



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS

INSTITUTO DE FÍSICA

**Elaboración de emulsiones con partículas
magnéticas y uso potencial en la industria
minera**

T E S I S

Que para obtener el título de Maestro en Ciencias

Presenta:

María de Jesús Martínez López

Director:

Dr. Bernardo José Luis Arauz Lara

Codirector:

Dr. Alejandro López Valdivieso

Agosto 2018

«A mis padres María y Jesús, a mis sobrinas Aide y Melissa, a mis hermanas Andrea, Rosario y Karen; gracias por tanto amor y apoyo incondicional.»

María de Jesús Martínez López

Abstract

A method is presented for the recovery of diamagnetic fine particles in the presence of an oil in water (O/W) magnetic emulsion. Here kerosene was used as the oily phase. Initially to elaborate the kerosene in water magnetic emulsion We start with a *top to the bottom* synthesis. Where magnetite particles are introduced inside the emulsion drops by grinding them with hydrophobic surfactants. The size of magnetite particles dictates the diameters around $100 \mu m$ which in turn affects the emulsion stability. In addition, when a second surfactant was added at the magnetite surface We observed a self-emulsification that ended breaking up the emulsion. As a result, We change to an alternative synthesis route, where We use the approach *bottom to the top*. In other words, We synthesized superparamagnetic nanoparticles using the coprecipitate method. In the absence of an external magnetic field a classical emulsion (Brownian motion) behaviour was observed whereas in presence of magnetic field the drops form large chains aligning in the same direction of the applied field. Moreover, We investigated about the interaction between calcite fines (diamagnetic particles) and the droplets emulsion. We conclude that the nanoparticles were absorbed at the calcite surface and for that calcite fines acquiring magnetic properties that allow them to move towards the source field.

Resumen

El proceso de flotación ha sido utilizado por años para la recuperación de finos en la industria minera, ya sea para separar el metal de interés o para remover impurezas. En este trabajo se evalúa el uso de las emulsiones magnéticas, como una alternativa potencial a dicho proceso. Para ello se elaboraron emulsiones O/W (queroseno en agua) con partículas magnéticas suspendidas en una fase dispersa. Con el fin de evaluar la eficiencia de emulsiones magnéticas O/W elaboradas con magnetita se planteó como metodología la trituración de la magnetita con diferentes tensoactivos para lograr la permanencia dentro de las gotas, sin embargo la emulsión obtenida no fue estable. Por lo que se decidió sintetizar nanopartículas magnéticas por el método de coprecipitación, para sustituir a la magnetita en la fase dispersa por un ferrofluido cuyo líquido portador era el queroseno. Así se logró obtener una emulsión estable que responde a un campo magnético de manera reversible. Por otro lado, los finos que se utilizaron fueron de calcita, un mineral diamagnético que representa el 4% de la superficie terrestre. A través de su interacción con la emulsión magnética, fue posible su recuperación al aplicar un campo magnético pues, la calcita absorbe a las nanopartículas del ferrofluido adquiriendo propiedades magnéticas, que le permiten desplazarse en la dirección del campo magnético aplicado. Con los resultados obtenidos, comprobamos que la sinergia entre emulsiones y ferrofluido constituye una alternativa viable para la recuperación de finos diamagnéticos en la industria.

Agradecimientos

Como ya lo mencionaba Marco Tulio Cicerón *No hay deber más necesario que el de dar las gracias*, es por eso que en este espacio me gustaría agradecer a las personas que me apoyaron durante la realización de mi trabajo de tesis. En primer lugar a mi asesor y coasesor, el Dr. José Luis Arauz Lara y el Dr. Alejandro López Valdivieso, respectivamente; por sus comentarios tan acertados y el tiempo invertido en la discusión de los resultados experimentales. De la misma manera, agradezco a la Dra. María de los Ángeles Ramírez Saito, por su invaluable apoyo en el desarrollo experimental y por brindarme todas las facilidades para incorporarme al equipo de trabajo del Laboratorio de Fluidos Complejos.

También, me es importante agradecer a las personas que se encontraron desde el inicio del camino de la Maestría, los profesores del Posgrado en Ciencias Interdisciplinarias, que durante dos años compartieron sus enseñanzas y experiencia. En especial al Dr. Milton Muñoz Navia, que además de ser revisor del trabajo de tesis, me apoyó en el montaje experimental de las bobinas de Helmholtz, así como en la interpretación de resultados. Así también agradezco a los demás profesores encargados de la revisión de mi trabajo: los Drs. Pedro Ruiz Díaz y Bernardo Yañez Soto, por el tiempo invertido y los comentarios para mejorar el escrito. Además, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado a través de la beca 608191. Por último, pero no menos importante el eterno agradecimiento a mi familia por todo su apoyo ya que, a pesar de la distancia siempre han estado para escucharme y alentarme a cumplir mis metas. A mis amigos de siempre y a los nuevos amigos, gracias, han sido parte fundamental en esta etapa de mi vida.

A todos ustedes, muchas gracias, sin su valioso apoyo y colaboración este logro no sería posible.

Índice general

Abstract	II
Resumen	III
Agradecimientos	IV
Índice de figuras	VIII
Lista de abreviaturas	XI
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	4
1.1. Concentración de minerales en la industria minera	4
1.2. Flotación	6
1.3. Separación magnética	7
OBJETIVOS	9
1. Objetivo general	9
2. Objetivos específicos	9
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1. Emulsiones	10
2.2. Tensoactivos	11
2.2.1. Cálculo del HLB	13
2.3. Desestabilización de las emulsiones	13

2.4. Emulsiones magnéticas	15
2.4.1. Emulsiones Pickering	16
2.4.2. Emulsiones con magnetotensoactivos	17
2.4.3. Emulsiones con ferrofluido	17
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
2.1. Consideraciones técnicas del desarrollo experimental	20
2.1.1. Reactivos	20
2.1.2. Calcita ($CaCO_3$)	21
2.1.3. Equipos	22
2.1.4. Metodología de la caracterización	22
2.2. Rutas de síntesis	25
2.3. Síntesis del ferrofluido	26
2.4. Elaboración de emulsiones magnéticas	27
2.5. Interacción de los finos diamagnéticos con la emulsión y el campo magnético	28
4. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	30
3.1. Ruta de síntesis A	30
3.2. Ruta de síntesis B	37
3.3. Interacción de la emulsión con los finos diamagnéticos	41
5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	45
4.1. Conclusiones	45
4.2. Perspectivas	46
6. APÉNDICES	48
A. HLB de la mezcla de tensoactivos	48
B. Diámetro promedio de las partículas magnéticas	49
C. Espectros IR de las partículas magnéticas	50

D.	Determinación del tamaño de las gotas de la emulsión	51
E.	Bobinas en la configuración de Helmholtz	53
F.	Potencial zeta de la calcita	55
G.	Disolución de la calcita en agua	56
Bibliografía		57

Índice de figuras

1. Micro robots magnéticos.	2
1.1. Oro en una matriz de impurezas.	5
1.2. Métodos de separación magnética para materiales no magnéticos.	8
2.1. Algunos tipos de emulsiones.	11
2.2. Desestabilización de emulsiones.	14
2.3. Emulsión Pickering.	16
2.4. Emulsión O/W estabilizada con magnetotensoactivo. Tomada de la referencia [28].	17
2.5. Emulsión con ferrofluido.	18
3.1. Calcita.	21
3.2. Rutas experimentales.	25
3.3. Elaboración de la emulsión magnética.	26
3.4. Finos de calcita.	27
3.5. Arreglo experimental: bobinas de Helmholtz.	28
4.1. Gotas de queroseno con magnetita en su interior.	31
4.2. Diferentes emulsiones obtenidas con magnetita.	32
4.3. Resultados trituración de la magnetita.	33
4.4. Emulsiones con magnetita mezclada con tensoactivos lipofílicos.	34
4.5. Emulsión con magnetita mezclada con Span 85.	35

4.6. Emulsiones con magnetita después de su interacción con un campo magnético.	36
4.7. Curva de magnetización de las nanopartículas magnéticas.	37
4.8. Emulsión elaborada con ferrofluido.	38
4.9. Comportamiento de la emulsión de ferrofluido.	39
4.10. Emulsión de ferrofluido en un campo magnético constante.	40
4.11. Vista macroscópica de la calcita en presencia de la emulsión de ferrofluido.	41
4.12. Vista microscópica de la calcita en presencia de la emulsión de ferrofluido.	41
4.13. Absorción de una gota de la emulsión por la calcita.	42
4.14. Calcita y emulsión en un campo magnético constante.	43
6.1. Cotensoactivo en una gota de emulsión.	48
6.2. Diámetro hidrodinámico de las nanopartículas magnéticas.	50
6.3. Espectros IR del ácido oleico y las nanopartículas magnéticas.	51
6.4. Tamaño de las gotas de la emulsión.	52
6.5. Líneas de campo magnético en las bobinas de Helmholtz.	53
6.6. Distancia de seración de las bobinas en la configuración de Helmholtz.	54
6.7. Campo magnético en la región entre las bobinas del arreglo experimental	55
6.8. Potencial zeta vs pH de la calcita en agua.	56

Lista de Abreviaturas

AGFM	Por sus siglas en inglés, Magnetómetro de Gradiente Alternante
CMC	Carboxi Metil Celulosa
HLB	Por sus siglas en inglés, Balance Hidrófilo Lipofílico
IEP	Por sus siglas en inglés, IsoelElectric Point
IR	Por sus siglas en inglés, Infrarrojo
O/W	Por sus siglas en inglés, Oil in Water emulsion
SDS	Por sus siglas en inglés, Sodio Dodecil Sulfato
SI	Sistema Internacional de unidades
W/O	Por sus siglas en inglés, Water in Oil emulsion

INTRODUCCIÓN

La minería es el primer eslabón de una gran cadena de procesos industriales, históricamente ha jugado un papel muy importante en la vida del hombre ya que, desde tiempos de la prehistoria el ser humano ha usado diversos minerales para la fabricación de herramientas y armas. Con el pasar de los siglos se convirtió en una importante industria, que ha creado una serie de técnicas y estudios con el objetivo de mejorar la exploración y explotación de los yacimientos de manera que, ha impulsado el desarrollo tecnológico y de allí su importancia. Además, el avance de la actividad minera en México ha permitido que hoy contribuya con el 4% del Producto Interno Bruto nacional. A nivel mundial somos el primer lugar en producción de plata y tenemos posiciones relevantes respecto a 16 minerales [1]. Dado que la industria minera trabaja en la explotación de los recursos minerales, la productividad se ha vuelto un tema fundamental, ya sea mediante la optimización de los procesos o la reutilización de materias primas. Por ejemplo, mejorar el rendimiento de la recuperación de partículas finas, ha sido durante mucho tiempo un objetivo importante. Por lo que se han realizado esfuerzos para mejorar las ineficiencias asociadas con los procesos y equipos.

En diversas etapas de las operaciones de procesamiento de minerales también se encuentran presentes las emulsiones, que resultan de la mezcla de dos líquidos inmiscibles estabilizados con un tensioactivo, que es una molécula anfifílica que se acumula en la interfase entre los dos medios. Por ejemplo, en los procesos de flotación y en la industria del petróleo durante la transportación en tuberías y en el proceso de refinería [2]. Dichas emulsiones pueden estar formadas no solo por agua y aceite, sino también por

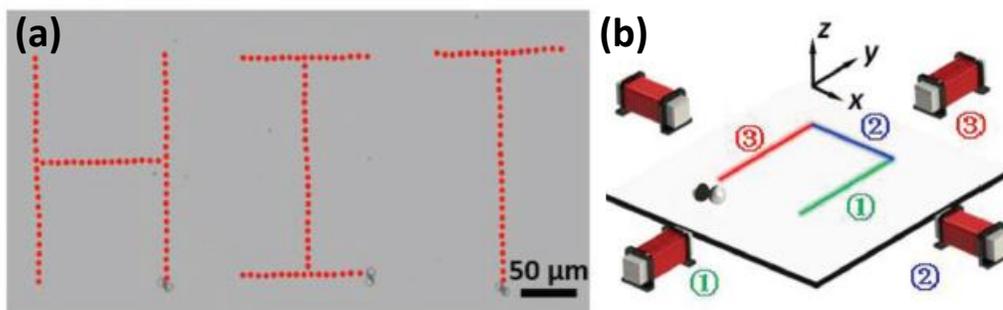


FIGURA 1: Ejemplo de micro robot magnético (a) Arreglo experimental, (b) Trayectoria definida por el *caminador de superficie*. Tomado de la referencia [4].

partículas sólidas e incluso gas. Además las emulsiones han alcanzado gran importancia debido a la amplia gama de aplicaciones en diferentes ámbitos de la vida cotidiana, pues muchos productos están formulados de esta manera, entre los que se incluyen comida, herbicidas, pesticidas, medicamentos y productos de cuidado personal, como cremas y lociones.

Por otro lado, los micro y nano robots han demostrado un gran potencial para aplicaciones en diversos campos, incluidas aplicaciones en ingeniería, biología y medicina como la cirugía no invasiva, la terapia dirigida, manipulación celular, monitoreo ambiental y limpieza de agua contaminada [3]. La manipulación de robots a pequeña escala se basa en fuentes de energía, tales como campos magnéticos, luz, ondas acústicas, campos eléctricos, energía térmica o combinaciones de estos [4]. Por ejemplo, los dímeros hechos con partículas Janus magnéticas, conocidos como *caminadores de superficie*, que en un campo magnético oscilante describen la trayectoria definida (figura 1(a)) por el arreglo experimental (figura 1(b)).

Los micro y nano robots han sido producidos utilizando nanopartículas de diferentes tipos y un aspecto interesante respecto a su obtención, es que existen diferentes metodologías para elaborarlas agrupadas en dos grandes categorías [5]:

- i) *De arriba hacia abajo*: Consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas, por lo que se involucran métodos como la molienda o el desgaste.

- ii) *De abajo hacia arriba*: Consiste en la síntesis de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Adicionalmente, mediante esta metodología se les puede atribuir propiedades específicas.

En este orden de ideas, en el presente trabajo proponemos la sinergia entre las emulsiones y las nanopartículas. Mediante la implementación (en el sentido más amplio de la palabra) de *robots* de nanopartículas magnéticas que son *externamente manejados* por el campo magnético aplicado. Así pues, discutimos la viabilidad de un método de recuperación de partículas finas diamagnéticas a través de su interacción con una emulsión de nanopartículas de magnetita en presencia de un campo magnético. El trabajo se organiza de la siguiente forma: en el capítulo uno discutimos los antecedentes y sobre las generalidades del área de donde surgió la motivación de la presente tesis. En el capítulo dos se describen los conceptos involucrados en el seguimiento de los objetivos planteados, en el capítulo tres se presenta la metodología experimental y en el capítulo cuatro se hace la presentación y la discusión de los resultados obtenidos. Para finalizar con el capítulo cinco donde se exponen las conclusiones y las perspectivas.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

En este capítulo se describen los antecedentes del problema que motivó la realización de la tesis, así como algunas generalidades del mismo.

1.1. Concentración de minerales en la industria minera

En la naturaleza la mayoría de los metales se encuentran asociados químicamente con otros elementos formando compuestos conocidos como minerales. La remoción de las impurezas como: otros metales, elementos no metálicos y gases disueltos es necesaria para permitir que el metal de interés sea trabajado posteriormente. El separar y extraer los metales de las concentraciones de minerales es un trabajo delicado que requiere mucha destreza. En la actualidad se hace en fundiciones o refinerías e implica el **beneficio** y la **transformación** [6].

1. Beneficio: Conjunto de procesos a través de los cuales se separan la mena y la ganga. Por ejemplo, el oro con su color dorado característico (mena), puede encontrarse asociado a una matriz de impurezas (ganga) que contiene cuarzo, calcita, siderita y clorita [7] como se muestra en la figura 1.1.
 - Trituración. Disminución del tamaño de los trozos de roca provenientes de la mina.



FIGURA 1.1: Oro incrustado en una matriz de impurezas ©Fabre Minerals [8].

- Molienda. Reducción del tamaño de partículas relativamente gruesas dejadas por la trituración para liberar minerales de valor económico de los que no lo tienen.
 - Clasificación. Separación de una mezcla en dos o más fracciones con base en el tamaño con el fin de obtener las partículas minerales liberadas.
 - Concentración. Separación del mineral o metal útil de la ganga.
 - Gravimétrica. Aprovecha la diferencia de densidades del material a separar, utiliza una gran cantidad de agua.
 - Flotación. Es un proceso físico-químico de superficie que utiliza reactivos químicos para la separación de minerales.
 - Magnética. Se basa en la atracción de minerales ferromagnéticos y paramagnéticos hacia un campo magnético.
2. Transformación: modificación mecánica o química del mineral extraído y beneficiado a través de un proceso industrial.

Sin embargo, un problema común en varias plantas concentradoras está relacionado con fracciones de partículas finas, ya sea que se presenten de manera natural o que se produzcan durante la etapa de molienda. Estos minerales finos, cuando son de valor, se

recuperan con una baja eficiencia en los equipos actuales de concentración de minerales mientras que cuando son la ganga, interfieren en la concentración del mineral disminuyendo la calidad del concentrado. La respuesta inmediata sería evitar a toda costa la presencia de finos. No obstante en ocasiones el material valioso necesita una molienda fina para liberarse y poder ser recuperado para producir un concentrado de calidad comercial. Por ejemplo, en diversas plantas concentradoras de cobre el concentrado es remolido antes de pasar a la etapa de limpieza y durante este proceso se producen partículas superfinas ($< 20 \mu m$) [9]. Aunado a esto, en ciertos casos se puede tener una mena polimetalica y alguno de los minerales presentes podría ser más frágil, por lo que tendería a sobremolerse [9]. Además, cuando uno de los minerales tiene una densidad mayor en comparación al resto, también se genera una sobre molienda, como en el caso de la galena, casiterita y el oro.

En los siguientes párrafos profundizaremos en la descripción de dos métodos de concentración que son de interés para el presente trabajo: la flotación y la concentración magnética.

1.2. Flotación

La flotación es un proceso que tiene por objetivo la separación de minerales, en presencia de agua, mediante su adsorción selectiva a burbujas de aire. Los fundamentos del proceso son la hidrofobicidad del mineral que le permite adherirse a las burbujas y la formación de espuma estable sobre la superficie del agua que permite mantener ahí a las partículas. Para ello es necesaria la adición de reactivos químicos al sistema, que funcionan como colectores, activadores y modificadores; y sus acciones principales son inducir o inhibir hidrofobicidad a las partículas y darle estabilidad a la espuma formada [10].

