absorbancia			
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Intercepto	1,3229** (0,4240)	1,3323** (0,4173)	1,3388** (0,4228)	0,1254*** (0,0037)
Conc. HPAM	0,0162* (0,0071)	0,0127*** (0,0006)	0,0127*** (0,0007)	0,0114*** (0,0006)
pH	0,0086 (0,0086)	0,0048 (0,0037)		
Conc. KCl	-0,0040** (0,0014)	-0,0039** (0,0013)	-0,0039** (0,0014)	
Interacciones				
Conc. HPAM·pH	-0,0006 (0,0013)			
Observaciones	30	30	30	30
R^2	0,956	0,956	0,953	0,938
R^2 ajustado	0,949	0,950	0,949	0,936
ee residuos	0,0076 (gl=25)	0,0075 (gl=26)	0,0076 (gl=27)	0,0055 (gl=28)
Estadístico F	136 (gl=4, 25)	186 (gl=3, 26)	271 (gl=2, 27)	425 (gl=1, 28)

El modelo número 4 fue el seleccionado para explicar la variabilidad de las mediciones de absorbancia de las diluciones con concentración de KCl fija (315 ppm) y concentraciones de HPAM variables. Las gráficas de diagnóstico del ajuste lineal se muestran en la figura E.3.

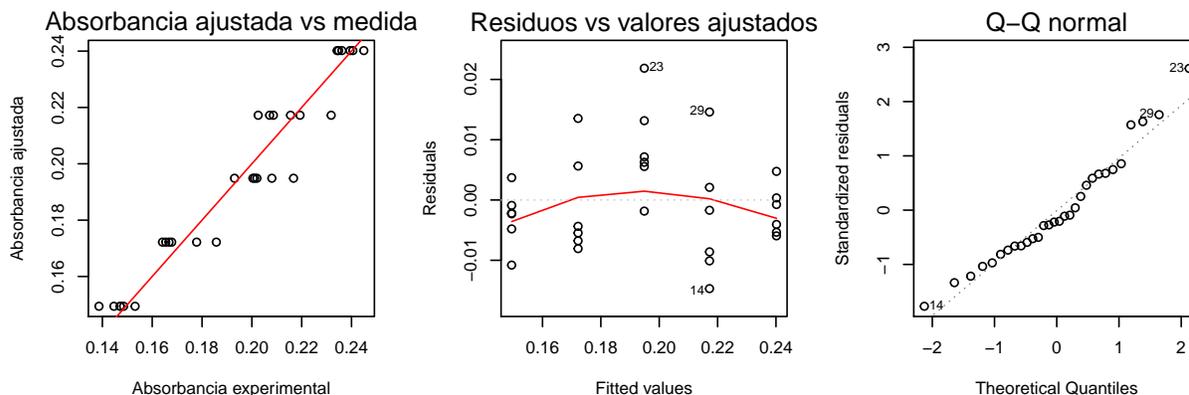


Figura E.3: Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM variable y KCl fija (315 ppm). A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.

E.1.4. Resultados estudio efecto cloruro de calcio

E.1.4.1. Análisis exploratorio de datos

En la Tabla E.13 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentración de HPAM variable y con contenido de CaCl_2 fijo (832 ppm). Cada columna caracteriza una distribución de 6 mediciones ejecutadas a partir de los tres batches y distribuidas en dos días (dos mediciones por batch).

Tabla E.13: Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de CaCl_2 fijo (832 ppm). SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	Absorbancia				
Mínimo	0,328	0,364	0,378	0,398	0,415
1er cuartil	0,341	0,376	0,388	0,404	0,420
Mediana	0,349	0,378	0,396	0,412	0,429
Promedio	0,347	0,377	0,395	0,411	0,429
3er cuartil	0,353	0,382	0,403	0,418	0,440
Máximo	0,360	0,385	0,413	0,422	0,442
SD	0,012	0,007	0,013	0,010	0,012

En la Tabla E.14 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de

diluciones con concentración de HPAM variable y con contenido de CaCl_2 fijo (832 ppm). Cada columna caracteriza una distribución de 6 mediciones ejecutadas a partir de los tres batches y distribuidas en dos días (dos mediciones por batch).

Tabla E.14: Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de CaCl_2 fijo (832 ppm). SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	pH				
Mínimo	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
1er cuartil	5,15	5,15	5,08	5,05	5,12
Mediana	5,35	5,30	5,30	5,25	5,25
Promedio	5,28	5,23	5,22	5,20	5,22
3er cuartil	5,40	5,30	5,30	5,30	5,30
Máximo	5,50	5,40	5,40	5,40	5,40
SD	0,194	0,151	0,172	0,167	0,147

En la Tabla E.15 se presentan las concentraciones de CaCl_2 en las diluciones utilizadas en el estudio del efecto fijo del mismo compuesto interferente. Cabe destacar que las concentraciones se determinaron de forma matemática, por lo que están sujeta a error experimentales.

Tabla E.15: Concentraciones de CaCl_2 en las diluciones utilizadas para estudiar el efecto fijo del compuesto sobre la respuesta de la técnica analítica.

Muestra	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	Concentración CaCl_2 (ppm)				
Batch 1 - día 1	832	832	832	833	831
Batch 2 - día 1	832	832	833	833	831
Batch 3 - día 1	832	832	832	833	831
Batch 1 - día 2	832	832	831	833	831
Batch 2 - día 2	832	832	832	833	831
Batch 3 - día 2	832	832	832	833	831

E.1.4.2. Ajuste lineal

En la Tabla E.16 se presentan los resultados de los ajustes lineales implementados para representar el comportamiento de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentración de CaCl₂ fija (832 ppm) y concentraciones de HPAM variables.

Tabla E.16: Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de CaCl₂ fijas (832 ppm) y concentraciones de HPAM variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: p<0,001: '***', p<0,01: '**', p<0,05: '* ', p<0,1: '. '.