Algunas veces se utiliza un colector no soluble en agua, por ejemplo aceites combustibles (como el queroseno) y el proceso de emulsificación y la estabilidad de las gotas

afecta considerablemente el proceso de flotación [11]. Como ejemplo podemos mencionar a Yu y colaboradores [12] que trabajaron en la estabilidad de hidrocarburos en presencia y ausencia de tensoactivo donde concluyeron que los tensoactivos no iónicos dan la mejor estabilidad a la emulsión aceite/agua. Este trabajo permitió mejorar significativamente la flotación de carbón.

Es importante mencionar que la tecnología de flotación se emplea desde hace más de un siglo en el procesamiento de minerales [13]. Los dispositivos de flotación empleados generan burbujas de tamaño entre 600 y 2500 μm [14]. Según la mayoría de los investigadores, la falta de burbujas medianas en las celdas es la razón principal por la cual la captura de las partículas finas es ineficiente, lo que conduce a pérdidas considerables, y constituye un viejo problema en el procesamiento de minerales [15]. Cabe destacar que se han propuesto muchos procesos diferentes para reducir este problema, pero la mayoría de ellos aún no han encontrado aplicaciones prácticas. En este sentido, en este trabajo se propone un método alternativo al proceso de flotación, para mejorar el rendimiento en la recuperación de finos diamagnéticos mediante su interacción con una emulsión magnética.

1.3. Separación magnética

La importancia práctica de la separación magnética fue reconocida hasta mediados del siglo XIX, cuando se demostró la separación de minerales que contenían hierro de la ganga no magnética [16]. Desde entonces se han fabricado diversos separadores magnéticos que pueden ser aplicados hasta el dominio coloidal y de fuertemente magnético a diamagnético. Esto debido a que cuando una partícula magnetizable está colocada en un campo magnético es gobernada por una fuerza magnética, dada por [16]:

$$\vec{F}_m = \vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{B}) \quad (1.1)$$

donde, \vec{m} es el momento dipolar y \vec{B} es la inducción magnética externa.

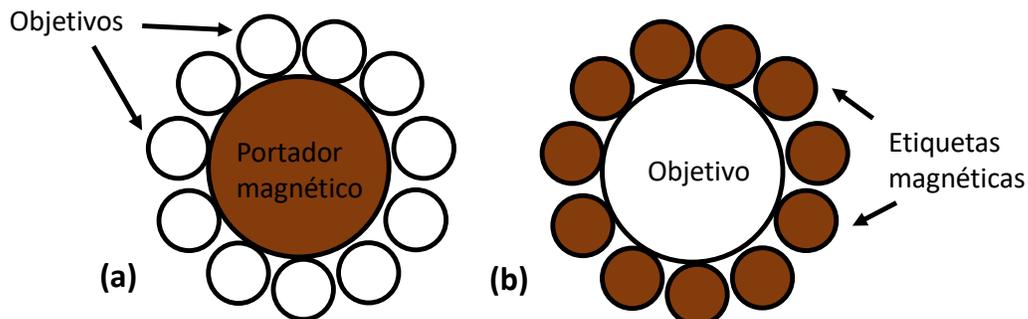


FIGURA 1.2: Representación esquemática de los métodos de separación magnética para materiales no magnéticos: (a) Portador magnético, (b) Etiquetado magnético.

Además, la separación magnética puede extenderse a materiales que no son naturalmente magnéticos (objetivos). Para lo cual hay dos mecanismos básicos: el del portador magnético y el de el *etiquetado* magnético (figura 1.2). Los portadores magnéticos son generalmente de 10 a 1000 veces más grandes que las especies objetivo. Dependiendo de la aplicación, al variar las características de la superficie, se puede lograr la recuperación selectiva de especies no magnéticas. Por ejemplo, con frecuencia se utilizan como portadores magnéticos fibras finas de magnetita y polímeros recubiertos con magnetita. Por otro lado, las partículas magnéticas usadas para el etiquetado son generalmente más pequeñas que el objetivo, a menudo son partículas finas de magnetita o iones (como el Y^{3+}), que cubren las especies no magnéticas permitiendo que sean manipuladas por un campo magnético externo [17].

Los portadores magnéticos son de particular interés para la separación de partículas finas, coloidales y orgánicas, que son difíciles de separar por métodos convencionales. A saber, la técnica de portador magnético se ha aplicado en separación de minerales, tratamiento de agua, separación de células biológicas y la administración dirigida de fármacos.

OBJETIVOS

Una vez que conocemos los antecedentes que motivaron la realización de la presente tesis estamos en condiciones de mencionar los objetivos.

1. Objetivo general

Elaboración de emulsiones magnéticas utilizando queroseno como fase dispersa y agua como fase continua, para evaluar su potencial aplicación en la recuperación de finos diamagnéticos en los procesos de concentración de minerales en la industria metalúrgica.

2. Objetivos específicos

1. Elaborar emulsiones magnéticas aceite/agua. Asimismo, evaluar su estabilidad y respuesta al campo magnético.
2. Analizar la respuesta de las emulsiones en un campo magnético constante, proporcionado por un par de bobinas en la configuración de Helmholtz y caracterizar dicho campo.
3. Desarrollar una estrategia a nivel laboratorio para que los finos diamagnéticos sean recuperados a través de su interacción con la emulsión sometida a un campo magnético.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describen los fundamentos teóricos del trabajo realizado. En primer lugar, de manera general se explican las características de las emulsiones, luego se exponen aspectos importantes respecto a la estabilidad de una emulsión y finalmente se mencionan específicamente las emulsiones magnéticas.

2.1. Emulsiones

Las emulsiones son dispersiones coloidales de dos líquidos inmiscibles. En la mayoría de las emulsiones uno de los líquidos es acuoso mientras que el otro es un hidrocarburo, por lo que comúnmente se le denomina aceite. De manera que, dependiendo del tipo de líquido que forma la fase continua, se distinguen al menos tres tipos de emulsiones [18] (figura 2.1):

- i) O/W: Gotas de aceite (O) en agua (W) (figura 2.1(a)).
- ii) W/O: Gotas de agua en aceite (figura 2.1(b)).
- iii) Mixtas o complejas: Algunas emulsiones son más complejas que las anteriores y consisten de gotas pequeñas suspendidas en gotas más grandes, que a su vez están suspendidas en la fase continua, por ejemplo la emulsión W/O/W gotas pequeñas de agua suspendidas en gotas más grandes de aceite que a su vez están suspendidas en una fase continua de agua (2.1(c)).

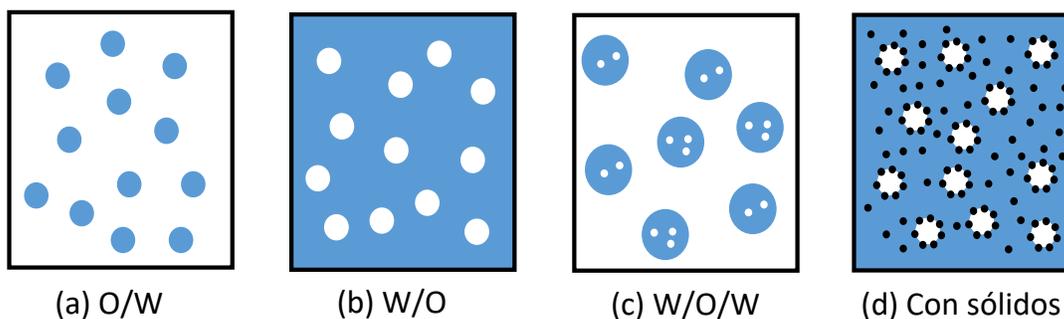
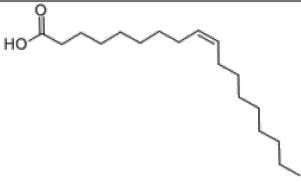
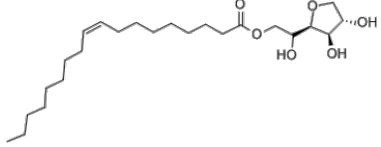
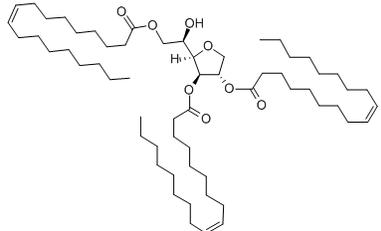
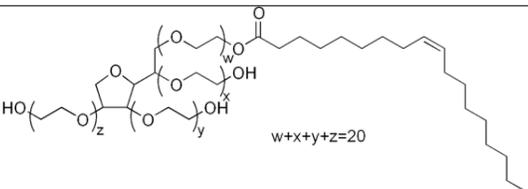


FIGURA 2.1: Algunos tipos de emulsiones.

A excepción de los casos especiales donde puede ocurrir emulsificación espontánea, es necesario suministrar energía para producir dichas mezclas metaestables. La energía puede proporcionarse por diversos medios, por ejemplo, agitación mecánica (agitador, molino coloidal, homogeneizador de válvula, etc.) o por medio de la generación de ultrasonidos. Como la disminución del tamaño de las gotas implica fuerzas de corte adicionales, la resistencia viscosa durante la agitación absorbe la mayor parte de la energía, mientras que el exceso se disipa en forma de calor [19]. Por otro lado, dadas las fases acuosa y oleosa, el tipo de emulsión que se forma viene determinado por el tipo de tensoactivo presente en el sistema. De acuerdo con la regla de Bancroft, la fase continua será aquella en la que el tensoactivo es soluble [20].

2.2. Tensoactivos

Las emulsiones son estabilizadas por emulsificantes, también llamados surfactantes o tensoactivos, que tienden a concentrarse en las interfaces de los dos líquidos inmiscibles favoreciendo la emulsificación y la dispersión debido a que reducen la tensión interfacial [22]. Además, algunos sólidos finos también pueden actuar como estabilizadores mecánicos. Dichas partículas son mucho más pequeñas que las gotas de la emulsión y se encuentran en la interface de los líquidos inmiscibles. Su efectividad depende de diferentes factores como la interacción de las partículas o su tamaño. Por ejemplo, las

Tensoactivo	HLB	Carga	Fórmula[21]
Ácido oleico	1	No iónico	
Span 80	4.3	No iónico	
Span 85	1.8	No iónico	
Tween 80	15	No iónico	

CUADRO 2.1: Tensoactivos empleados en este trabajo.

emulsiones de aceite en agua estabilizadas por asfaltenos [23], como se muestra en la figura 2.1(d). Cabe destacar que, las propiedades de los tensoactivos se obtienen a través de su estructura molecular. Se dice que son moléculas anfifílicas porque se componen de una parte hidrófoba o cola y un resto hidrófilo o cabeza, soluble en agua, que define el tipo de tensoactivo según su carga.

Por otro lado, el HLB (balance hidrófilo-lipófilo por sus siglas en inglés) es un parámetro que permite clasificar a los tensoactivos en función de por ejemplo, los grupos químicos de la molécula de interés, saponificación del ester o acidez del ácido graso que desembocan en propiedades fisicoquímicas que los dividen en espumantes, detergentes, humectantes o emulsionantes. En este último caso, un valor aproximadamente de 3 a 10 indica que es un emulsificante W/O, mientras que un valor entre 12 a 40 indica que es un emulsificante O/W [24]. En la tabla 2.1 se muestran algunas características de los

tensoactivos utilizados en este trabajo.

2.2.1. Cálculo del HLB

William C. Griffin, un químico de la compañía *Atlas Powder*, presentó su trabajo pionero sobre el HLB para tensoactivos no iónicos en 1949 [25]. El método de Griffin funciona según diversas ecuaciones propuestas por su autor con base en resultados experimentales:

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad (2.1)$$

donde S es el índice de saponificación del éster, y A el de acidez del ácido graso. Para aquellas otras sustancias en las que no se puede calcular un buen índice de saponificación se emplea la siguiente ecuación:

$$HLB = \frac{E + P}{5} \quad (2.2)$$

donde E es el porcentaje en peso de las cadenas polioxetiladas y P es el porcentaje en peso de los grupos alcohólicos polihidroxilados (glicerina, sorbitano, etc.)

Actualmente existen diferentes métodos para calcular el HLB, por mencionar algunos: el de Davies basado en los grupos químicos de la molécula, que a diferencia del de Griffin considera la influencia de los grupos hidrófilos débiles; Chun y Martin desarrollaron un método para medir el HLB de tensoactivos solubles en agua que depende de la tensión interfacial; Gorman y Hall establecieron una relación lineal entre el logaritmo de la constante dieléctrica de los tensoactivos y su valor de HLB [26].

2.3. Desestabilización de las emulsiones

Las emulsiones permanecen prácticamente sin cambio a simple vista durante varios meses. Sin embargo, eventualmente regresaran a su estado estable, es decir, a un sistema

de fases separadas [19]. En el rompimiento de una emulsión se pueden distinguir dos tipos de fenómenos (figura 2.2):

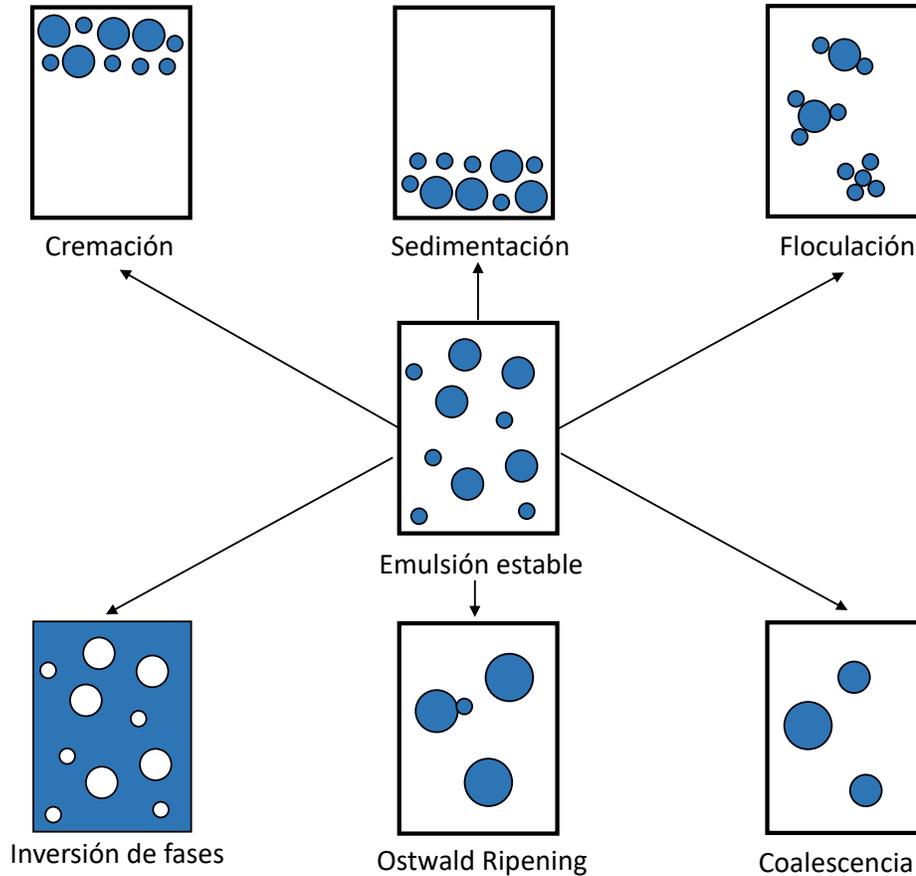


FIGURA 2.2: Fenómenos involucrados en la desestabilización de las emulsiones.

- Reversibles: implican agregación y migración de las gotas.
 - Floculación, es la adhesión de las gotas sin fusionarse por lo que no existe una variación en la distribución del tamaño de las gotas.
 - Cremación, se produce cuando se agrupan las gotas en la superficie, debido a la diferencia de densidades de las fases continua y discontinua. Es reversible mediante agitación.

- Sedimentación, es el caso inverso de la cremación, donde las gotas se agrupan en el fondo del contenedor debido a que la densidad de la fase discontinua es mayor que la de la fase continua.
- Irreversibles: relacionados con la modificación del tamaño de las gotas. Conducen a la formación de gotas más grandes, por lo tanto a emulsiones cada vez menos estables lo que eventualmente conduce a la separación de fases.
 - Coalescencia, es la unión de las gotas para formar otras más grandes.
 - *Ostwald ripening*, es un fenómeno que provoca un engrosamiento de las gotas, debido a que las gotas más grandes están energéticamente favorecidas con respecto a las más pequeñas.
 - Inversión de fase, puede ocurrir por el cambio de temperatura o de composición.

En resumen, la estabilidad de una emulsión depende de: el tamaño de las gotas, la diferencia de densidad de las fases dispersa y continua, la viscosidad de la fase continua y sobre todo la repulsión electrostática o estérica entre las gotas (en lo cual el tensoactivo juega un papel muy importante).

2.4. Emulsiones magnéticas

Un tipo especial de emulsiones son las que responden a un campo magnético, por lo que son conocidas como emulsiones magnéticas. Estas se han producido de diferentes maneras y tienen aplicaciones potenciales en tratamiento de agua, separación y recuperación de aceite, catálisis, nanomedicina y la administración dirigida de fármacos.

2.4.1. Emulsiones Pickering

En 1907, Pickering observó que partículas coloidales situadas en la interfase aceite-agua en equilibrio mecánico, podían estabilizar una emulsión. Actualmente dichas emulsiones son conocidas como emulsiones Pickering o estabilizadas con sólidos. Un parámetro crítico para diseñar una emulsión Pickering es el ángulo trifásico de contacto, θ , que determina la posición de las partículas respecto a la interfase aceite-agua. Este ángulo es mayor a 90° en el caso de partículas hidrofóbicas y es menor a 90° para partículas hidrófilas que formaran con mayor probabilidad emulsiones O/W. Por ejemplo, Melle y colaboradores reportaron la obtención de una emulsión de decano en agua, estabilizada con partículas micrométricas de hierro carbonilo, $CFeO^+$, (figura 2.3) [27].

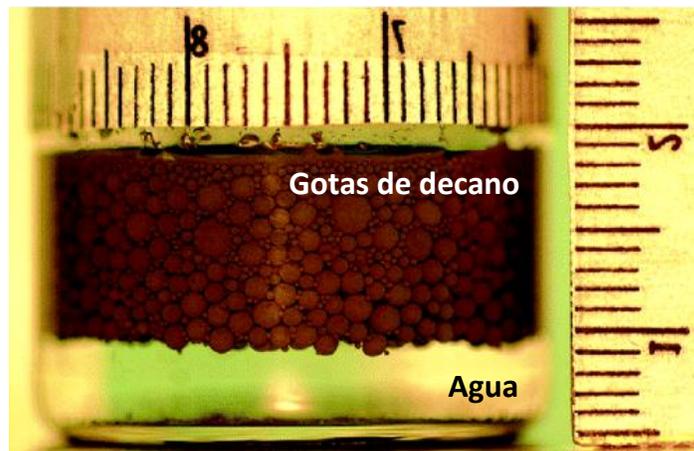


FIGURA 2.3: Emulsión Pickering estabilizada con hierro carbonilo. Adaptada de la referencia [27].

La propiedad que hace que dicha emulsión magnética sea única, es su capacidad de experimentar una separación de fases al aplicar un campo magnético externo. Además, las gotas de decano muestran la capacidad de viajar a través de la fase continua con la ayuda de gradientes de campo magnético sin afectar la estabilidad de la emulsión.

2.4.2. Emulsiones con magnetotensoactivos

Brown y colaboradores [28] reportaron en 2012, por primera vez, la síntesis de emulsiones con magnetotensoactivos que contienen elementos magnéticos como Hierro o Gadolinio en su estructura molecular. Dichos magnetotensoactivos permiten el control de propiedades fisicoquímicas de forma no invasiva y reversible, por medio del uso de campos magnéticos externos. En la figura 2.4 se muestra una emulsión de dodecano (teñido con azul de metileno para mejor visualización) en agua, estabilizada con un tensioactivo de Gadolinio. Con ayuda del campo magnético del imán (figura 2.4 (1-4)) la gota opone resistencia contra la fuerza de gravedad y la viscosidad de la fase continua. Una vez que se retira el imán (figura 2.4 (5)), la gravedad hace que la gota baje por el tubo (figura 2.4 (6-8)).

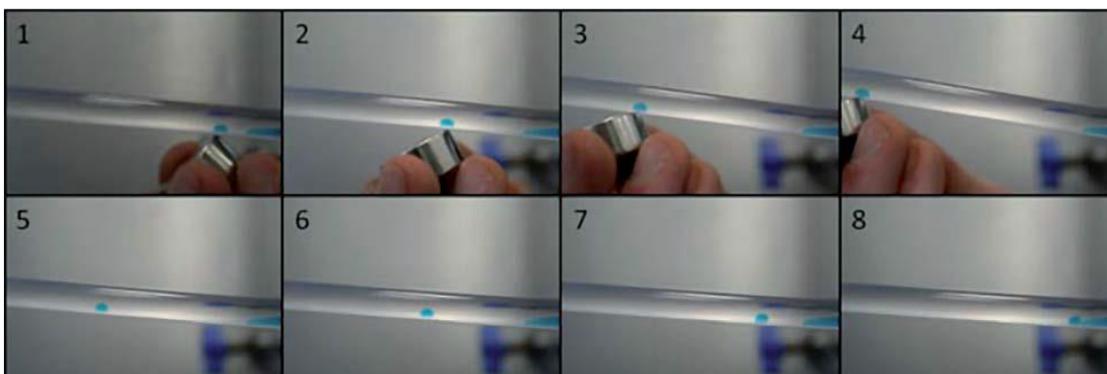


FIGURA 2.4: Emulsión O/W estabilizada con magnetotensoactivo. Tomada de la referencia [28].

2.4.3. Emulsiones con ferrofluido

Los ferrofluidos son dispersiones estables de partículas magnéticas nanométricas o partículas magnéticas encapsuladas en un medio portador orgánico o acuoso. Idealmente, estas partículas permanecen uniformemente dispersas en el medio portador aunque estén o hayan estado expuestos a campos magnéticos [29], porque se encuentran cubiertas con un tensioactivo que las estabiliza. Históricamente la primera síntesis de ferrofluido estable se le atribuye Stephen Papell [30]. El objetivo era producir un líquido de

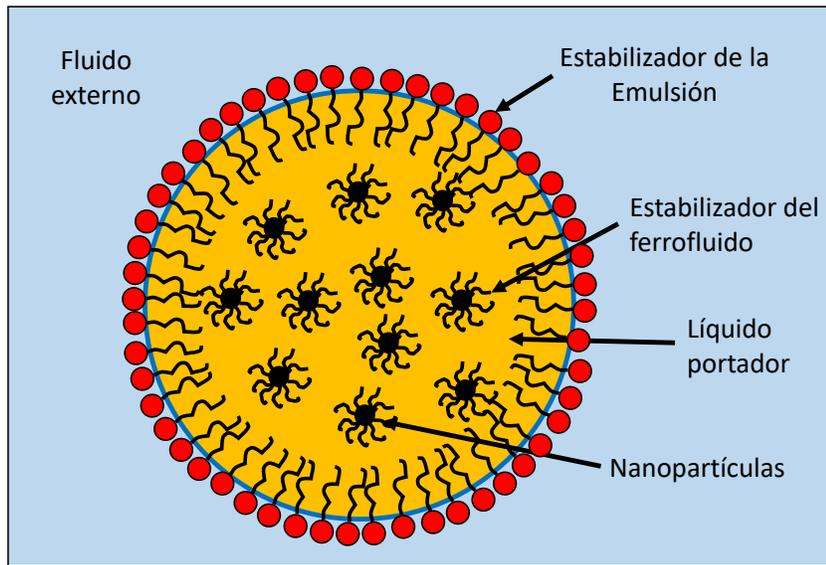


FIGURA 2.5: Representación esquemática de una gota de la emulsión con ferrofluido.

propulsión para cohetes en ausencia de gravedad. El proceso consistió en moler durante varios días queroseno y magnetita en polvo en presencia de ácido oleico. Desde entonces, el uso de ferrofluidos en el ámbito tecnológico incluye amortiguadores de inercia, motores paso a paso, sensores de inclinación de tuberías subterráneas en la industria de la construcción, entre otras [31]. Cabe destacar que las aplicaciones de los ferrofluidos también se pueden ejemplificar en el ámbito del procesamiento de minerales, como en los separadores gravimétricos, que se basan en el fenómeno de levitación magnética descubierto en 1966 por Rosensweig, quien además obtuvo una patente por el diseño del separador magnético basado en su descubrimiento [32].

En el ámbito de ciencia básica, una aplicación interesante es la preparación de emulsiones con ferrofluido, como se muestra en la figura 2.5 en la que la fase continua es agua y la fase dispersa la constituye el ferrofluido, estabilizado con un tensoactivo hidrófobo, por lo que el medio portador es oleoso. Es importante señalar que la elaboración de emulsiones magnéticas monodispersas fue reportada por primera vez en 1993 por Bibette [33]. En ausencia de un campo magnético externo, el comportamiento de la emulsión

con ferrofluido permanece básicamente igual comparado con el de la emulsión no magnética. Sin embargo, bajo la influencia de un campo magnético las gotas de la emulsión de ferrofluido forman cadenas en la dirección del campo aplicado.

Capítulo 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se enlistan los reactivos y equipos utilizados en la realización de la presente tesis, también se describen las etapas del desarrollo experimental y las técnicas de caracterización empleadas. Además, se presentan las rutas experimentales propuestas para cumplir con los objetivos. La ruta **A** consiste en utilizar magnetita en la fase dispersa. En la ruta **B** o *modificada*, se sustituye la magnetita por nanopartículas magnéticas.

2.1. Consideraciones técnicas del desarrollo experimental

En primera instancia se presentan las características técnicas de los equipos empleados en la elaboración y análisis de las emulsiones magnéticas. También, se describe la metodología desarrollada para la caracterización de dichas emulsiones.

2.1.1. Reactivos

Los reactivos utilizados, a excepción del Queroseno, son de grado analítico de la empresa Sigma Aldrich.

- Cloruro de hierro (III) hexahidratado: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
- Sulfato de hierro (II) heptahidratado: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
- Hidróxido de amonio: NH_4OH 30 %

- Ácido oleico: $\text{COOH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$
- Ácido nítrico: HNO_3 35 %
- Agua desionizada
- Queroseno grado industrial
- Tween 80: $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_{10}$
- n-Butanol: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
- Span 80: $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$
- Span 85: $\text{C}_{60}\text{H}_{108}\text{O}_8$

2.1.2. Calcita (CaCO_3)



FIGURA 3.1: Calcita.

Se realizaron pruebas de la efectividad del método propuesto utilizando finos de calcita, CaCO_3 , (figura 3.1). Esto debido a que es uno de los minerales más comunes en la superficie de la tierra. Alrededor del 4 % de la tierra es calcita [34]. Asimismo, las reacciones en la superficie del mencionado mineral juegan un papel muy importante en sistemas geoquímicos y ambientales, también en diversas áreas de la industria como la producción de carbonatos de calcio, industria cementera y de papel, desechos nucleares, producción de aceite y en el almacenamiento de CO_2 .

2.1.3. Equipos

Los equipos con los que se trabajó en el laboratorio de Fluidos Complejos del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí son:

- Centrífuga IEC Centra-CL2
- Tissue tearor 5000-30,000 rpm
- Microscopio Zeiss Axioskop
- Zetámetro ZetaPlus Brookhaven Instruments Corporation
- Fuente de poder GW instek GPC-3060D
- Gaussmetro 450 Lake Shore
- Dispensor 3D LS Instruments
- Cámara CCD monocromática Watec

El equipo con el que se realizaron análisis en el Laboratorio de Materia Blanda y Biofísica del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí:

- Magnetómetro por Gradiente Alternante (AGFM) Princeton Measurements Corporation

El equipo con el que se realizaron análisis en el Laboratorio de Química Supramolecular de la Universidad Tecnológica de la Mixteca:

- Espectrómetro FT -IR-ATR Brucker Alpha

2.1.4. Metodología de la caracterización

1. La técnica de *Microscopia óptica* se basa en el uso de lentes que son capaces de hacer converger o divergir los rayos de luz. En el caso de un microscopio óptico, las

lentes del objetivo generan una imagen real aumentada de la muestra. Esta imagen real es a continuación ampliada mediante las lentes del ocular dando lugar a una imagen virtual de tamaño superior a la muestra original. Un factor importante en el uso del microscopio es el método de iluminación, denominado Koehler, que proporciona iluminación brillante y uniforme a la muestra y al mismo tiempo posiciona los conjuntos de imagen y planos de difracción en sus ubicaciones correctas [35]. La muestra a analizar se coloca en un sistema denominado cuasi 2D, es decir, entre un portaobjetos y un cubreobjetos, de manera que la separación entre ellos es de apenas unas cuantas micras.

2. En el *AGFM* el parámetro que puede medirse directamente es χ , la susceptibilidad magnética volumétrica, que es el grado de magnetización que presenta un material cuando se encuentra sometido a la influencia de un campo magnético \vec{H} . Resaltando un hecho de gran importancia para la magnetometría: el momento medido es lineal respecto de sus componentes, $\vec{M} = \chi \vec{H}$. Por otro lado, en el *AGFM* la muestra se coloca en un portamuestras que contiene un transductor piezoeléctrico que oscila cuando se ha sometido al elemento que se desea caracterizar a un campo magnético alterno superpuesto al campo magnético continuo de un electroimán [36].
3. La *espectroscopia IR ATR de sólidos* [37] no requiere ninguna preparación para las muestras. El fenómeno ocurre cuando un haz de radiación entra desde un medio de mayor índice de refracción a un medio con un menor índice de refracción. El haz penetra una distancia muy pequeña más allá de la interfaz hacia el medio menos denso antes de que suceda la reflexión completa. Esta penetración se llama onda evanescente y se produce a una profundidad de unas pocas micras ($2 - 15 \mu m$). Su intensidad se ve atenuada por la muestra en las regiones del espectro IR donde la muestra absorbe. La muestra se coloca en contacto íntimo con un cristal denso y altamente refractivo de diamante. El haz IR se dirige hacia un extremo biselado

del cristal y se refleja internamente a lo largo del cristal. Los espectros se obtienen usando algoritmos de la transformada de Fourier, implementados en el software OPUS® versión 7.0.

4. La medición del potencial zeta, se realizó mediante el uso de un *zetámetro*. El ZetaPlus® es un instrumento diseñado para usarse con partículas o soluciones de macromoléculas. Usualmente se pueden realizar mediciones en partículas de entre 10 *nm* y 30 *μm* (dependiendo de la densidad de la partícula). La técnica empleada es la dispersión de luz electroforética. Las partículas dispersas en un líquido, usualmente tienen una carga en la superficie, si aplicamos un campo eléctrico en el líquido, entonces las partículas cargadas se moverán ya sea hacia el polo positivo o negativo del campo aplicado. La dirección que elijan las partículas es una clara indicación de la carga que transportan. La velocidad a la que se mueven es proporcional a la magnitud de la carga. Por lo que se necesitan medir ambas bajo la influencia de un campo eléctrico conocido y luego calcular la movilidad y el potencial zeta a partir de dicha información [38]. En la preparación de la muestra solo se debe tener cuidado de evitar el polvo, sobre todo cuando se trabaja con partículas pequeñas y/o concentraciones muy bajas.
5. En la medición de la intensidad del campo magnético se empleó un Gaussmetro. El principio de funcionamiento es una sonda Hall, que es un sensor de estado sólido que proporciona un voltaje de salida proporcional a la densidad del flujo magnético. Tal como lo indica su nombre, este dispositivo se basa en el efecto Hall; que consiste en que una hoja de un conductor por la que circula una corriente, genera un voltaje (voltaje Hall) cuando se encuentra en la presencia de un campo magnético. Esto es debido a que los electrones que se encuentran en movimiento en la corriente que circula por el conductor experimentan una fuerza, la fuerza de Lorentz, perpendicular a su velocidad y al campo magnético. Dicha fuerza causa la carga de los bordes del conductor, un lado positivo con respecto al otro [39].

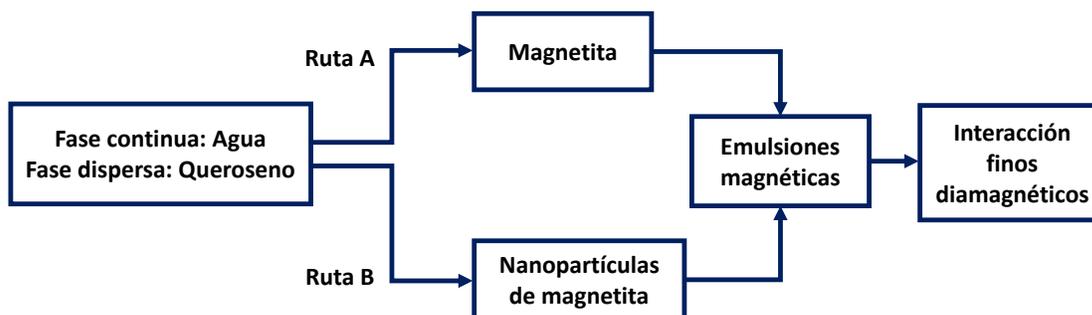


FIGURA 3.2: La ruta experimental **B** fue propuesta para mejorar los resultados obtenidos en la ruta **A**

2.2. Rutas de síntesis

El procedimiento experimental consistió básicamente en elaborar las emulsiones magnéticas y observar su comportamiento ante la presencia de finos diamagnéticos. Como primera propuesta, se planteó la idea de utilizar magnetita de $1.4 \mu m$ de diámetro, proporcionada por el laboratorio de Química de Superficies del Instituto de Metalurgia de la UASLP. Con el fin de que la magnetita permaneciera en el queroseno (fase dispersa de la emulsión), se trituró en un mortero de ágata y se mezcló con diferentes tensioactivos como Span 80 y Span 85. El tiempo de agitación para formar la emulsión fue de 60 segundos a 5000 revoluciones por minuto. Sin embargo, los resultados obtenidos no fueron satisfactorios (como se detalla en el capítulo 4 la emulsión resultante no era estable) por lo que se planteó una ruta alterna, la ruta **B** sustituyendo las partículas de magnetita por nanopartículas de magnetita suspendidas en queroseno, es decir por un ferrofluido, (figura 3.2).

La ruta **B**, a diferencia de la ruta **A**, consistió en tres etapas:

1. Síntesis del ferrofluido.
2. Elaboración de emulsiones magnéticas.
3. Observación de la interacción finos diamagnéticos-emulsión-campo magnético.

A continuación se describe el procedimiento seguido por la ruta **B**, que nos permitió obtener los resultados buscados.

2.3. Síntesis del ferrofluido

Para la síntesis del ferrofluido se siguió el procedimiento descrito por López-López [40], se disolvieron 31.44 *mmol* de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ en 50 *ml* de agua desionizada y se mezclaron con 16.18 *mmol* de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ también previamente disueltos en 44 *ml* de agua. Posteriormente se agregaron gota a gota 22 *ml* de NH_4OH al 30% hasta alcanzar un pH de 10. Enseguida se adicionaron 2 *ml* de ácido oleico y la mezcla se mantuvo en agitación a 450 *rpm*, durante 1 hora a una temperatura de 25 °C. Con el fin de convertir el hidróxido de hierro en magnetita, la mezcla se calentó hasta los 95 °C. Alcanzada esta temperatura, se observó que la magnetita colapsó al fondo del contenedor. Se dejó reposar hasta que alcanzó la temperatura ambiente. Después, la solución se separó del precipitado y se midió su pH. Para neutralizarlo se agregaron unas gotas de HNO_3 al 35%. Finalmente el precipitado se disolvió en 30 *ml* de queroseno y se sometió a un proceso de centrifugación para obtener un tamaño de partícula homogéneo y eliminar los restos de agua. El tiempo de centrifugación fue de 27 minutos a 12,000 *g*.