Variable de control	Variable dependiente: absorbancia			
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Intercepto	0,3790 (2,0162)	0,4015 (1,9747)	0,5958*** (0,0487)	0,3309*** (0,0048)
Conc. HPAM	0,0129 (0,0177)	0,0096*** (0,0005)	0,0096*** (0,0005)	0,0101*** (0,0007)
pH	-0,0467* (0,0213)	-0,0501*** (0,0094)	-0,0502*** (0,0092)	
Conc. CaCl ₂	0,0002 (0,0024)	0,0002 (0,0024)		
Interacciones				
Conc. HPAM-pH	-0,0006 (0,0034)			
Observaciones	30	30	30	30
R ²	0,941	0,941	0,941	0,875
R ² ajustado	0,931	0,934	0,936	0,871
ee residuos	0,0080 (gl=25)	0,0079 (gl=26)	0,0077 (gl=27)	0,011 (gl=28)
Estadístico F	99,1 (gl=4, 25)	137 (gl=3, 26)	214 (gl=2, 27)	196 (gl=1, 28)

El modelo número 4 fue el seleccionado para explicar la variabilidad de las mediciones de absorbancia de las diluciones con concentración de CaCl_2 fija (832 ppm) y concentraciones de HPAM variables. Las gráficas de diagnóstico del ajuste lineal se muestran en la figura E.4.

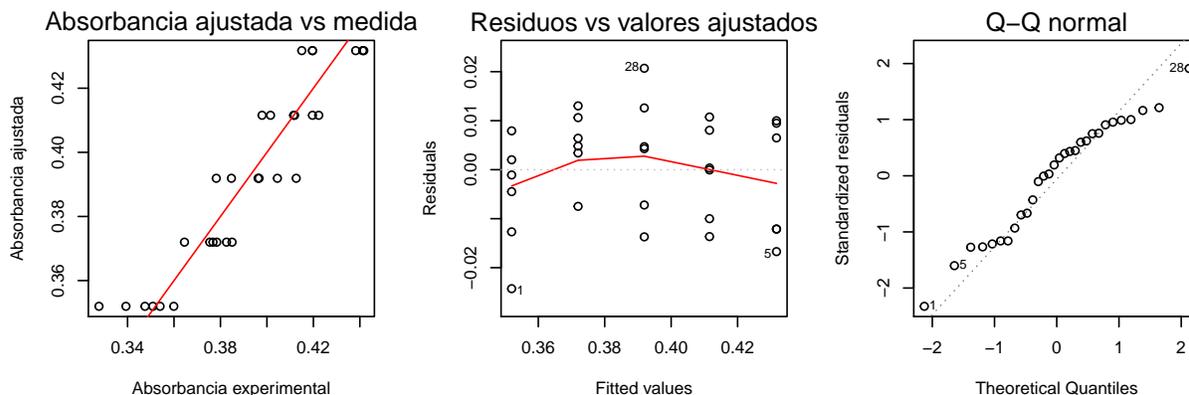


Figura E.4: Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM variable y CaCl_2 fija (832 ppm). A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.

E.1.5. Resultados estudio efecto bicarbonato de sodio

E.1.5.1. Análisis exploratorio de datos

En la Tabla E.17 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de NaHCO_3 fijo (62 ppm). Cada columna caracteriza una distribución de 6 mediciones ejecutadas a partir de los tres batches y distribuidas en dos días (dos mediciones por batch).

Tabla E.17: Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de NaHCO_3 fijo (62 ppm). SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	Absorbancia				
Mínimo	0,0667	0,0884	0,113	0,133	0,158
1er cuartil	0,0670	0,0899	0,116	0,137	0,166
Mediana	0,0677	0,0931	0,121	0,138	0,166
Promedio	0,0688	0,0944	0,120	0,139	0,167
3er cuartil	0,0693	0,0967	0,124	0,141	0,168
Máximo	0,0741	0,1051	0,126	0,146	0,175
SD	0,0028	0,0063	0,005	0,004	0,005

En la Tabla E.18 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de NaHCO₃ fijo (62 ppm). Cada columna caracteriza una distribución de 6 mediciones ejecutadas a partir de los tres batches y distribuidas en dos días (dos mediciones por batch).

Tabla E.18: Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM variables y con contenido de NaHCO₃ fijo (62 ppm). SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	pH				
Mínimo	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60
1er cuartil	6,72	6,62	6,70	6,62	6,62
Mediana	6,80	6,70	6,70	6,70	6,70
Promedio	6,83	6,78	6,77	6,73	6,73
3er cuartil	6,88	6,85	6,78	6,78	6,78
Máximo	7,20	7,20	7,10	7,00	7,00
SD	0,21	0,23	0,18	0,15	0,15

En la Tabla E.19 se presentan las concentraciones de NaHCO₃ en las diluciones utilizadas en el estudio del efecto fijo del mismo compuesto interferente. Cabe destacar que las concentraciones se determinaron de forma matemática, por lo que están sujeta a error experimentales.

Tabla E.19: Concentraciones de NaHCO₃ en las diluciones utilizadas para estudiar el efecto fijo del compuesto sobre la respuesta de la técnica analítica.

Muestra	Concentración HPAM				
	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
	Concentración NaHCO₃ (ppm)				
Batch 1 - día 1	62	62	62	62	62
Batch 2 - día 1	62	62	62	62	62
Batch 3 - día 1	62	62	62	62	62
Batch 1 - día 2	62	62	62	62	62
Batch 2 - día 2	62	62	62	62	62
Batch 3 - día 2	62	62	62	62	62

E.1.5.2. Ajuste lineal

En la Tabla E.4 se presentan los resultados de los ajustes lineales implementados para representar el comportamiento de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de NaHCO₃ fijas (62 ppm) y concentraciones de HPAM variables.

Tabla E.20: Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de NaHCO₃ fijas (62 ppm) y concentraciones de HPAM variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: p<0,001: '***', p<0,01: '**', p<0,05: '* ', p<0,1: '. '.

Variable de control	Variable dependiente: absorbancia			
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Intercepto	-1,07e+01** (3,54e+00)	-1,07e+01** (3,47e+00)	-0.0604 . (0,0311)	0,0442*** (0,0022)
Conc. HPAM	1,04e-02 (1,02e-02)	1,23e-02*** (2,46e-04)	0.0123*** (0,0003)	0,0121*** (0.0003)
pH	1,06e-02 (8,90e-03)	1,21e-02** (4,10e-03)	0v0153** (0,0045)	
Conc. NaHCO ₃	1,71e-01** (5,72e-02)	1,71e-01** (5,61e-02)		
Interacciones				
Conc. HPAM·pH	2,84e-04 (1,51e-03)			
Observaciones	30	30	30	30
R ²	0,990	0,990	0,986	0,981
R ² ajustado	0,988	0,989	0,985	0,980
ee residuos	0,0038 (gl=25)	0,0037 (gl=26)	0,0042 (gl=27)	0,0049 (gl=28)
Estadístico F	617 (gl=4, 25)	854 (gl=3, 26)	976 (gl=2, 27)	1,42e+03 (gl=1, 28)

El modelo número 4 fue el seleccionado para explicar la variabilidad de las mediciones de absorbancia de las diluciones con concentración de NaHCO_3 fija (62 ppm) y concentraciones de HPAM variables. Las gráficas de diagnóstico del ajuste lineal se muestran en la figura E.5.

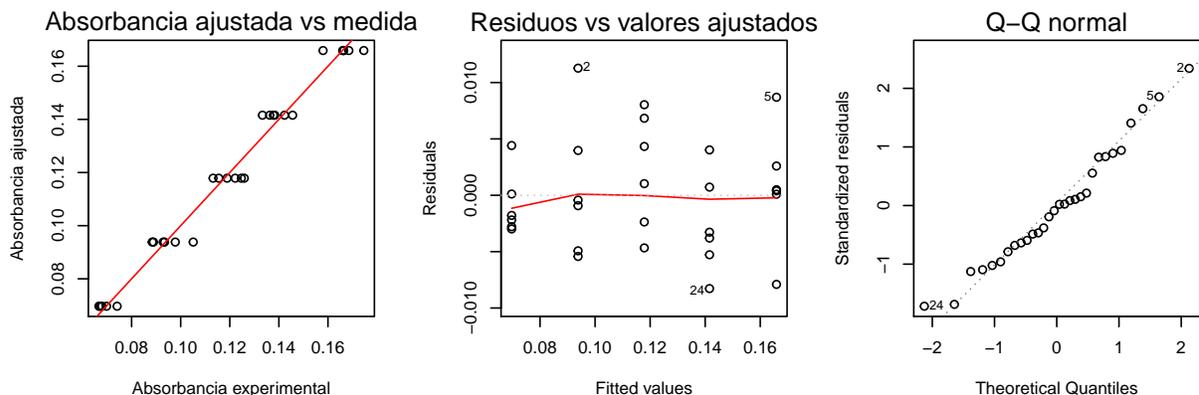


Figura E.5: Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM variable y NaHCO_3 fija (62 ppm). A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.

E.1.6. Selección de los modelos

En primera instancia, se implementaron diferentes modelos lineales para explicar la variabilidad de los datos con la idea de identificar las variables que tuvieran un efecto estadísticamente significativo en la respuesta (absorbancia), y así seleccionar el modelo más consistente. Se consideraron como variables de control la concentración de HPAM y el pH, además de un factor de interacción entre ellos (multiplicación). También se consideró en el análisis la concentración de interferente, debido a que su valor varió levemente entre las diferentes muestras y experimentos. A continuación, se resumen los aspectos más relevantes de los resultados:

- El factor de interacción no resulta significativo en ningún ajuste.
- Si se considera un nivel de significancia de 1%, el efecto del pH solo es significativo en el ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de muestras con contenido de espumante, cloruro de calcio y bicarbonato de sodio.
- Si se considera un nivel de significancia de 1%, la concentración de interferente posee un efecto significativo en los ajustes lineales de las muestras con contenido de cloruro de potasio y bicarbonato de sodio.
- El coeficiente de determinación (R^2) es alto para todos los modelos implementados, en consecuencia, se puede concluir que estos son capaces de capturar gran parte de la variabilidad de las medidas experimentales.

Teniendo en cuenta las observaciones anteriores y resultados previos, se optó por descartar la concentración de interferente como variable explicativa por dos razones: su variación no tiene sentido práctico (es mínima en todos los casos) y, producto de los errores experimentales, no es posible

asegurar que las concentraciones determinadas de forma matemática sean iguales a las de las diluciones. También se decidió descartar al pH como variable del modelo debido a que su variación no tiene una magnitud importante y para evitar posibles problemas de multicolinealidad en la implementación de la regresión, producto de su correlación con la concentración de polímero. Además, los modelos en que la concentración de polímero es la única variable explicativa resultan consistentes con las mediciones de las diluciones sin contenido de polímero y permiten comparar de forma directa los efectos de distintos interferentes.

E.2. Información complementaria resultados del estudio de los efectos variables individuales de los interferentes

En este apartado se presentan en detalle las características de las medidas experimentales de absorbancia y los resultados del efecto variable individual de cada interferente. Los contenidos de cada subsección corresponden a:

- Estadística descriptiva de las medidas experimentales.
- Resultados de los ajustes lineales de las observaciones experimentales. En las tablas cada columna corresponde a un modelo, los valores asociados a las variables son los efectos y los valores en paréntesis su error estándar. Este tipo de tablas se dividen en tres partes: en la primera, se presentan los efectos individuales de cada variable; en la segunda, los efectos de las interacciones; y en la tercera, información sobre el ajuste, por ejemplo: el coeficiente de determinación, el error estándar de los residuos y la significancia global del modelo. Por último, los asteriscos representan la significancia de un efecto: tres asteriscos indican que el efecto es significativo a un nivel de significancia de 0,001, un asterisco indica que el efecto es significativo a un nivel de significancia de 0,05 y ningún asterisco implica que la variable no es significativa para un nivel de significancia inferiores a 0,1.
- Gráficas de diagnóstico del ajuste seleccionado para explicar la variabilidad de las observaciones experimentales.