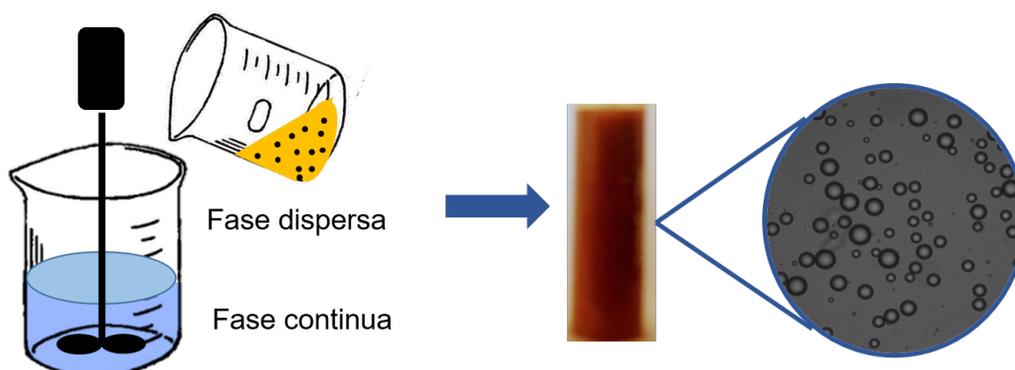


FIGURA 3.3: Elaboración de la emulsión magnética.

2.4. Elaboración de emulsiones magnéticas

Las emulsiones magnéticas fueron preparadas utilizando agua desionizada, queroseno, Tween 80 como tensoactivo [41] y n-butanol como cotensoactivo [42]. Para ello, primero se mezclaron los tensoactivos tween 80 y n-butanol en la proporción 1 : 1 (m/m), como se explica en el capítulo 6. Las proporciones en masa de los componentes de la emulsión fueron 5 % ferrofluido, 89.7% agua desionizada y 0.3 % de la mezcla de tensoactivos. Finalmente, los componentes se agitaron con un homogeneizador tissue tearor® durante 1 hora a 30000 rpm (figura 3.3).

Para caracterizar el tamaño de las gotas de la emulsión se obtuvieron 200 imágenes por microscopía óptica de cada muestra diluida al 10 %. Las imágenes se analizaron a través de un programa realizado en el software Image Pro Plus® y la estadística de los datos se realizó a través de un programa implementado en IDL® . Por otro lado, se obtuvieron imágenes de microscopía óptica del comportamiento de la emulsión en presencia de un campo magnético decreciente y en un campo magnético constante.

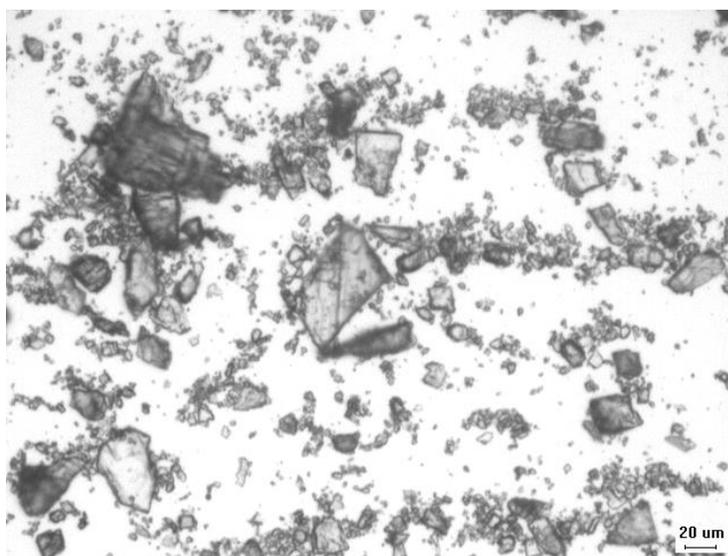


FIGURA 3.4: Finos de calcita de tamaño $< 53 \mu m$.

2.5. Interacción de los finos diamagnéticos con la emulsión y el campo magnético

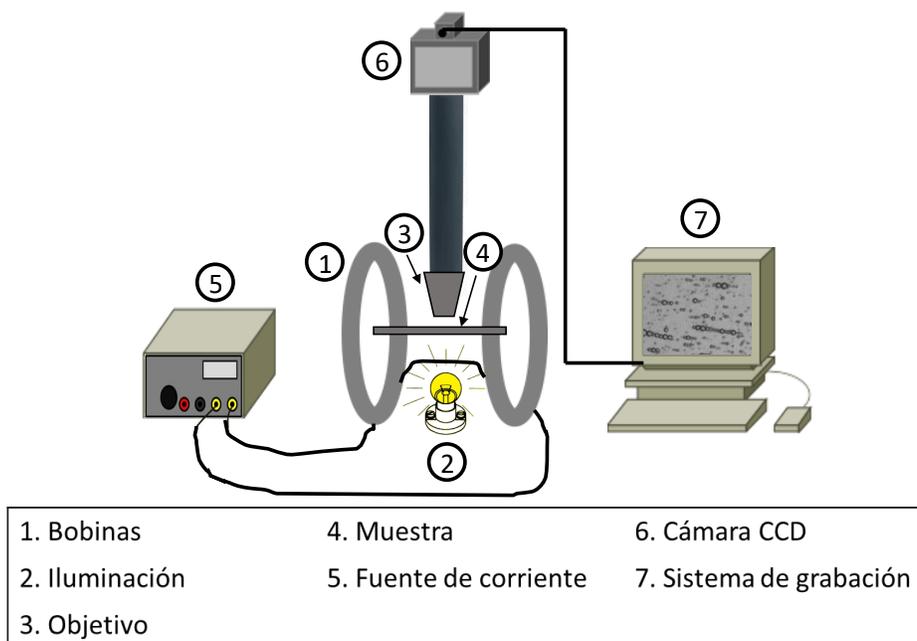


FIGURA 3.5: Arreglo experimental para campo magnético constante.

Como ya se mencionó los finos diamagnéticos que se estudiaron corresponden a una muestra de calcita. En primer lugar, la calcita se trituró y luego se molió en un mortero de ágata. Se separaron tres fracciones de acuerdo a los tamaños tamizados por las mallas 200 y 270. Los granos que no pasaron la primera malla quedaron clasificados con un tamaño mayor a $74 \mu\text{m}$, mientras que los granos que pasaron la malla 200 pero no la 270 quedaron clasificados con tamaños menores a $74 \mu\text{m}$, pero mayores a $53 \mu\text{m}$. Finalmente los granos que pasaron la segunda malla quedaron clasificados con un tamaño menor a $53 \mu\text{m}$ (figura 3.4). La fracción que es de interés en este trabajo, es la que comprende los granos con un tamaño mayor a $53 \mu\text{m}$, pero menor a $74 \mu\text{m}$.

Por otro lado, se midió el potencial zeta de la calcita y se realizaron observaciones de los finos mezclados con cada una de las emulsiones en presencia de campo magnético tanto decreciente, como constante. Además, se analizó el comportamiento de dicho sistema

una vez que el campo magnético era suspendido.

Para obtener el campo magnético decreciente se utilizaron imanes, mientras que para el campo magnético constante se utilizaron un par de bobinas de 30 *cm* de diámetro, con 550 vueltas en la configuración de Helmholtz. A este sistema se adaptó un microscopio vertical y la corriente fue suministrada con una fuente GW Instek®, como se muestra en la figura 3.5. El campo magnético se caracterizó por medio de un gaussmetro y estas mediciones se compararon con las obtenidas en una simulación previamente realizada con el software Vizi Mag®.

Capítulo 4

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se describen los resultados obtenidos en el desarrollo experimental. En primer lugar se discuten las rutas de síntesis propuestas para lograr el objetivo de la preparación de emulsiones magnéticas. Enseguida se muestran las imágenes de microscopía obtenidas de las emulsiones y se discute su interacción con los finos de calcita en ausencia y presencia de campo magnético.

3.1. Ruta de síntesis A

En la ruta A se utilizaron partículas de magnetita molidas en presencia de CMC, que es un hidrocoloide comúnmente utilizado en la industria alimenticia, textil y como floculante en la industria minera [43]. Cabe destacar que la magnetita no se encontraba en unidades de $1.4 \mu m$, como se pensaba, por lo que para formar la emulsión en pruebas preeliminares se agitó ligeramente durante siete minutos. El inconveniente es que las gotas formadas, aunque contenían la magnetita en su interior, eran muy grandes, de alrededor de $100 \mu m$, (figura 4.1) por lo que la emulsión cremaba rápidamente al ser el queroseno menos denso que el agua ($0.89 g/cm^3$).

El siguiente paso necesario, fue tratar de disminuir el tamaño de las gotas para favorecer la estabilidad de la emulsión, incrementando el tiempo y la velocidad de agitación.

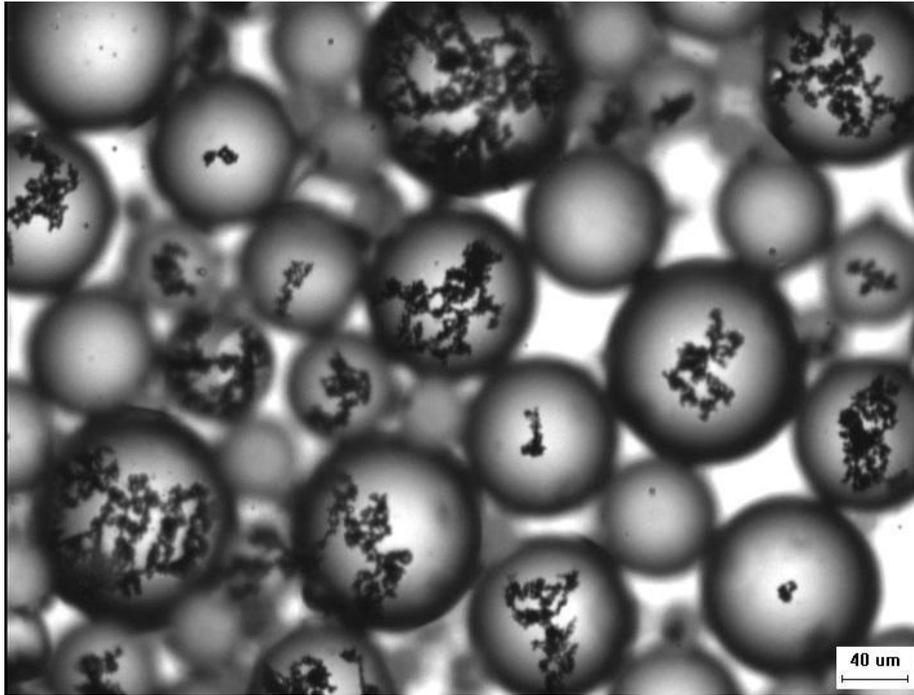


FIGURA 4.1: Gotas de queroseno con magnetita en su interior, debido a su tamaño la emulsión no es estable.

Por otro lado se pensó en separar los aglomerados de magnetita mediante la trituración durante 12 minutos. Con esto el tamaño de las gotas disminuyó significativamente. No obstante, la magnetita permanecía acumulada impidiendo que permaneciera dentro de la fase dispersa de la emulsión, (figura 4.2 (a)). Lo que se observó fue que la magnetita permanecía rodeada por las gotas de queroseno. Debido a esto se prepararon dos emulsiones diferentes colocando la magnetita en agua (figura 4.2 (b)) y en queroseno (figura 4.2 (c)) respectivamente, para verificar si era afín a una fase en particular. Pues al estar involucrado el CMC, que es soluble en agua [44], en un proceso previo de molienda, al adsorberse a las partículas sólidas de magnetita se esperaba que las hiciera también afines a dicho solvente. Contrario a esto, observamos que la magnetita no tiene preferencia por alguna fase en particular, ya que puede permanecer en suspensión en el agua, dentro de las gotas de queroseno, rodeada por queroseno o parcialmente en el agua y el queroseno.

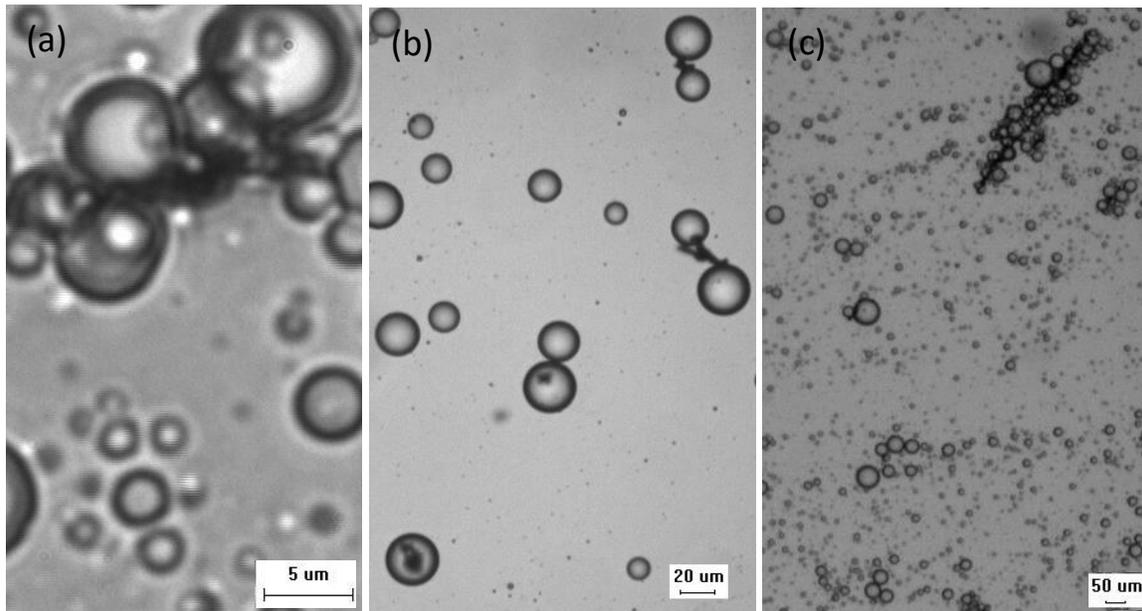


FIGURA 4.2: Diferentes emulsiones obtenidas con magnetita triturada en (a) polvo, (b) agua, (c) queroseno.

Hasta este punto los aspectos que interesaban mejorar eran:

- (i) Disminuir el tamaño de los agregados de magnetita en la fase dispersa y por ende disminuir el tamaño de las gotas de la emulsión.
- (ii) Lograr que la magnetita permaneciera solamente dentro de las gotas de queroseno.

Para el punto (i) se planteó variar el tiempo de trituración de la magnetita y se tomaron imágenes para evaluar si existía un tiempo óptimo, que permitiera obtener un tamaño adecuado. En las figuras 4.3(a-d) se muestra una secuencia de 4 imágenes obtenidas cada 15 minutos durante la primera hora de trituración. Como se puede observar, el tamaño de los aglomerados disminuye, pero a partir de la segunda hora los aglomerados aumentan nuevamente de tamaño, debido a que al estar triturando existe un continuo roce entre las partículas de magnetita, beneficiando el aglomeramiento, como en las figura 4.3(e-h) que corresponde a la tercera hora de trituración. Con estos resultados, se tomó la decisión de triturar la magnetita durante 1 hora.

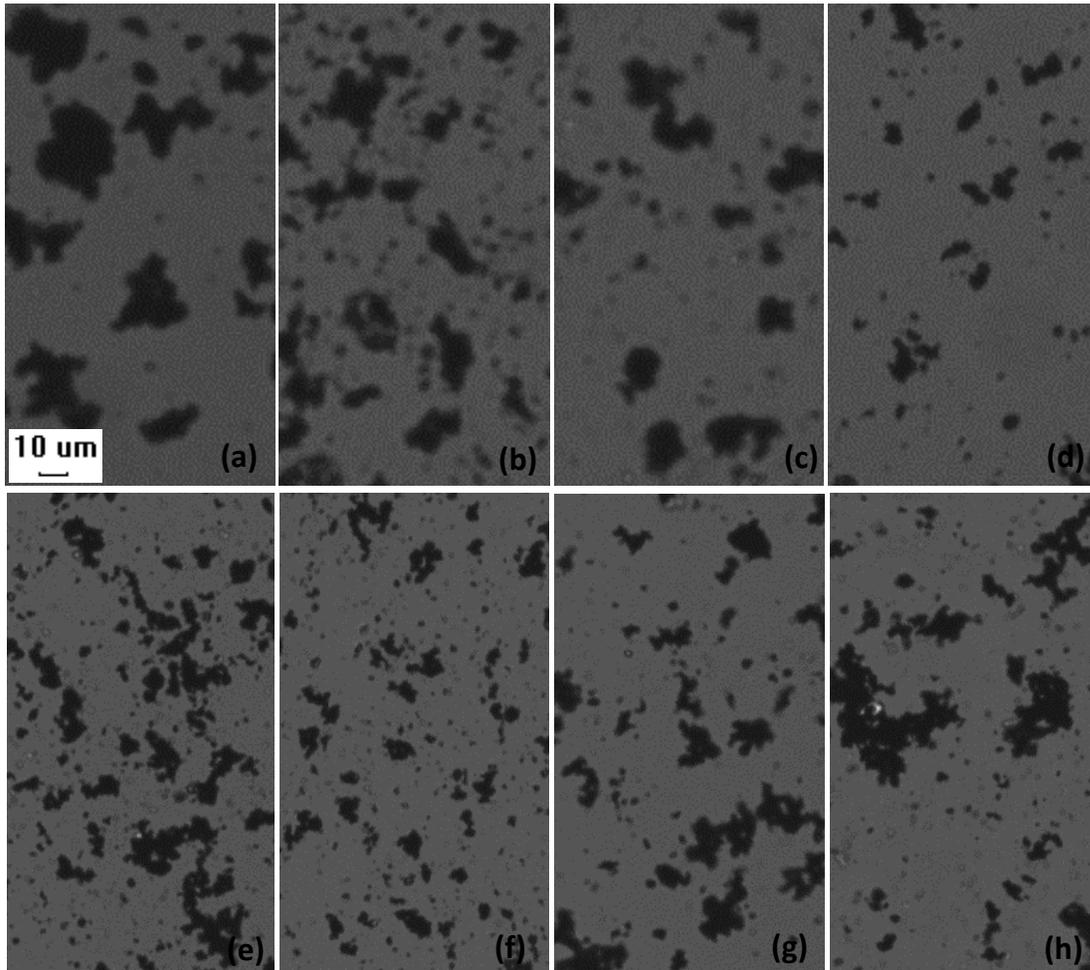


FIGURA 4.3: Resultados de la trituración de magnetita durante: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min, (d) 60 min, (e) 135 min, (f) 150 min, (g) 165 min y (h) 180 min.