Por último, se detallan los motivos de la elección de los modelos lineales que se utilizaron para explicar la variabilidad de los datos en el desarrollo del trabajo.

E.2.1. Resultados estudio del efecto variable del sulfato de sodio

E.2.1.1. Análisis exploratorio de datos

En la Tabla E.21 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de Na₂SO₄ variables. Cada columna caracteriza una distribución de 2 mediciones ejecutadas un mismo día a partir de batches distintos.

Tabla E.21: Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de Na₂SO₄ variables. SD: desviación estándar

Estadístico	Concentración Na ₂ SO ₄		
	148 ppm	1553 ppm	2960 ppm
	Absorbancia		
Mínimo	0,0985	0,1520	0,191
Promedio	0,0996	0,1530	0,192
Máximo	0,1007	0,1530	0,192
SD	0,0016	0,0005	0,001

En la Tabla E.22 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de Na₂SO₄ variables. Cada columna caracteriza una distribución de 2 mediciones ejecutadas un mismo día a partir de batches distintos.

Tabla E.22: Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de Na₂SO₄ variables. SD: desviación estándar

Estadístico	Concentración Na ₂ SO ₄		
	148 ppm	1553 ppm	2960 ppm
	pH		
Mínimo	8,40	6,4	6,63
Promedio	8,68	6,45	6,70
Máximo	8,97	6,50	6,77
SD	0,401	0,071	0,094

E.2.1.2. Ajuste lineal

En la Tabla E.4 se presentan los resultados de los ajustes lineales implementados para representar el comportamiento de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y Na₂SO₄ variable.

Tabla E.23: Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de Na₂SO₄ variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: p<0,001: '***', p<0,01: '**', p<0,05: '*', p<0,1: '.'.

Variable de control	Variable dependiente: absorbancia		
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
Intercepto	1,38e-01** (1,12e-02)	1,44e-01*** (4,10e-03)	9,71e-02*** (2,90e-03)
Conc. Na ₂ SO ₄	4,10e-05 (2,05e-05)	2,88e-05*** (4,29e-07)	3,28e-05*** (1,50e-06)
pH	-4,84e-03. (1,37e-03)	-5,59e-03** (4,86e-04)	
Interacciones			
Conc. Na ₂ SO ₄ ·pH	-1,77e-06 (2,98e-06)		
Observaciones	6	6	6
R ²	1	1	0,992
R ² ajustado	1	1	0,990
ee residuos	0,0008 (gl=2)	0,0007 (gl=3)	0,0042 (gl=4)
Estadístico F	4,24e+03 (gl=3, 2)	8,11e+03 (gl=2, 3)	477 (gl=1,4)

El modelo número 3 fue el seleccionado para explicar la variabilidad de las mediciones de absorbancia de las diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y Na_2SO_4 variable. Las gráficas de diagnóstico del ajuste lineal se muestran en la figura E.6.

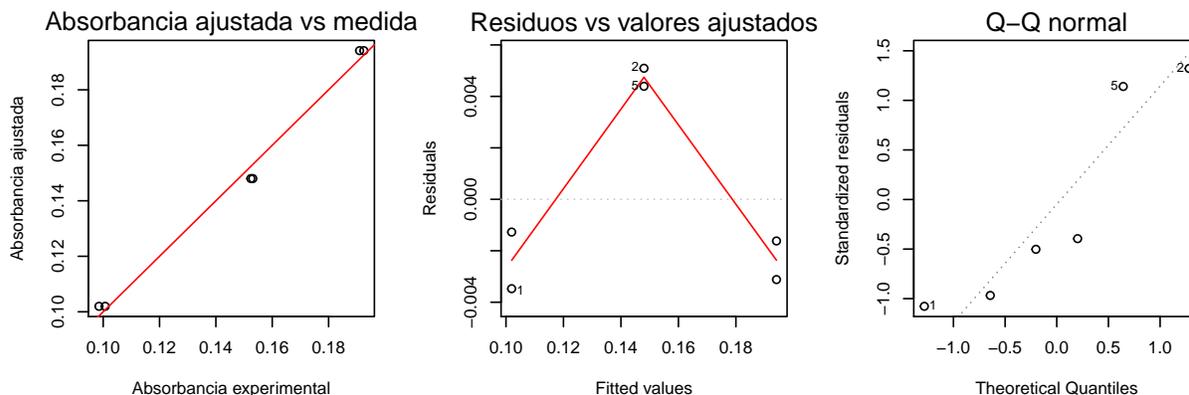


Figura E.6: Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y Na_2SO_4 variable. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.

E.2.2. Resultados estudio del efecto variable del espumante

E.2.2.1. Análisis exploratorio de datos

En la Tabla E.24 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de espumante variables. Cada columna caracteriza una distribución de 2 mediciones ejecutadas un mismo día a partir de batches distintos.

Tabla E.24: Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de espumante variable. SD: desviación estándar

Estadístico	Concentración espumante		
	0 ppm	6 ppm	12 ppm
	Absorbancia		
Mínimo	0,0915	0,107	0,125
Promedio	0,0940	0,109	0,127
Máximo	0,0965	0,112	0,128
SD	0,0035	0,003	0,002

En la Tabla E.25 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de espumante variables. Cada columna caracteriza una distribución de 2 mediciones ejecutadas un mismo día a partir de batches distintos.

Tabla E.25: Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de espumante variable. SD: desviación estándar

Estadístico	Concentración espumante		
	0 ppm	6 ppm	12 ppm
	pH		
Mínimo	7,13	7,00	6,87
Promedio	7,25	7,03	6,88
Máximo	7,37	7,07	6,90
SD	0,16	0,05	0,02

E.2.2.2. Ajuste lineal

En la Tabla E.26 se presentan los resultados de los ajustes lineales implementados para representar el comportamiento de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y espumante variable.