Respecto al punto (ii), lo que se propuso fue mezclar a la magnetita con tensoactivos lipofílicos para de alguna manera cubrirla mientras se trituraba, a fin de favorecer su permanencia dentro de las gotas de queroseno. Con este propósito se utilizaron el Span 80 (figura 4.4(a)), el ácido oleico (figura 4.4(b)) y el Span 85 (figura 4.4(c)).

Con estas modificaciones del procedimiento experimental se disminuyó el tamaño de los agregados de magnetita, permitiendo que permaneciera dentro de las gotas de queroseno. Sin embargo, surgieron nuevos inconvenientes:

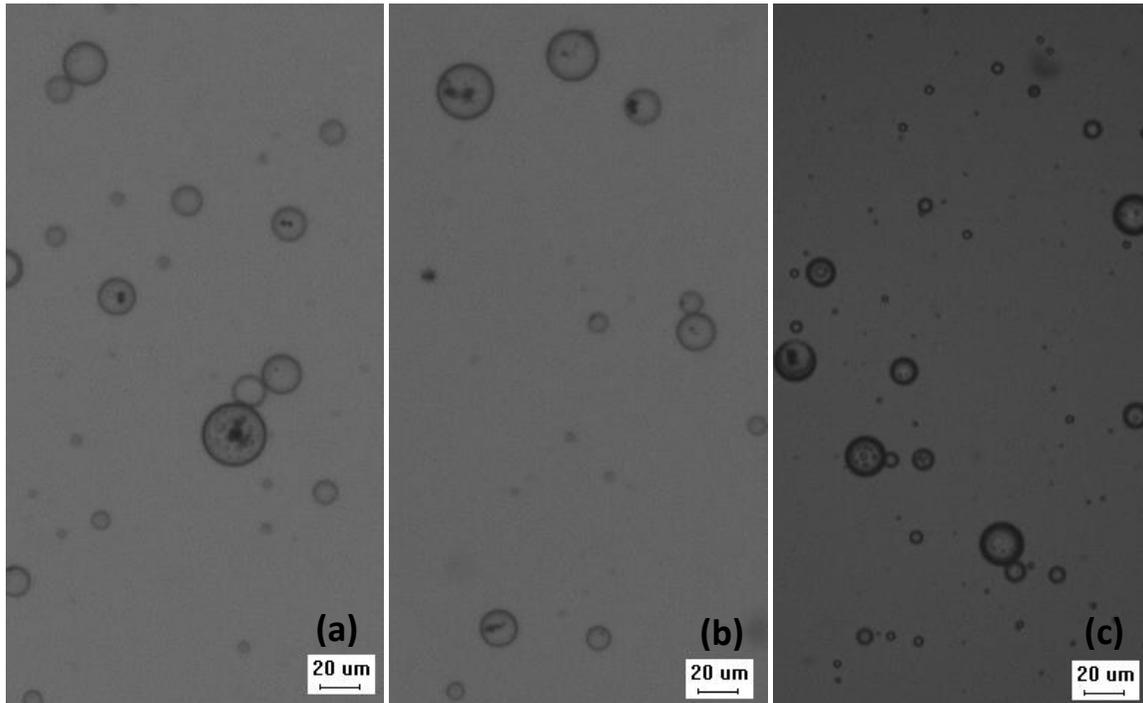


FIGURA 4.4: Emulsiones con magnetita mezclada con tensoactivos lipofílicos: (a) Span 80, (b) ácido oleico, (c) Span 85.

- (i) El proceso de auto-emulsificación ocasionado por la presencia de los tensoactivos lipofílicos.
- (ii) Al someter la emulsión a un campo magnético las gotas o bien permanecían pegadas o la magnetita salía de las gotas y formaba agregados más grandes.

Con respecto al punto (i) el mecanismo a través del cual ocurre el proceso de *emulsificación espontánea* o auto-emulsificación no es completamente claro. Aunque se piensa que sucede cuando el cambio de entropía que favorece la dispersión es mayor que la energía requerida para incrementar el área de dispersión [45]. Ahora bien, el tensoactivo tiene dos funciones principales: disminuir la tensión interfacial, facilitando así la formación de las gotas, y ser una barrera ante la coalescencia. Además, si la concentración de tensoactivo es alta y la tensión interfacial resultante es muy baja, se puede presentar el fenómeno de *emulsificación espontánea* debido al gradiente de tensión interfacial inducido [46]. Por consiguiente, el hecho de colocar dos tipos de tensoactivos

uno en la fase acuosa y el otro mezclado con la magnetita, favorece la formación de gotas de agua dentro de las gotas de queroseno (figura 4.5), es decir la formación de una emulsión doble. El efecto de *emulsificación espontánea* es muy estudiado en la industria farmacéutica para el suministro de medicamentos [47, 48]. En este caso resultó perjudicial para el sistema, pues por ejemplo, a altas concentraciones de Tween 80, comparadas con la concentración de Span 80, en la emulsión doble la estabilidad se deteriora ante el hecho de que el tensoactivo soluble en agua, puede solubilizar algo del tensoactivo lipofílico, rompiendo la emulsión [49]. Para el caso del Span 85, al igual que el Span 80, la mezcla con Tween 80 no es muy estable [50], esto dio como resultado la separación de las fases de la emulsión.

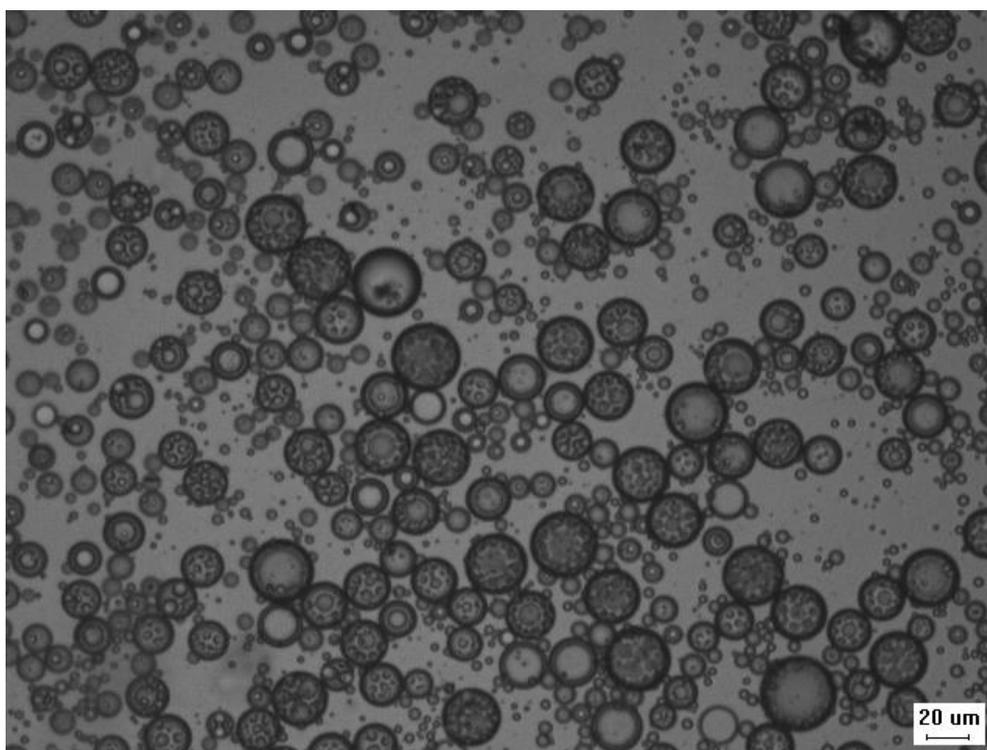


FIGURA 4.5: Emulsión con magnetita mezclada con Span 85.

Aunado a la *emulsificación espontánea*, al colocar la emulsión bajo la influencia de un campo magnético, se observó que a pesar de que la magnetita ya estaba contenida dentro de las gotas de queroseno, la mayor parte se salía formando aglomerados más

grandes y la que quedaba dentro de las gotas, ocasionaba que las gotas se unieran. Esto sucede porque, al ser la magnetita un material ferromagnético [51], exhibe un ordenamiento de largo alcance a nivel atómico que hace que los espines de los electrones no apareados se alineen paralelamente entre sí, en una región del material llamada dominio. El campo magnético dentro del dominio es intenso, pero el material de manera global no está magnetizado, debido a que los dominios están orientados de forma aleatoria. En cambio si se impone un campo magnético externo, los dominios magnéticos se alinean entre sí, por consiguiente el material se magnetiza y conservan dicha magnetización una vez que se suprime el campo magnético [52].

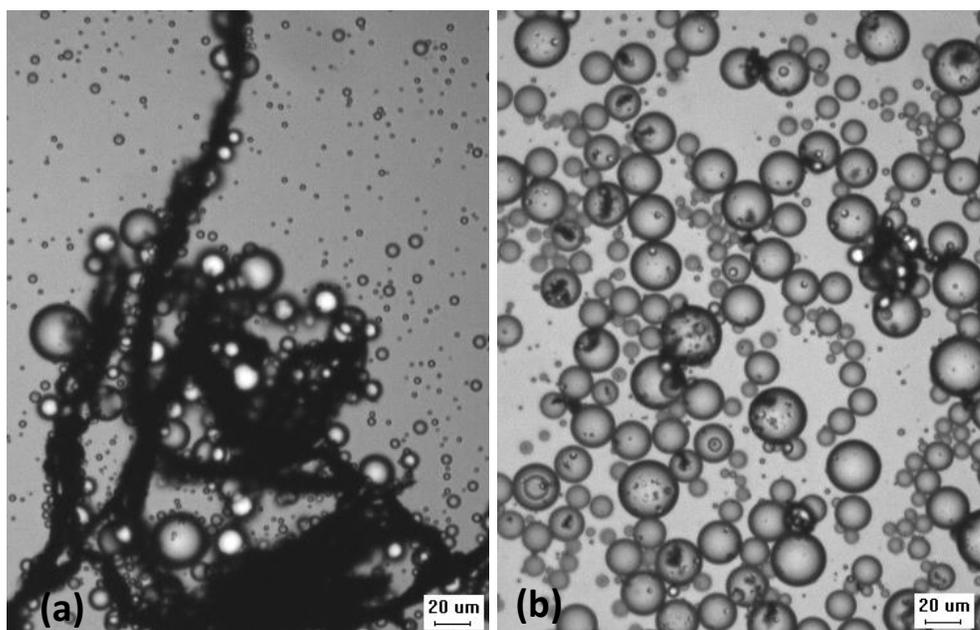


FIGURA 4.6: Emulsiones con: (a) magnetita, (b) magnetita mezclada con ácido oleico, después de someterlas a campo magnético.

Se debe destacar el hecho de que el mejor resultado se logró con la magnetita mezclada con ácido oleico (figura 4.6(b)), ya que se observó que en su mayoría permaneció dentro de las gotas, contrario al caso de la magnetita sin tensoactivo en el que la magnetita formó una larga cadena rodeada de gotas de queroseno (figura 4.6(a)). No obstante, en resumen esta ruta de síntesis resultó no ser óptima, de manera que se propuso una

nueva ruta de síntesis, la ruta **B**, cuyos resultados se discuten en el siguiente apartado.

3.2. Ruta de síntesis B

El método original para producir ferrofluidos reportado en la literatura se basaba en la molienda húmeda de ferritas en un molino de bolas en presencia de un tensoactivo adecuado, hasta que la ferrita se encontrara en estado coloidal. Sin embargo, este proceso usualmente tomaba mucho tiempo (alrededor de 1000 horas) y esta es la principal razón por la que dicho proceso fue rápidamente sustituido por un método que involucra la coprecipitación [53] de las sales metálicas de Fe^{2+} y Fe^{3+} en solución utilizando hidróxido de amonio. Con esto en mente, se decidió cambiar el procedimiento de moler la magnetita para disminuir su tamaño (*top to the bottom*) por la síntesis de partículas nanométricas (*bottom to the top*).

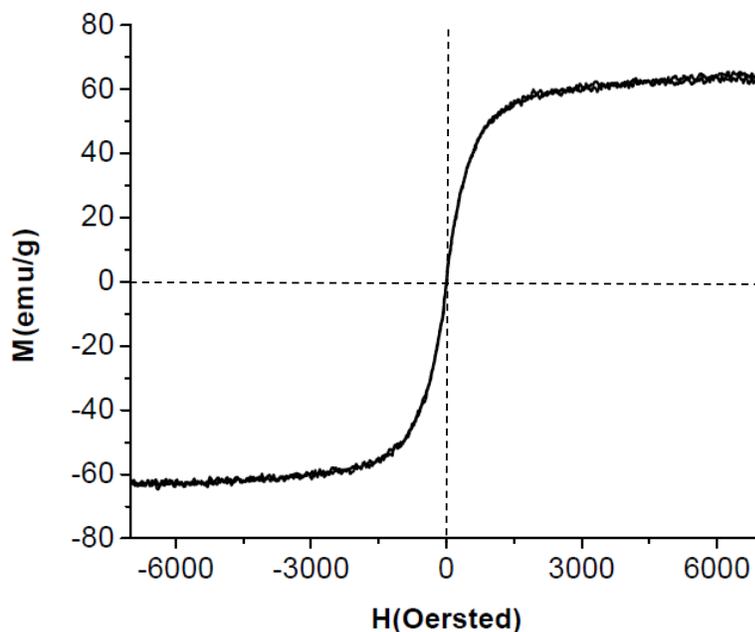


FIGURA 4.7: Curva de magnetización de las nanopartículas sintetizadas por coprecipitación.

El color característico del ferrofluido sintetizado es café oscuro y la magnetización de saturación de las nanopartículas en polvo es $69.88 \frac{emu}{g}$ (figura 4.7) que se encuentra en el rango de los valores publicados por otros autores [54, 55]. Por otra parte, se calculó el diámetro promedio de las partículas magnéticas (Capítulo 6) $D_m = 9.38 \text{ nm}$. Cabe destacar que por su tamaño las partículas presentan un tipo especial de comportamiento magnético a temperatura ambiente, denominado superparamagnetismo (figura 4.7), caracterizado por una magnetización inducida bajo un campo externo \vec{H} que son incapaces de retener una vez que se retira el campo [56], fenómeno que se atribuye al desarrollo de vibraciones térmicas [57]. Como se mencionó en el capítulo 3, el ferrofluido fue estabilizado con ácido oleico y como se pudo verificar en la ruta **A**, la magnetita adsorbía a dicho tensoactivo. Para comprender el mecanismo de adsorción, se realizó una espectroscopía IR. Los resultados indican que el ácido oleico se adsorbe químicamente a las nanopartículas de magnetita como un carboxilato (capítulo 6).

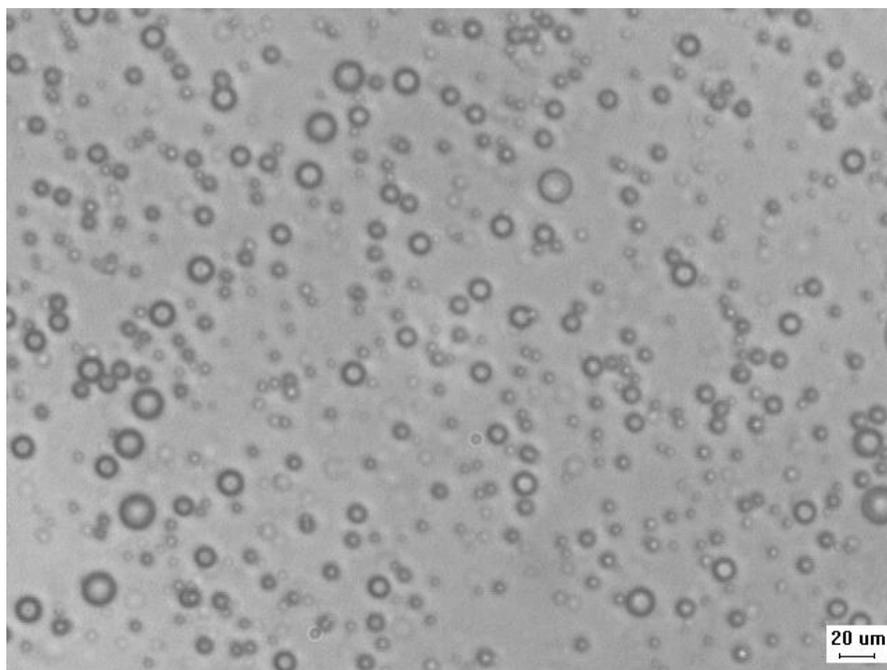


FIGURA 4.8: Emulsión elaborada con ferrofluido.

El siguiente paso una vez que se tuvo sintetizado el ferrofluido, fue la elaboración

de las emulsiones magnéticas. El tamaño coloidal de las partículas magnéticas y su estabilización con ácido oleico permitieron que las emulsiones tuvieran el comportamiento esperado: la magnetita permanece dentro de las gotas aun en presencia de un campo magnético y su respuesta es reversible. El tamaño de las gotas tiene una distribución gaussiana con tamaños entre $1 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$ con una media de $1.294 \pm 1.058 \mu\text{m}$ (Capítulo 6).

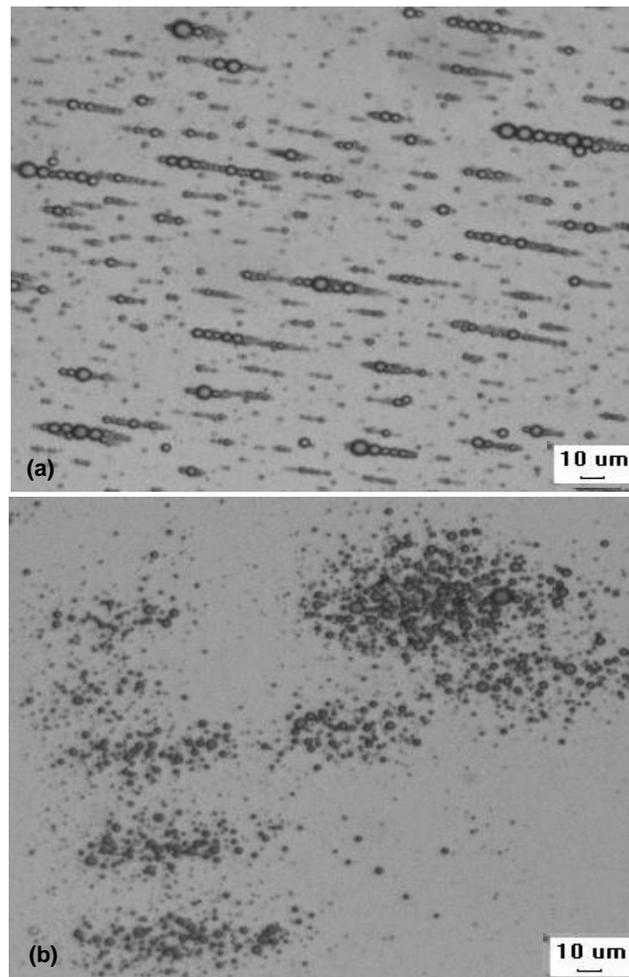


FIGURA 4.9: Emulsión (a) en presencia de campo magnético inhomogéneo, (b) al suspender el campo.