Tabla E.26: Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de espumante variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: '***', $p < 0,01$: '**', $p < 0,05$: '* ', $p < 0,1$: ' . '.

Variable de control	Variable dependiente: absorbancia		
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
Intercepto	0,2470 (0,1050)	0.2389 . (0,0955)	0.0936*** (0,0017)
Conc. espumante	0,0135 (0,0159)	0.0021* (0.0004)	0,0027*** (0,0002)
pH	-0,0211 (0,0145)	-0,0201 (0,0132)	
Interacciones			
Conc. espumante-pH	-0,0017 (0,0023)		
Observaciones	6	6	6
R^2	0,988	0,985	0,974
R^2 ajustado	0,970	0,975	0,967
ee residuos	0,0026 (gl=2)	0,0023 (gl=3)	0,0027 (gl=4)
Estadístico F	55,5 (gl=3, 2)	99 (gl=2, 3)	147 (gl=1, 4)

El modelo número 3 fue el seleccionado para explicar la variabilidad de las mediciones de absorbancia de las diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y espumante variable. Las gráficas de diagnóstico del ajuste lineal se muestran en la figura E.7.

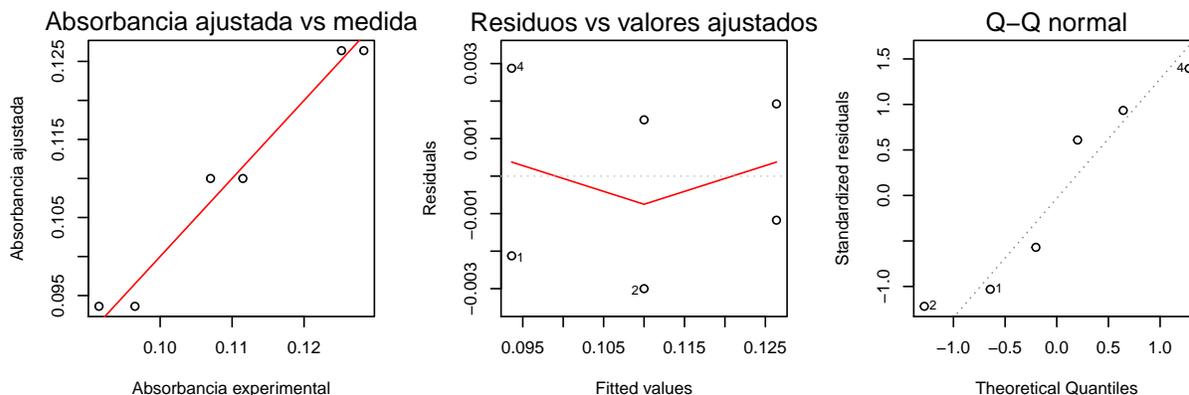


Figura E.7: Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de espumante variables. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.

E.2.3. Resultados estudio del efecto variable del cloruro de potasio

E.2.3.1. Análisis exploratorio de datos

En la Tabla E.24 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de KCl variable. Cada columna caracteriza una distribución de 2 mediciones ejecutadas un mismo día a partir de batches distintos.

Tabla E.27: Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de KCl variables. SD: desviación estándar. SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración KCl		
	63 ppm	347 ppm	631 ppm
	Absorbancia		
Mínimo	0,115	0,211	0,296
Promedio	0,118	0,212	0,299
Máximo	0,121	0,123	0,302
SD	0,004	0,002	0,004

En la Tabla E.25 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de KCl variable. Cada columna caracteriza una distribución de 2 mediciones ejecutadas un mismo día a partir de batches distintos.

Tabla E.28: Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de KCl variables. SD: desviación estándar. SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración KCl		
	63 ppm	347 ppm	631 ppm
	pH		
Mínimo	7,53	5,80	6,10
Promedio	7,68	5,85	6,17
Máximo	7,83	5,90	6,23
SD	0,21	0,07	0,09

E.2.3.2. Ajuste lineal

En la Tabla E.29 se presentan los resultados de los ajustes lineales implementados para representar el comportamiento de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de KCl variables.

Tabla E.29: Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de KCl variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: '***', $p < 0,01$: '**', $p < 0,05$: '*', $p < 0,1$: '.'.

Variable de control	Variable dependiente: absorbancia		
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
Intercepto	1,66e-01 (9,37e-02)	1,16e-01* (2,28e-02)	9,87e-02*** (2,66e-03)
Conc. KCl	9,19e-06 (5,46e-04)	3,13e-04*** (1,05e-05)	3,19e-04*** (6,38e-06)
pH	-9,34e-03 (1,31e-02)	-2,32e-03 (3,02e-03)	
Interacciones			
Conc. KCl·pH	4,75e-05 (8,55e-05)		
Observaciones	6	6	6
R^2	0,999	0,999	0,998
R^2 ajustado	0,997	0,998	0,998
ee residuos	0,0044 (gl=2)	0,0029 (gl=3)	0,0036 (gl=4)
Estadístico F	577 (gl=3, 2)	1,12e+03 (gl=2, 3)	2.5e+03 (gl=1, 4)

El modelo número 3 fue el seleccionado para explicar la variabilidad de las mediciones de absorbancia de las diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y KCl variable. Las gráficas de diagnóstico del ajuste lineal se muestran en la figura E.8.

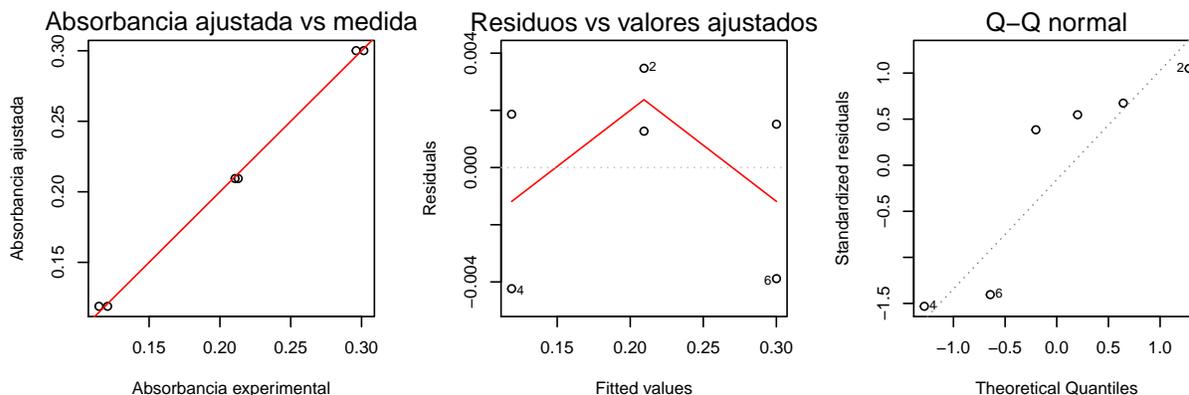


Figura E.8: Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y KCl variable. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.

E.2.4. Resultados estudio del efecto variable del cloruro de calcio

E.2.4.1. Análisis exploratorio de datos

En la Tabla E.24 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de CaCl_2 variables. Cada columna caracteriza una distribución de 2 mediciones ejecutadas un mismo día a partir de batches distintos.

Tabla E.30: Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y CaCl_2 variables. SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración CaCl_2		
	554 ppm	831 ppm	1108 ppm
	Absorbancia		
Mínimo	0,287	0,379	0,464
Promedio	0,288	0,382	0,465
Máximo	0,289	0,385	0,466
SD	0,001	0,005	0,001

En la Tabla E.25 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de CaCl_2 variables. Cada columna caracteriza una distribución de 2 mediciones ejecutadas un mismo día a partir de batches distintos.

Tabla E.31: Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y CaCl₂ variables. SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración CaCl ₂		
	554 ppm	831 ppm	1108 ppm
	pH		
Mínimo	4,97	5,37	5,47
Promedio	5,05	5,38	5,48
Máximo	5,13	5,40	5,50
SD	0,12	0,02	0,02

E.2.4.2. Ajuste lineal

En la Tabla E.26 se presentan los resultados de los ajustes lineales implementados para representar el comportamiento de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de CaCl₂ variables.

Tabla E.32: Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de CaCl₂ variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: p<0,001: '***', p<0,01: '**', p<0,05: '*', p<0,1: '.'.

Variable de control	Variable dependiente: absorbancia		
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
Intercepto	-5,32e-01 (2,36e-01)	3,64e-02 (1,08e-01)	1,13e-01*** (6,14e-03)
Conc. CaCl ₂	1,57e-03 . (5,05e-04)	3,07e-04*** (1,97e-05)	3,20e-04*** (7,13e-06)
pH	1,16e-01 (4,20e-02)	1,64e-02 (2,32e-02)	
Interacciones			
Conc. CaCl ₂ ·pH	-2,27e-04 (9,05e-05)		
Observaciones	6	6	6
R ²	1,000	0,998	0,998
R ² ajustado	0,999	0,997	0,998
ee residuos	0,0025 (gl=2)	0,00338 (gl=3)	0,0040 (gl=4)
Estadístico F	1,62e+03 (gl=3, 2)	880 (gl=2, 3)	2,01e+03 (gl=1,4)

El modelo número 3 fue el seleccionado para explicar la variabilidad de las mediciones de absorbancia de las diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y CaCl_2 variable. Las gráficas de diagnóstico del ajuste lineal se muestran en la figura E.9.

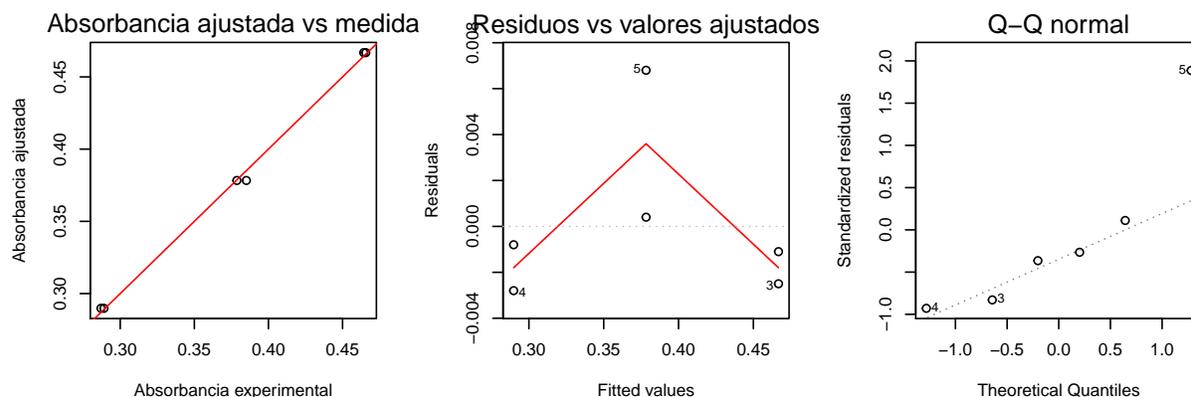


Figura E.9: Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y CaCl_2 variable. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.

E.2.5. Resultados estudio del efecto variable del bicarbonato de sodio

E.2.5.1. Análisis exploratorio de datos

En la Tabla E.33 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de NaHCO_3 variables. Cada columna caracteriza una distribución de 2 mediciones ejecutadas un mismo día a partir de batches distintos.

Tabla E.33: Estadística descriptiva de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de NaHCO_3 variables. SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración NaHCO_3		
	41 ppm	62 ppm	83 ppm
	Absorbancia		
Mínimo	0,1110	0,119	0,134
Promedio	0,1110	0,121	0,136
Máximo	0,1110	0,122	0,137
SD	0,0004	0,003	0,002

En la Tabla E.34 se presenta la estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de NaHCO_3 variables. Cada columna caracteriza una distribución de 2 mediciones ejecutadas un mismo día a partir de batches distintos.