La emulsión elaborada con el ferrofluido en ausencia de campo magnético tiene un comportamiento igual al de una emulsión no magnética, es decir las gotas constituyentes se encuentran en movimiento browniano (figura 4.8). Sin embargo, en presencia de

un campo magnético no homogéneo paralelo al plano de la muestra, las gotas forman cadenas en la dirección del campo aplicado (figura 4.9(a)). Mientras que al suspender el campo magnético las cadenas se rompen, permitiendo que las gotas retomen su comportamiento inicial (figura 4.9(b)). Debido a que, como ya lo han reportado otros autores [58, 59], cuando se aplica un campo magnético externo a la suspensión coloidal se inducen interacciones dipolares dentro de las partículas y como resultado adquieren una estructura columnar, que se observa mejor definida en un campo magnético constante (figura 4.10). Lo anterior se debe a que la distancia entre columnas disminuye a medida que la intensidad del campo magnético externo aumenta [60]. Por lo que se forman cadenas muy largas, pero que no presentan agregación lateral con sus vecinas.

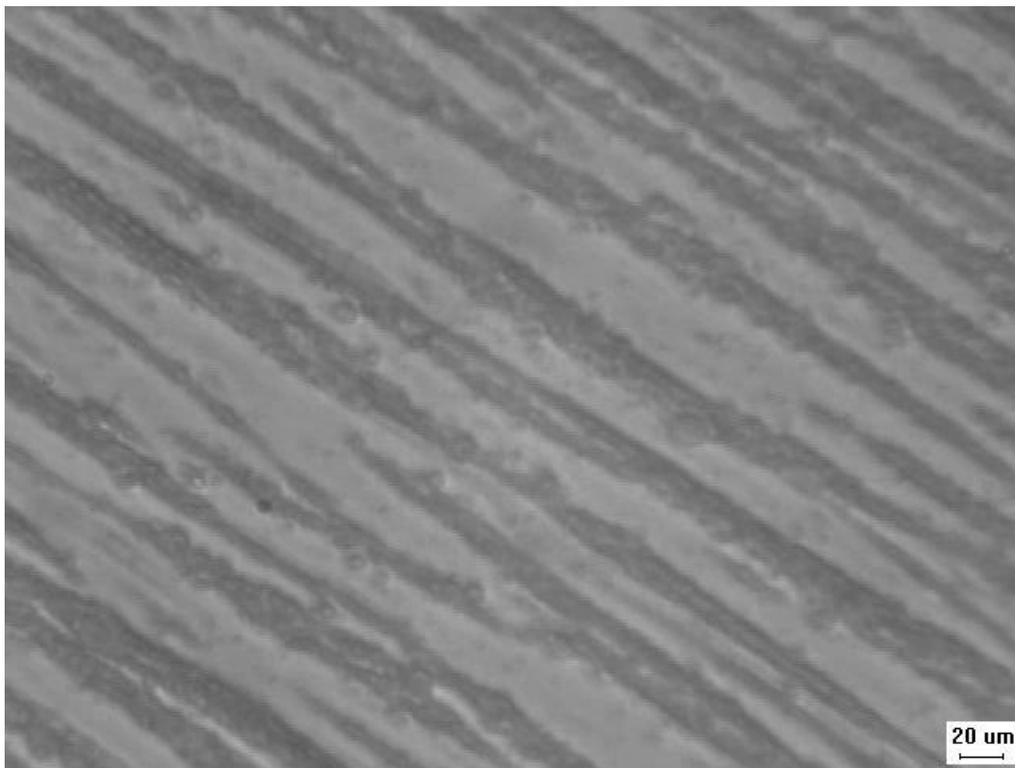


FIGURA 4.10: Emulsión de ferrofluido en presencia de un campo magnético constante de 100 G

3.3. Interacción de la emulsión con los finos diamagnéticos



FIGURA 4.11: Vista macroscópica de la calcita en suspensión con la emulsión de ferrofluido (a) sin campo, (b) con campo, (c) después de la aplicación del campo magnético.

La calcita es un material diamagnético, que en estado puro tiene una susceptibilidad intrínseca $\chi = -12.09 \pm 0.5 \times 10^{-6}$ en el SI [61]. Sin embargo, se observó que al estar en contacto con la emulsión de ferrofluido (figura 4.11(a)), los finos de calcita pueden migrar hacia la fuente del campo magnético aplicado (figura 4.11(b)), pero al suspender el campo, los finos de calcita permanecen juntos a menos que se agiten (figura 4.11(c)). También se observó un cambio instantáneo del color de la calcita de blanco a café al estar en contacto con la emulsión.

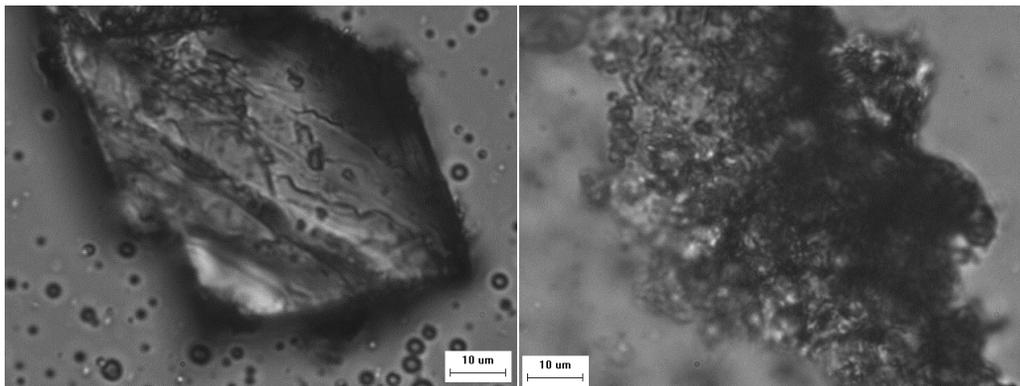


FIGURA 4.12: Vista microscópica de la calcita en suspensión con la emulsión de ferrofluido (a) sin campo, (b) con campo magnético.

Microscópicamente lo que se observó fue que los finos de calcita permanecían en suspensión con la emulsión antes de aplicar un campo magnético (figura 4.12(a)). No obstante, al aplicar el campo las gotas de la emulsión cubrían toda la superficie de la calcita sin coalescer (figura 4.12(b)). Efecto que desaparecía al suspender el campo. Al filtrar la calcita de la emulsión y hacerle lavados con agua, se verificó que el cambio de color era irreversible. Aunado a esto se colocó la calcita filtrada en agua y se observó que la calcita migraba hacia el imán. Por lo que, nos pudimos dar cuenta de que los finos de calcita adquieren propiedades magnéticas y su movimiento hacia la fuente del campo magnético no depende completamente de las gotas de la emulsión que pudieran estar a su alrededor.

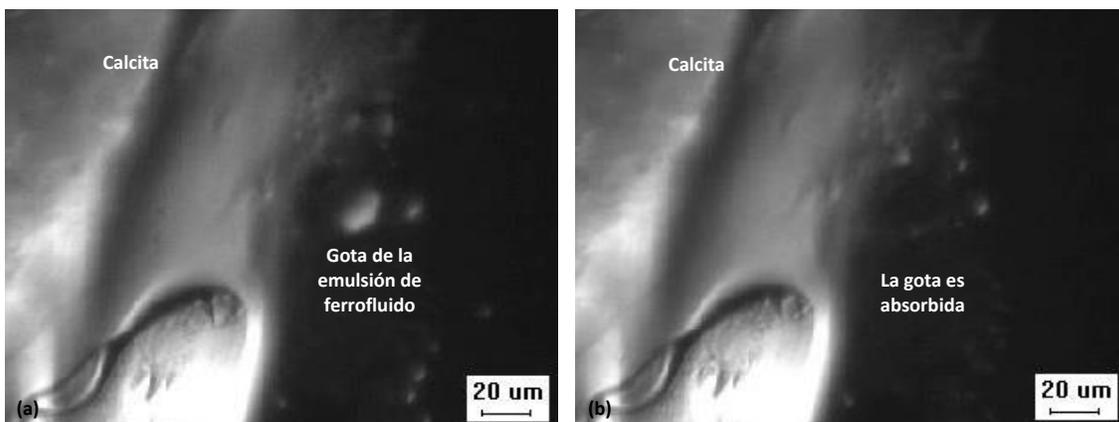


FIGURA 4.13: Absorción de una gota de la emulsión por la calcita.

Para comprender que es lo que pasaba, se midió el potencial zeta de la calcita en agua antes de colocarla en contacto con la emulsión (capítulo 6), observándose que el punto isoeléctrico (IEP) es de alrededor de 8.5. De manera que la superficie de la calcita tiene carga positiva a pH menores a 8.5 y carga negativa a pH mayores a 8.5. Por otro lado, cuando se disuelven especies ácidas en aceite en contacto con una fase acuosa, dependiendo del pH y la composición de la fase acuosa puede ocurrir la ionización de grupos carboxílicos en la interfase y la ruptura de dichas moléculas puede disminuir la tensión interfacial [62]. Es aquí donde adquiere importancia el hecho de que la emulsión

está formada por gotas de queroseno que contienen nanopartículas magnéticas estabilizadas con ácido oleico ($C_8H_{17}CH = CH(CH_2)_7COOH$ [63]). Pues como lo confirma el color café que adquiere la calcita, se da un proceso de absorción de las nanopartículas de magnetita por el mineral. Esto se logró observar en el laboratorio, como se muestra en la figura 4.13(a) donde un fino de calcita (del lado izquierdo de la imagen) se encuentra en presencia de una emulsión diluida, por lo que solo unas cuantas gotas lo rodean. Mientras que en la figura 4.13(b) tomada una fracción de segundo después, una de las gotas se acercó lo suficiente a la superficie de la calcita y fue absorbida, por lo que ya no se observa en la figura. Sin embargo, el obtener las imágenes a una velocidad de 30 cuadros por segundo resulta insuficiente para observar con detalle el proceso de absorción, pero nos ayudó a confirmarlo.

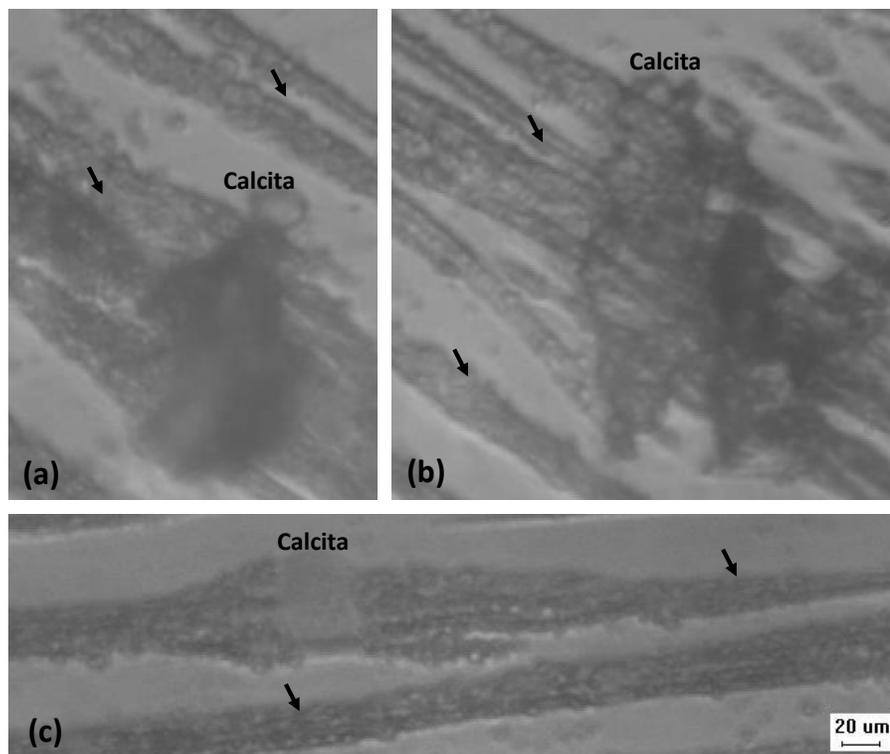


FIGURA 4.14: Calcita en contacto con la emulsión de ferrofluido en un campo magnético de 100 G.

La absorción de las gotas de la emulsión magnética explica el hecho de que la calcita

en presencia de un campo magnético actúe como imán en sí, atrayendo a las gotas de la emulsión con ferrofluido que se encuentran a su alrededor, ya que las nanopartículas dentro de la calcita se alinean con el campo y al suspenderlo, pierden su alineación perdiendo también su imantación. Cabe destacar que, como lo han descrito otros autores [64], la quimisorción de ácidos carboxílicos en la calcita es irreversible por las interacciones iónicas que influyen en el proceso, por lo que también inferimos que la absorción de las gotas de la emulsión que contienen ácido oleico resulta irreversible. En presencia de un campo magnético constante, lo que se observa es que la calcita (figura 4.14(a),(b)) puede estar rodeada de las cadenas que hacen las gotas de la emulsión siguiendo las líneas de campo aplicado, señaladas con flechas en las imágenes; o bien pueden formar parte de dichas cadenas (figura 4.14(c)), a diferencia del caso cuando aplicamos un campo magnético inhomogéneo en el que las gotas rodean a la calcita.

Capítulo 5

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

4.1. Conclusiones

Este trabajo permitió hacer una aproximación a nivel laboratorio de la solución de un problema en el ámbito de la industria, utilizando herramientas y conceptos del área de la materia condensada blanda. En un principio para cumplir con los objetivos, se planteó utilizar magnetita en la fase dispersa de la emulsión, pero conforme los experimentos avanzaron nos dimos cuenta de que no era la mejor opción. Entre otras cosas, la presencia de la magnetita contribuía a la inestabilidad de la emulsión y por lo tanto a su corto período de duración y a la casi inexistente posibilidad de reutilizar la emulsión para una sucesión de procesos de recuperación de finos diamagnéticos. Por consiguiente, optamos por sintetizar e incorporar a la fase discontinua de la emulsión a las nanopartículas magnéticas. Esto permitió, la interacción de finos diamagnéticos de calcita con un campo magnético para su recuperación. Aunado a esto, la estabilidad de la emulsión aumentó considerablemente, ya que permanece sin cambios aparentes durante aproximadamente tres meses. Además, se puede reutilizar, pues la formación de cadenas por las gotas de la emulsión ante la presencia de un campo magnético es reversible hasta una intensidad de 130 G, que fue el valor máximo de campo que se probó.

Es importante mencionar que en este trabajo se logró la atracción de los finos diamagnéticos a través de su interacción con una emulsión magnética debido a que la calcita presenta una afinidad por el ácido oleico, que fungió como el estabilizador de las nanopartículas magnéticas en el ferrofluido. Sin embargo no se demostró el hecho de que las gotas de la emulsión magnética se adhieren a la superficie de los finos por hidrofobicidad y que esta interacción permita su recuperación a través de un campo magnético. En consecuencia, la recuperación de finos diamagnéticos a través de su interacción con una emulsión magnética, es una aplicación, que si bien ya se demostró que funciona en un caso particular, aun queda trabajo por realizar para plantearla como una alternativa potencial al proceso de flotación en la concentración de minerales.

4.2. Perspectivas

Actualmente la concentración de oro se realiza a través de los métodos de gravimetría, flotación, cianuración o la combinación de estos. Como ya se ha mencionado, la elección del proceso depende del tipo de mena, pero se han realizado esfuerzos para mejorar la eficiencia en la concentración. Como referencia, se puede mencionar que la recuperación total de oro por gravimetría varía entre 17 % y 44 % en peso [65]. Mientras que en un estudio, realizado en una planta piloto, por Klein y colaboradores [66] se utilizó un proceso híbrido de concentración por gravimetría y flotación lo que desembocó en la recuperación del 92 % en peso de oro, que constituye una significativa mejora y en este sentido como trabajo a futuro se plantea el interés de estudiar la posible aplicación del método de las emulsiones magnéticas en la recuperación de finos diamagnéticos de oro.

Además se plantea la idea de realizar experimentos para caracterizar por completo el mecanismo de absorción de las nanopartículas magnéticas en la superficie de los finos de calcita, por ejemplo de termogravimetría. Además de obtener imágenes de la absorción de las gotas de la emulsión en la superficie de los finos, pero ahora con una cámara

rápida (a 125, 500 cuadros por segundo, etc.) para obtener más detalles del proceso.

Capítulo 6

APÉNDICES

A. HLB de la mezcla de tensoactivos

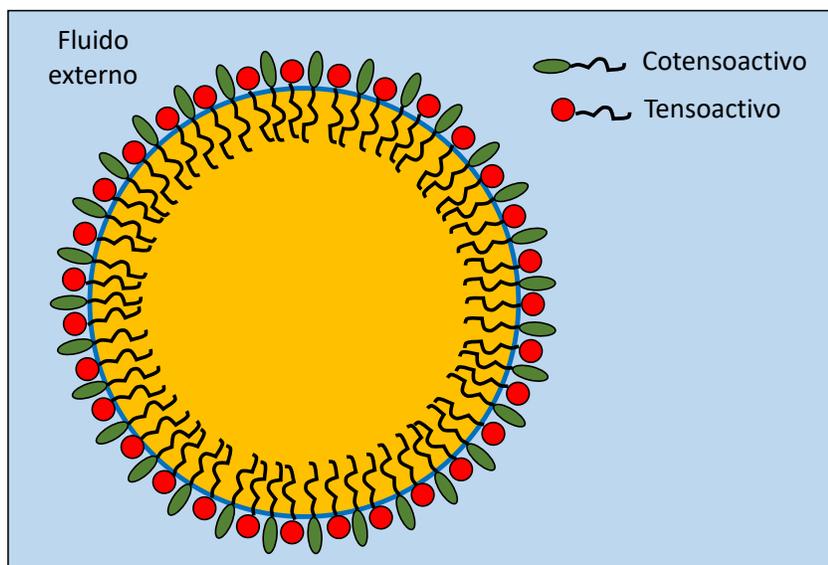


FIGURA 6.1: Representación esquemática de una gota de emulsión en presencia de cotensoactivo.