Tabla E.34: Estadística descriptiva de las mediciones de pH de diluciones con concentraciones de HPAM fija (6 ppm) y de NaHCO₃ variables. SD: desviación estándar.

Estadístico	Concentración NaHCO ₃		
	41 ppm	62 ppm	83 ppm
	pH		
Mínimo	6,30	6,67	6,80
Promedio	6,37	6,67	6,82
Máximo	6,43	6,67	6,83
SD	0,09	0,00	0,02

E.2.5.2. Ajuste lineal

En la Tabla E.35 se presentan los resultados de los ajustes lineales implementados para representar el comportamiento de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y NaHCO₃ variable.

Tabla E.35: Resultados ajuste lineal de las mediciones de absorbancia de diluciones con concentraciones de HPAM fijas (6 ppm) y de NaHCO₃ variables. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: p<0,001: ‘***’, p<0,01: ‘**’, p<0,05: ‘*’, p<0,1: ‘.’.

Variable de control	Variable dependiente: absorbancia		
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
Intercepto	0,3636 (0,1614)	0,1467 (0,1227)	8,56e-02*** (3,76e-03)
Conc. NaHCO ₃	-0,0076 (0,0050)	0,0007 . (0,0002)	5,93e-04*** (5,86e-05)
pH	-0,0393 (0,0238)	-0,0103 (0,0206)	
Interacciones			
Conc. NaHCO ₃ ·pH	-0,0012 (0,0007)		
Observaciones	6	6	6
R ²	0,986	0,965	0,962
R ² ajustado	0,964	0,942	0,953
ee residuos	0,0021 (gl=2)	0,0027 (gl=3)	0,0024 (gl=4)
Estadístico F	45,7 (gl=3, 2)	41,8 (gl=2, 3)	103 (gl=1, 4)

El modelo número 3 fue el seleccionado para explicar la variabilidad de las mediciones de absorbancia de las diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y NaHCO_3 variable. Las gráficas de diagnóstico del ajuste lineal se muestran en la figura E.9.

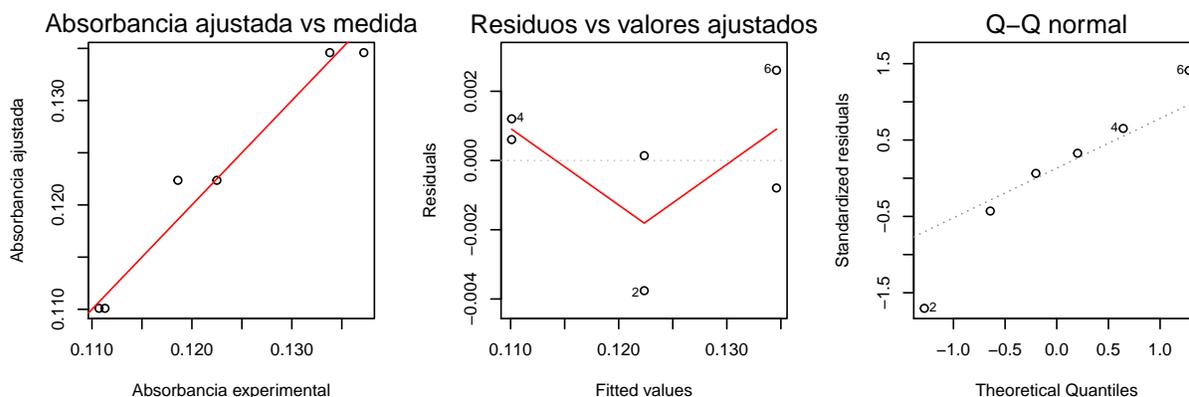


Figura E.10: Gráficas de diagnóstico del ajuste lineal de diluciones con concentración de HPAM fija (6 ppm) y NaHCO_3 variable. A la izquierda se muestra la dispersión entre la absorbancia experimental y ajustada, la línea roja corresponde a una recta de pendiente 1 e intercepto en $y = 0$. Al centro se muestran los residuos vs. los valores de absorbancia ajustados y a la derecha la gráfica Q-Q de los residuos.

E.2.6. Selección de los modelos

Al igual que en el estudio anterior, en primera instancia, se implementaron diferentes modelos lineales para explicar la variabilidad de los datos con la idea de identificar las variables que tuvieran un efecto significativo en la respuesta, y así seleccionar el modelo más consistente. En total, se consideraron dos variables de control: concentración de compuesto interferente y pH, además de un factor de interacción entre las ambas variables. A continuación, se resumen los resultados más relevantes:

- El factor de interacción no resulta significativo en los ajustes en que se incluye como variable explicativa.
- Si se considera un nivel de significancia de 5 %, el pH posee un efecto significativo solo en los modelos lineales que explican la absorbancia de muestras con contenido de sulfato de sodio.
- El coeficiente de determinación es alto para todos los modelos implementados, en consecuencia, se puede concluir que estos son capaces de capturar gran parte de la variabilidad de las medidas experimentales.

Teniendo en cuenta las observaciones anteriores y los resultados previos, se decidió descartar el pH, y en consecuencia el factor de interacción, como variable explicativa. El motivo detrás de esta decisión es que la fuerte correlación lineal entre la concentración de interferente y el pH puede provocar problemas de multicolinealidad en la implementación del ajuste lineal, perjudicando los resultados. Además, el efecto del pH solo es estadísticamente significativo en uno de los cinco tipos de diluciones.

E.3. Información complementaria resultados del estudio de los efectos conjuntos de las especies interferentes

A continuación, se presentan los resultados de los ajustes lineales implementados para representar el comportamiento de las mediciones de absorbancia del estudio de los efectos conjuntos de las especies interferentes. En la Tabla E.36 cada columna corresponde a un modelo, donde los valores asociados a las variables son los efectos, mientras que los valores en paréntesis su error estándar. Este tipo de tablas se dividen en tres partes: en la primera, se presentan los efectos individuales de cada variable; en la segunda, los efectos de las interacciones; y en la tercera, información sobre el ajuste, por ejemplo: el coeficiente de determinación, el error estándar de los residuos y la significancia global del modelo.