Los tensoactivos son moléculas anfifílicas mientras que los cotensoactivos pueden ser alcoholes, aminas, ácidos grasos y sustancias similares que pertenecen al grupo de los componentes que son capaces de formar puentes de hidrógeno o que tienen una gran afinidad por el tensoactivo. En nuestro caso, se utilizó el n-butanol como cotensoactivo, pues como se ha reportado en la literatura [42, 67] cuando se encuentra en presencia de

Tween 80 como tensoactivo, hay una buena solubilidad entre las fases y una disminución de la viscosidad de la mezcla por lo que las moléculas más grandes del tensoactivo pueden llegar más rápido a la interfaz, es decir que es el alcohol con los resultados más eficientes a temperatura ambiente, comparado con otros alcoholes como el etanol, pentanol o hexanol. Se cree que el alcohol se une a la interfaz colocándose entre las cabezas de tensoactivo (figura 6.1), aumentando la constante dieléctrica y el grado de ionización [67].

El valor de HLB óptimo para formar una emulsión depende en cierta medida de la naturaleza del sistema en particular. En la presente tesis se utilizó 50% de Tween 80 ($HLB = 15$) más 50% de n-butanol ($HLB = 7$), por lo que el HLB de la mezcla es 11.

B. Diámetro promedio de las partículas magnéticas

El diámetro promedio de las partículas sólidas se calculó a partir de la ecuación 4.1, recuperada del artículo de López-López et al [40] con la magnetización de saturación, en unidades del SI, $M_s = 3.6 \times 10^5 \frac{A}{m}$, donde para hacer la conversión se consideró una densidad de $\rho = 5.16 \frac{g}{cm^3}$ [29]; la temperatura ambiente ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) y la susceptibilidad magnética inicial $\chi_i = 5.7$ [68].

$$D_m = \left(\frac{18k_B T \chi_i}{\pi \mu_0 M_s^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.1)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann y μ_0 es la permeabilidad del vacío.

Experimentalmente también se midió el diámetro hidrodinámico (D_H) de las nanopartículas, utilizando la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS). La distribución de los tamaños es una gaussiana con una media de 11.8 nm (figura 6.2). Que difiere al valor calculado teóricamente ya que, como lo han reportado otros autores [69], el diámetro hidrodinámico está compuesto del tamaño de las moléculas de ácido oleico (2 nm) y el de las nanopartículas de magnetita. Por otro lado, el hecho de que exista una distribución

de tamaños es porque sobre las nanopartículas puede haber una capa magnéticamente "muerta"[40] y además en el método de coprecipitación no se tiene un mecanismo para controlar el tamaño de las partículas formadas, pues en la reacción en solución acuosa el valor de pH de la mezcla tiene que ajustarse tanto en la síntesis como en la purificación y la obtención de nanopartículas monodispersas con $D < 20 \text{ nm}$ es limitada [70].

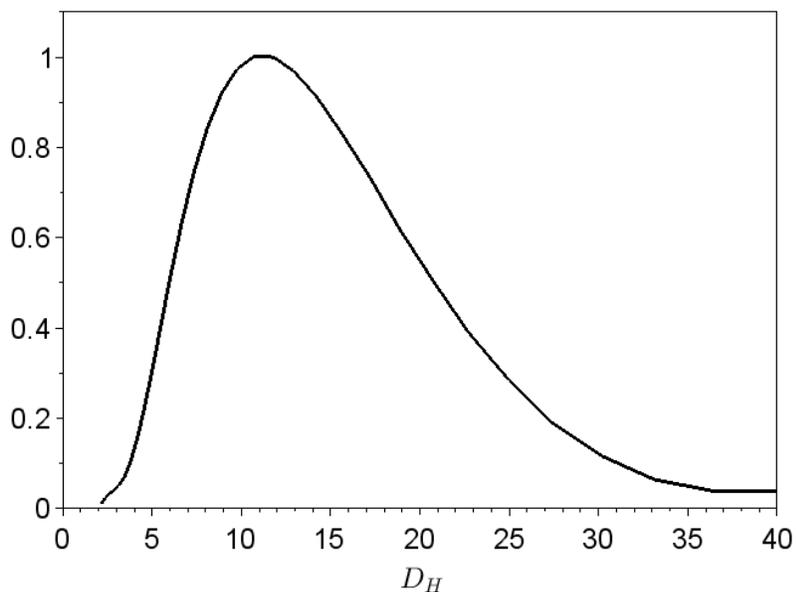


FIGURA 6.2: Diámetro hidrodinámico de las nanopartículas magnéticas.

C. Espectros IR de las partículas magnéticas

La espectroscopía de infrarrojo es una herramienta útil para investigar superficies [71]. En este caso, las moléculas de tensoactivo en el estado adsorbido se encuentran sujetas al campo de la superficie sólida y como resultado las bandas características se desplazan a regiones de menor frecuencia, lo que indica que las cadenas de hidrocarburo rodean a las nanopartículas que se encuentran en un estado cristalino *close-packing* [72]. El espectro del ácido oleico se obtuvo de la página del National Institute of Standards and Technology (NIST)[73]. Este presenta una banda muy intensa en 1710 cm^{-1} correspondiente al enlace $\text{C} = \text{O}$ del grupo carboxilo. Mientras que en el espectro de las

partículas de magnetita se presentan dos bandas en 1534 cm^{-1} y 1430 cm^{-1} correspondientes a los enlaces $\nu_s(\text{COO})-$ y $\nu_{as}(\text{COO})-$ respectivamente. Esto puede indicar que el patrón de enlace en los ácidos carboxílicos sobre la superficie de las nanopartículas es una combinación de moléculas enlazadas simétricamente y moléculas enlazadas con un ángulo respecto a la superficie. Además la absorción alrededor de los 1050 cm^{-1} proviene de la vibración de los enlaces simples C – O. Todo esto indica que el ácido oleico se encuentra quimisorbido a la superficie de la magnetita como un carboxilato [69].

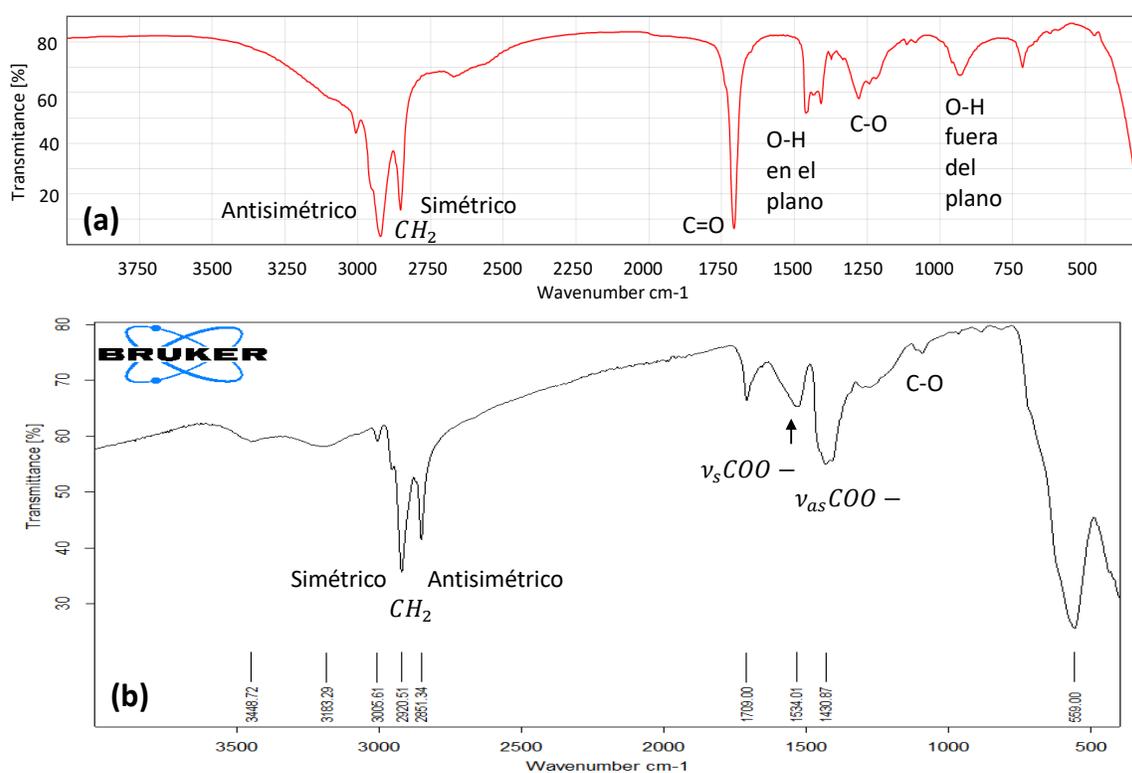


FIGURA 6.3: Espectros IR de (a)ácido oleico, (b)partículas magnéticas.

D. Determinación del tamaño de las gotas de la emulsión

La distribución del tamaño de las gotas se calculó por medio de un programa en IDL. Utilizando las ecuaciones para la media y la varianza (ecuaciones 6.2 y 6.3 respectivamente), se determinó el valor promedio del diámetro de las gotas de la emulsión y

su desviación respecto a la media, considerando n como el número total de datos.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (6.2)$$

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (6.3)$$

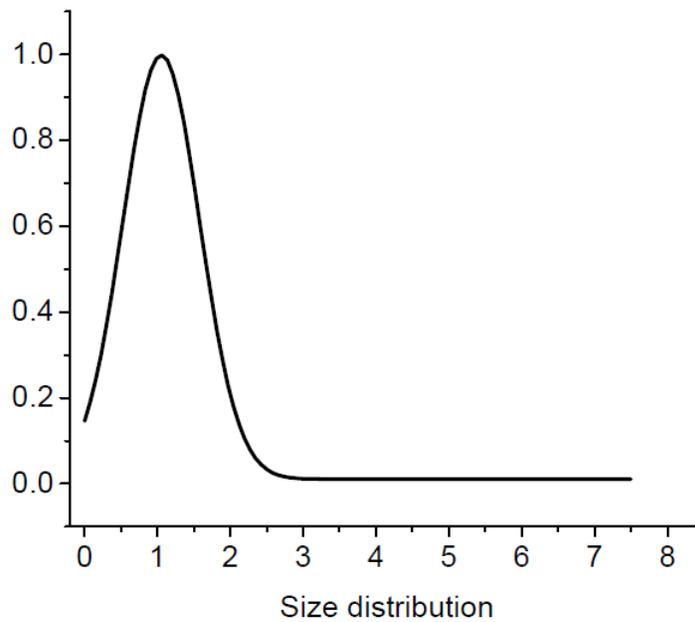


FIGURA 6.4: Distribución del diámetro de las gotas de la emulsión.

Experimento	Diámetro promedio	Desviación estándar
1	1.275	1.104
2	1.202	1.118
3	1.666	1.199
4	1.125	0.948
5	1.203	0.925

CUADRO 6.1: Diámetros promedio obtenidos en los experimentos.

Se observó que los tamaños siguen una distribución gaussiana, como se observa en la figura 6.4. Los experimentos descritos en el capítulo 3 para determinar el tamaño de

las gotas se realizaron cinco veces como se reporta en el cuadro 6.1 y posteriormente se obtuvo el promedio de las mediciones.

E. Bobinas en la configuración de Helmholtz

Las bobinas de Helmholtz tienen aplicación en diferentes áreas, por ejemplo experimentos de bioelectromagnetismo, en la calibración de instrumentos magnéticos y en el estudio de las propiedades magnéticas de los materiales [74]. El diseño clásico consiste de dos bobinas circulares, separadas por su radio R . El principal inconveniente es que se necesitan tamaños muy grandes de bobinas para proveer volúmenes de trabajo útiles [75]. La uniformidad de las líneas de campo en la región entre las bobinas de esta configuración se muestra en la figura 6.5 obtenida por medio de una simulación en el programa ViziMag®.

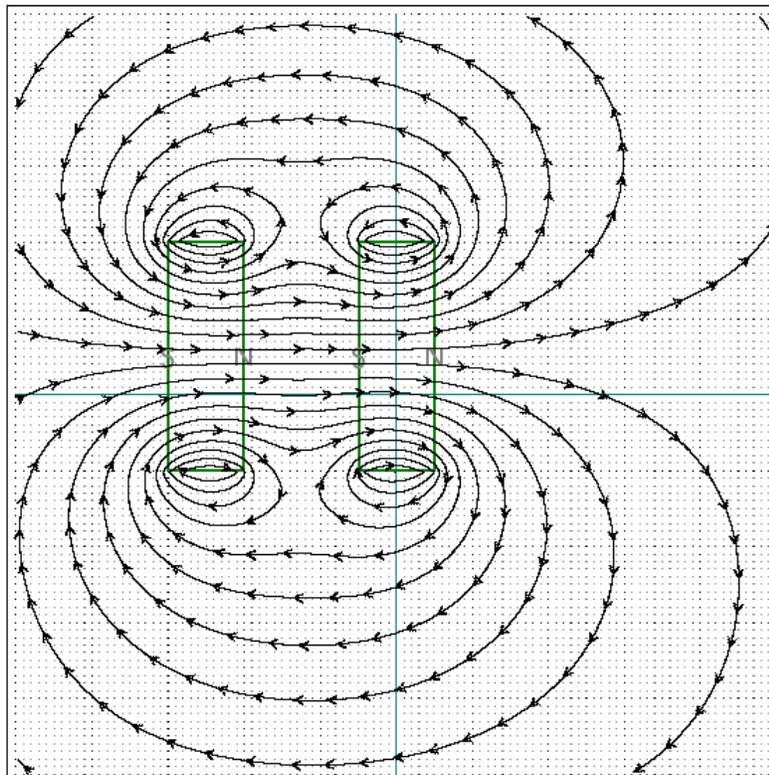


FIGURA 6.5: Simulación de las líneas del campo de las bobinas en configuración de Helmholtz.

Matemáticamente el campo magnético en la región entre las bobinas, queda descrito por la siguiente expresión:

$$H = \frac{\mu_0 NI}{2R} \left[\frac{1}{\left[\left(\frac{z}{R} + \frac{d}{2R} \right)^2 + 1 \right]^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{\left[\left(\frac{z}{R} - \frac{d}{2R} \right)^2 + 1 \right]^{\frac{3}{2}}} \right] \quad (6.4)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, z es la distancia desde el origen situado en el centro de la separación entre las bobinas (d), como se muestra en la figura 6.6(a). Si $H_z = \frac{2RB}{\mu_0 NI}$ y $\frac{d}{R}$ es la proporción entre la distancia de separación y el radio R de las bobinas, notamos que solo en el caso de $d = R$ el campo magnético tiene un comportamiento aproximadamente constante entre las bobinas. En la figura 6.6(b) se presentan los casos para cuando $\frac{d}{R} = 0.5, 1, 2$.

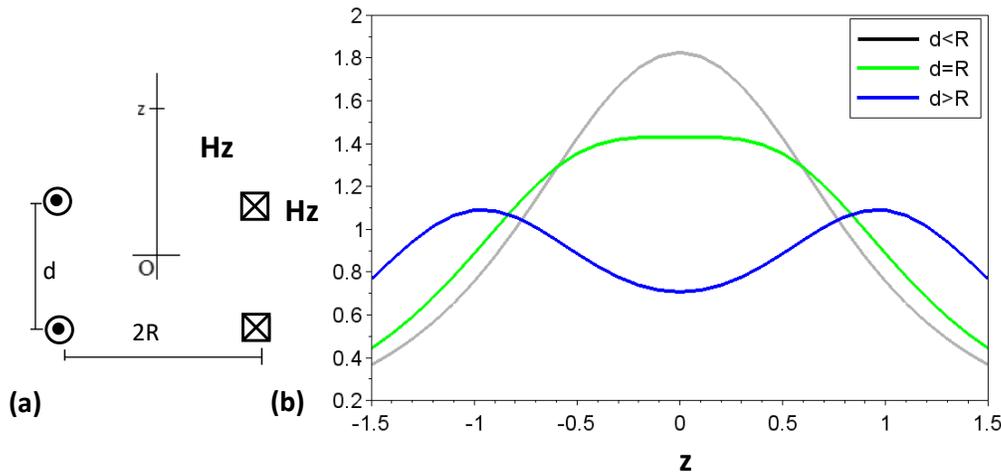


FIGURA 6.6: La distancia de separación de las bobinas influye en la distribución de campo manético en la región entre las bobinas.

En la expresión 6.2 podemos observar que el campo magnético es directamente proporcional al número de vueltas en la bobina y a la corriente aplicada en las bobinas I . En la figura 6.7, se tiene la gráfica del campo magnético en el arreglo experimental medido sobre el plano del eje de las bobinas cuando la corriente aplicada fue de 6A. Para diferentes valores de corriente, la forma de la gráfica permanece similar y solo cambian

los valores de la intensidad del campo.

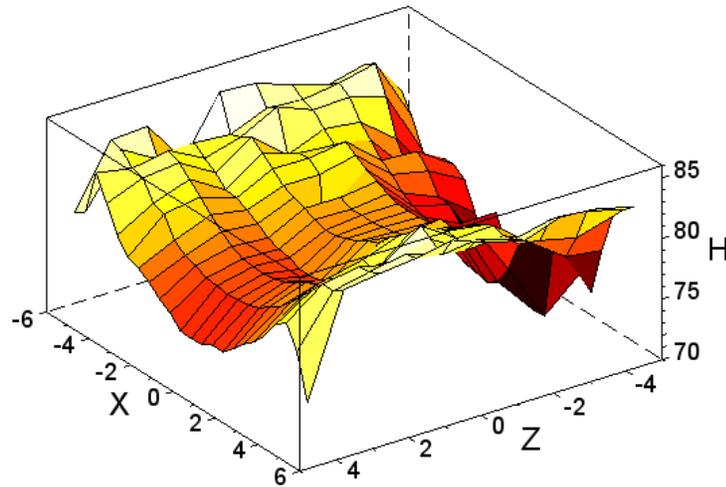


FIGURA 6.7: Campo magnético en la región entre las bobinas del arreglo experimental

F. Potencial zeta de la calcita

La calcita es un mineral que puede ser de color blanco o transparente, tiene una densidad de $2.71 \frac{g}{cm^3}$ y una dureza de 3 en la escala de Mohs [76]. El potencial Zeta de la calcita ha sido estudiado por varios autores, dependiendo del uso y las condiciones bajo las cuales se hacen las mediciones experimentales se ha encontrado que el IEP, donde el potencial Zeta es 0 mV , varía entre los valores de pH 7 y 11 [77]. Para minerales de óxidos el punto de carga cero (PZC) es una función típica del pH determinado por titulaciones ácido-base. Para la calcita un enfoque similar no es tan rápido debido a que la cinética de disolución y el efecto de amortiguación de los iones de carbonato en solución pueden alterar los resultados. Por lo tanto, los mecanismos exactos que determinan la carga superficial y el potencial de la calcita no son aún bien entendidos [34]. En la figura 6.8 se tiene la gráfica del potencial zeta de la calcita disuelta en agua utilizando $NaOH$ y HCl para modificar el pH . El mayor valor del potencial zeta (ζ) es 13.66 mV a a $pH = 5$, mientras que a $pH = 10$ se tiene que $\zeta = -14.39 \text{ mV}$.

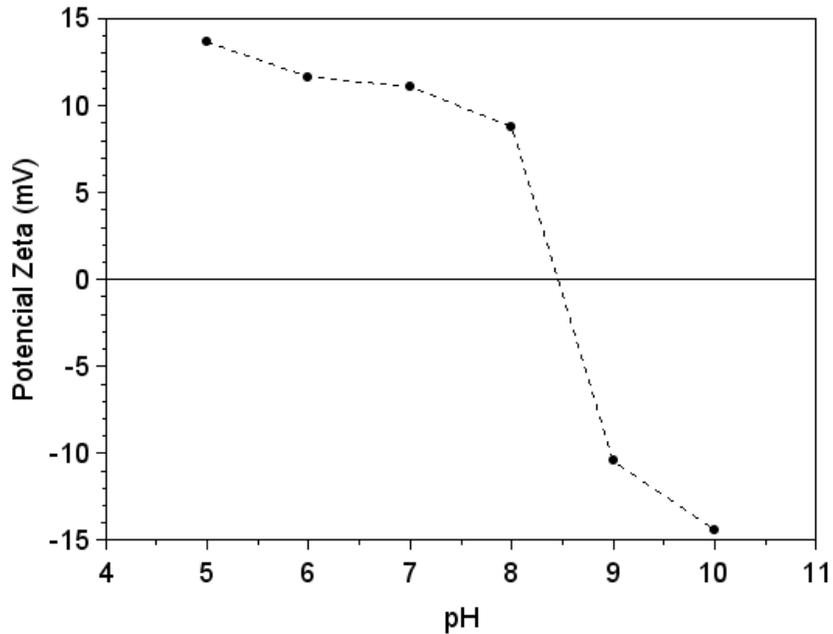
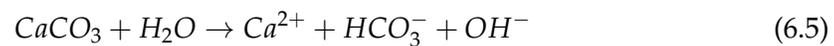


FIGURA 6.8: Potencial zeta vs pH de la calcita en agua.

G. Disolución de la calcita en agua

Como lo describen Hansen et al [78]. Este proceso se puede explicar mediante la siguiente ecuación:



Como resultado incrementa la alcalinidad de la solución. Y si analizamos la interacción con un ácido graso (ecuación 6.6), como el ácido oleico, seguido del incremento del pH ocurre la ionización del ácido y la tendencia del grupo aniónico RCOO^- de disolverse en agua y alcanzar la superficie de la calcita donde ocurre la reacción de quimisorción. Esto convierte a la calcita en una superficie altamente hidrófoba.



Bibliografía

- [1] S. de Economía (México), "Sector minero-metalúrgico en México," 2018. Consultado en agosto de 2018.
- [2] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [3] S. Das, E. B. Steager, M. A. Hsieh, K. J. Stebe, y V. Kumar, "Experiments and open-loop control of multiple catalytic microrobots," *Journal of Micro-Bio Robotics*, vol. 14, no. 1-2, pp. 25–34, 2018.
- [4] X.-Z. Chen, B. Jang, D. Ahmed, C. Hu, C. De Marco, M. Hoop, F. Mushtaq, B. J. Nelson, y S. Pané, "Small-scale machines driven by external power sources," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 15, p. 1705061, 2018.
- [5] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño," *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, vol. 5, no. 1, 2012.
- [6] S. G. Mexicano, "Beneficio y transformación de minerales," 2017. Consultado en julio de 2018.
- [7] G. Garuti y F. Zaccarini, "Minerals of Au, Ag and U in volcanic-rock-associated massive sulfide deposits of the northern Apennine Ophiolite, Italy," *The Canadian Mineralogist*, vol. 43, no. 3, pp. 935–950, 2005.
- [8] F. Minerals, "Minerales de referencia," 2018. Consultado en julio de 2018.
- [9] J. Concha y E. Wasmund, "Flotación de finos y gruesos aplicada a la recuperación de minerales de cobre," *ERIEZ Flotation Division*, 2017.
- [10] R. Crawford y J. Ralston, "The influence of particle size and contact angle in mineral flotation," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 23, no. 1-2, pp. 1–24, 1988.
- [11] H. Sis y S. Chander, "Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review," *Minerals Engineering*, vol. 16, no. 7, pp. 577–585, 2003.
- [12] Q. Yu, Y. Ye, y J. Miller, "A study of surfactant/oil emulsions for fine coal flotation," in *Advances in Fine Particles Processing*, pp. 345–355, Springer, 1990.

- [13] V. Martínez-Gómez, R. Pérez-Garibay, y J. Rubio, "Factors involving the solids-carrying flotation capacity of microbubbles," *Minerals Engineering*, vol. 53, pp. 160–166, 2013.
- [14] R. T. Rodrigues y J. Rubio, "DAF–Dissolved Air Flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 82, no. 1, pp. 1–13, 2007.
- [15] F. Capponi, E. Matiolo, D. G. Nunes, J. Rubio, C. P. Guerrero, y G. Berkowitz, "Advances in flotation of minerals fines," *Research Findings*, 2003.
- [16] J. Svoboda y T. Fujita, "Recent developments in magnetic methods of material separation," *Minerals Engineering*, vol. 16, no. 9, pp. 785–792, 2003.
- [17] J. Svoboda, *Magnetic techniques for the treatment of materials*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [18] S. L. Kokal *et al.*, "Crude oil emulsions: A state-of-the-art review," *SPE Production & facilities*, vol. 20, no. 01, pp. 5–13, 2005.
- [19] B. Abismail, J. P. Canselier, A. M. Wilhelm, H. Delmas, y C. Gourdon, "Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 6, no. 1-2, pp. 75–83, 1999.
- [20] W. D. Bancroft, "The theory of emulsification, V," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 17, no. 6, pp. 501–519, 1913.
- [21] C. S. Ltd, "Chemicalbook," 2016. Consultado en agosto de 2018.
- [22] D. J. Shaw, "Liquid-gas and liquid-liquid interfaces," *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann Ltd, pp. 49–90, 1989.
- [23] J. D. McLean y P. K. Kilpatrick, "Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 189, no. 2, pp. 242–253, 1997.
- [24] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 2011.
- [25] W. C. Griffin, "Calculation of HLB values of non-ionic surfactants," *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 5, pp. 249–256, 1954.
- [26] R. C. Pasquali, N. Sacco, y C. Bregni, "The studies on hydrophilic–lipophilic balance (HLB): sixty years after William C. Griffin's pioneer work (1949–2009)," *Lat Am J Pharm*, vol. 28, no. 2, pp. 313–317, 2009.
- [27] S. Melle, M. Lask, y G. G. Fuller, "Pickering emulsions with controllable stability," *Langmuir*, vol. 21, no. 6, pp. 2158–2162, 2005.
- [28] P. Brown, C. P. Butts, J. Cheng, J. Eastoe, C. A. Russell, y G. N. Smith, "Magnetic emulsions with responsive surfactants," *Soft Matter*, vol. 8, no. 29, pp. 7545–7546, 2012.

- [29] L. P. Ramírez y K. Landfester, "Magnetic polystyrene nanoparticles with a high magnetite content obtained by miniemulsion processes," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 204, no. 1, pp. 22–31, 2003.
- [30] P. S. Stephen, "Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles," 1965. US Patent 3,215,572.
- [31] K. Raj, B. Moskowitz, y R. Casciari, "Advances in ferrofluid technology," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 149, no. 1-2, pp. 174–180, 1995.
- [32] R. E. Rosensweig, "Material separation using ferromagnetic liquid techniques," Dec. 16 1969. US Patent 3,483,969.
- [33] J. Bibette, "Monodisperse ferrofluid emulsions," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 122, no. 1-3, pp. 37–41, 1993.
- [34] F. Heberling, T. P. Trainor, J. Lützenkirchen, P. Eng, M. A. Denecke, y D. Bosbach, "Structure and reactivity of the calcite–water interface," *Journal of colloid and interface science*, vol. 354, no. 2, pp. 843–857, 2011.
- [35] D. B. Murphy, *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging*. John Wiley & Sons, 2002.
- [36] V. Ferro Llanos, J. J. Serrano Olmedo, C. Maestu Unturbe, C. Sánchez López de Pablo, M. C. Maicas Ramos, C. Aroca Hernández-Ros, M. Sanz Lluch, y F. Pozo Guerrero, "El magnetómetro por gradiente alternante de campo: una nueva herramienta para la caracterización de nanopartículas magnéticas en biofluidos y tejidos biológicos," *En: XXVI Congreso Anual de la Sociedad Española de Ingeniería Biomédica (CASEIB 2008)*, 2008.
- [37] Bruker, "Learn the essentials about Infrared Spectroscopy," 2018. Consultado en julio de 2018.
- [38] B. I. Corporation, "Zeta potential analyzer," 1997. Instruction Manual.
- [39] Lake Shore Cryotronics, Inc., 575 McCorkle Boulevard Westerville, Ohio 43082-8888 USA, *Users Manual Model 450 Gaussmeter*, 2005.
- [40] M. López-López, J. Durán, A. Delgado, y F. González-Caballero, "Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetite ferrofluids in different non-polar carriers," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 291, no. 1, pp. 144–151, 2005.
- [41] A. Rezvanpour, R. Roostaazad, M. Hesampour, M. Nyström, y C. Ghotbi, "Effective factors in the treatment of kerosene–water emulsion by using UF membranes," *Journal of hazardous materials*, vol. 161, no. 2-3, pp. 1216–1224, 2009.
- [42] C. Prieto y L. Calvo, "Performance of the biocompatible surfactant Tween 80, for the formation of microemulsions suitable for new pharmaceutical processing," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 2013, pp. 1–10, 2013.

- [43] D. Biswal y R. Singh, "Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer," *Carbohydrate polymers*, vol. 57, no. 4, pp. 379–387, 2004.
- [44] E. T. Reese, R. G. Siu, y H. S. Levinson, "The biological degradation of soluble cellulose derivatives and its relationship to the mechanism of cellulose hydrolysis," *Journal of bacteriology*, vol. 59, no. 4, pp. 485–497, 1950.
- [45] B. Singh, S. Bandopadhyay, R. Kapil, R. Singh, y O. P. Katare, "Self-emulsifying drug delivery systems (SEDDS): formulation development, characterization, and applications," *Critical Reviews™ in Therapeutic Drug Carrier Systems*, vol. 26, no. 5, 2009.
- [46] P. Walstra, "Principles of emulsion formation," *Chemical Engineering Science*, vol. 48, no. 2, pp. 333–349, 1993.
- [47] D. H. Truong, T. H. Tran, T. Ramasamy, J. Y. Choi, H. H. Lee, C. Moon, H.-G. Choi, C. S. Yong, y J. O. Kim, "Development of solid self-emulsifying formulation for improving the oral bioavailability of erlotinib," *Aaps Pharmscitech*, vol. 17, no. 2, pp. 466–473, 2016.
- [48] S. A. Charman, W. N. Charman, M. C. Rogge, T. D. Wilson, F. J. Dutko, y C. W. Pouton, "Self-emulsifying drug delivery systems: formulation and biopharmaceutic evaluation of an investigational lipophilic compound," *Pharmaceutical research*, vol. 9, no. 1, pp. 87–93, 1992.
- [49] W. Hou y K. D. Papadopoulos, "W1/O/W2 and O1/W/O2 globules stabilized with Span 80 and Tween 80," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 125, no. 2-3, pp. 181–187, 1997.
- [50] D. Lu y D. G. Rhodes, "Mixed composition films of Spans and Tween 80 at the air-water interface," *Langmuir*, vol. 16, no. 21, pp. 8107–8112, 2000.
- [51] L. Bickford Jr, "Ferromagnetic resonance absorption in magnetite single crystals," *Physical Review*, vol. 78, no. 4, p. 449, 1950.
- [52] D. J. Griffiths, *Introduction to electrodynamics*, ch. 6, pp. 278–281. AAPT, 2005.
- [53] S. W. Charles, "The preparation of magnetic fluids," in *Ferrofluids*, pp. 3–18, Springer, 2002.
- [54] H. El Ghandoor, H. Zidan, M. M. Khalil, y M. Ismail, "Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 7, no. 6, pp. 5734–5745, 2012.
- [55] P. A. Dresco, V. S. Zaitsev, R. J. Gambino, y B. Chu, "Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles," *Langmuir*, vol. 15, no. 6, pp. 1945–1951, 1999.

- [56] C. Caballero-Miranda, "La fábrica magnética a partir de la anisotropía de susceptibilidad magnética (AMS): sus bases generales y ejemplos como auxiliar para determinar direcciones, fuentes y dinámicas de flujo," *Monografías del Instituto de Geofísica N°16*, 2011.
- [57] W. F. Brown Jr, "Thermal fluctuations of a single-domain particle," *Physical Review*, vol. 130, no. 5, p. 1677, 1963.
- [58] J. Liu, E. Lawrence, A. Wu, M. Ivey, G. Flores, K. Javier, J. Bibette, y J. Richard, "Field-induced structures in ferrofluid emulsions," *Physical review letters*, vol. 74, no. 14, p. 2828, 1995.
- [59] M. Ivey, J. Liu, Y. Zhu, y S. Cutillas, "Magnetic-field-induced structural transitions in a ferrofluid emulsion," *Physical Review E*, vol. 63, no. 1, p. 011403, 2000.
- [60] K. Wu y Y. Yao, "Dynamic structure study of Fe_3O_4 ferrofluid emulsion in magnetic field," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 201, no. 1-3, pp. 186–190, 1999.
- [61] V. Schmidt, D. Günther, y A. M. Hirt, "Magnetic anisotropy of calcite at room-temperature," *Tectonophysics*, vol. 418, no. 1-2, pp. 63–73, 2006.
- [62] K. R. Gomari y A. Hamouda, "Effect of fatty acids, water composition and ph on the wettability alteration of calcite surface," *Journal of petroleum science and engineering*, vol. 50, no. 2, pp. 140–150, 2006.
- [63] Pubchem, "Oleic acid," 2004. Consultado en julio de 2018.
- [64] K. R. Gomari, A. Hamouda, y R. Denoyel, "Influence of sulfate ions on the interaction between fatty acids and calcite surface," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 287, no. 1-3, pp. 29–35, 2006.
- [65] A. Gül, O. Kangal, A. A. Sirkeci, y G. Önal, "Beneficiation of the gold bearing ore by gravity and flotation," *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 19, no. 2, pp. 106–110, 2012.
- [66] B. Klein, N. E. Altun, H. Ghaffari, y M. McLeavy, "A hybrid flotation–gravity circuit for improved metal recovery," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 94, no. 3-4, pp. 159–165, 2010.
- [67] R. Guo, H. Qi, Y. Chen, y Z. Yang, "Reverse microemulsion region and composition optimization of the aeo₉/alcohol/alkane/water system," *Materials Research Bulletin*, vol. 38, no. 9-10, pp. 1501–1507, 2003.
- [68] F. Heider, A. Zitzelsberger, y K. Fabian, "Magnetic susceptibility and remanent coercive force in grown magnetite crystals from 0.1 μm to 6 mm," *Physics of the Earth and Planetary interiors*, vol. 93, no. 3-4, pp. 239–256, 1996.
- [69] L. Zhang, R. He, y H.-C. Gu, "Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 5, pp. 2611–2617, 2006.

- [70] S. Sun y H. Zeng, "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 28, pp. 8204–8205, 2002.
- [71] Y. J. Chabal, "Surface infrared spectroscopy," *Surface Science Reports*, vol. 8, no. 5-7, pp. 211–357, 1988.
- [72] N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong, y V. P. Dravid, "Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles," *Nano letters*, vol. 4, no. 2, pp. 383–386, 2004.
- [73] N. I. of Standards y T. (NIST), "Oleic acid: Infrared spectrum," 2017.
- [74] R. A. Schill Jr y K. Hoff, "Characterizing and calibrating a large Helmholtz coil at low ac magnetic field levels with peak magnitudes below the earth's magnetic field," *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, no. 6, pp. 2769–2776, 2001.
- [75] J. L. Kirschvink, "Uniform magnetic fields and double-wrapped coil systems: Improved techniques for the design of bioelectromagnetic experiments," *Bioelectromagnetics*, vol. 13, no. 5, pp. 401–411, 1992.
- [76] D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics: CRC handbook*. CRC press, 1993.
- [77] M. Wolthers, L. Charlet, y P. Van Cappellen, "The surface chemistry of divalent metal carbonate minerals; a critical assessment of surface charge and potential data using the charge distribution multi-site ion complexation model," *American Journal of science*, vol. 308, no. 8, pp. 905–941, 2008.
- [78] G. Hansen, A. Hamouda, y R. Denoyel, "The effect of pressure on contact angles and wettability in the mica/water/n-decane system and the calcite+ stearic acid/water/n-decane system," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 172, no. 1-3, pp. 7–16, 2000.