Los asteriscos representan la significancia de un efecto: tres asteriscos indican que el efecto es significativo a un nivel de significancia de 0,001, un asterisco indica que el efecto es significativo a un nivel de significancia de 0,05 y ningún asterisco implica que la variable no es significativa para un niveles de significancia inferiores a 0,1. A modo de ejemplo, el modelo 1 está dado por la ecuación E.1 en la que solo resultan significativos los efectos de la HPAM, el sulfato de sodio y el cloruro de calcio.

$$Abs = \beta_0 + \beta_1 C_{HPAM} + \beta_2 C_{esp} + \beta_3 C_{Na_2SO_4} + \beta_4 C_{CaCl_2} + \beta_5 C_{NaHCO_3} + \beta_6 C_{HPAM} \cdot \beta_3 C_{esp} \quad (E.1)$$

Tabla E.36: Resultados ajuste lineal de observaciones experimentales a modelos de primer orden con y sin interacción de variables de control. gl: grados de libertad, ee: error estándar. Códigos de significancia estadística: $p < 0,001$: ‘***’, $p < 0,01$: ‘**’, $p < 0,05$: ‘*’, $p < 0,1$: ‘.’.

Variable de control	Variable dependiente: absorbancia				
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5
Intercepto	2,08e-01*** (1,93e-02)	1,92e-01*** (2,84e-02)	2,08e-01*** (2,85e-02)	2,07e-01*** (1,72e-02)	2,14e-01*** (1,24e-02)
Conc. HPAM	1,15e-02*** (1,52e-03)	1,42e-02*** (3,79e-03)	1,15e-02*** (3,80e-03)	1,18e-02*** (6,19e-04)	1,18e-02*** (6,08e-04)
Conc. esp.	3,09e-04 (6,27e-04)	3,09e-04 (6,24e-04)	2,19e-05 (6,25e-04)	3,09e-04 (6,19e-04)	
Conc. Na ₂ SO ₄	1,48e-05* (5,98e-06)	1,59e-05*** (2,66e-06)	1,59e-05*** (2,67e-06)	1,59e-05*** (2,64e-06)	1,59e-05*** (2,59e-06)
Conc. CaCl ₂	2,28e-04*** (1,02e-05)	2,41e-04*** (2,28e-05)	2,28e-04*** (1,02e-05)	2,28e-04*** (1,01e-05)	2,28e-04*** (9,94e-06)
Conc. NaHCO ₃	8,26e-05 (1,82e-04)	8,26e-05 (1,81e-04)	8,26e-05 (4,06e-04)	8,26e-05 (1,80e-04)	
Interacciones					
Conc. HPAM·Na ₂ SO ₄	1,72e-07 (8,92e-07)				
Conc. HPAM·CaCl ₂		-2,19e-06 (3,40e-06)			
Conc. HPAM·esp.			4,79e-05 (6,06e-05)		
Observaciones	46	46	46	46	46
R ²	0,958	0,958	0,958	0,958	0,957
R ² ajustado	0,951	0,952	0,951	0,952	0,954
ee residuos	0,015 (gl=39)	0,015 (gl=39)	0,015 (gl=39)	0,015 (gl=40)	0,015 (gl=42)
Estadístico F	147*** (gl=6,39)	149*** (gl=6,39)	148*** (gl=6,39)	181*** (gl=5,40)	314*** (gl=3,42)

E.4. Variación pH soluciones batch

En la Figura E.11 se grafica la variación durante un día del pH de las soluciones concentradas de HPAM utilizadas en el estudio de del efecto variable de los compuestos interferentes sobre la técnica.

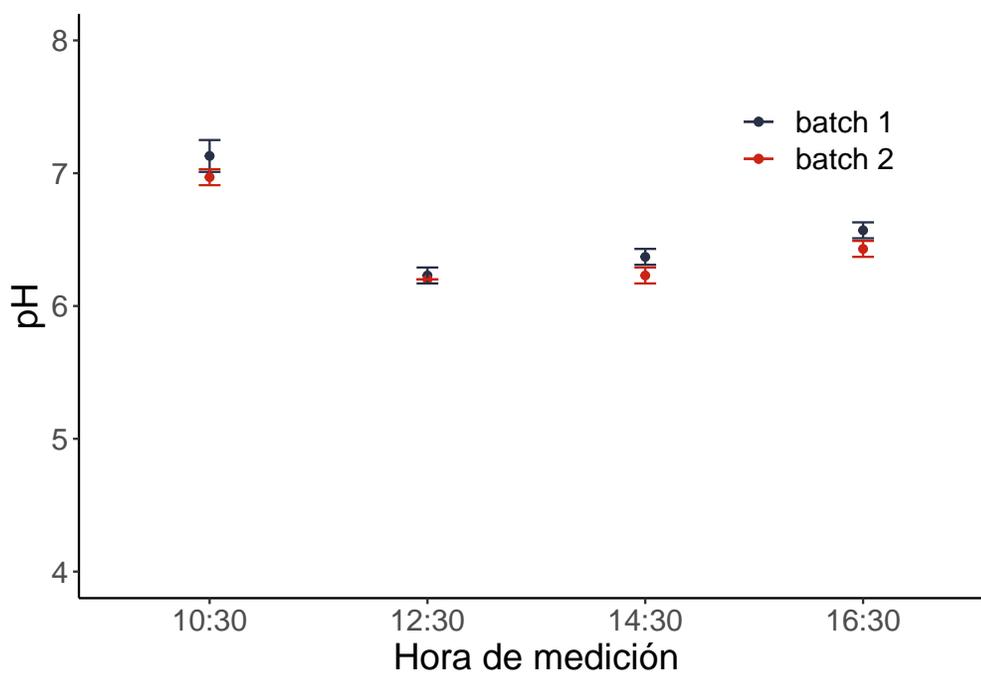


Figura E.11: pH de soluciones concentradas de HPAM a lo largo de una jornada de trabajo.