



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS
“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”

ESTUDIOS DE MOJABILIDAD DE AZUFRE LÍQUIDO SOBRE
SUPERFICIES DE PIRITA Y MAGNETITA DE 120 A 220 °C

TESIS

Para obtener el grado de
LICENCIADA EN CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

PRESENTA:

XITLALI DELGADO MARTÍNEZ

ASESOR:

Doctor

Gonzalo Viramontes Gamboa

CO-ASESOR:

Maestro en Ciencias

Silvano Velázquez Roque

“Tesis apoyada por el Consejo Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación del Estado de Michoacán”

Morelia, Michoacán, Agosto de 2016

RESUMEN

En este trabajo de tesis se ha hecho un estudio de mojabilidad, sobre las superficies de muestras naturales de magnetita y cristales de pirita, con una gota de azufre líquido en un rango de temperatura de 120 a 220 °C. También se sintetizó magnetita por vía química utilizando un método de oxido-reducción, utilizando como precursor sulfato ferroso (FeSO_4), como agente reductor borohidruro de sodio (NaBH_4) y como moderador de pH hidróxido de sodio (NaOH). Con los polvos de magnetita sintética se realizaron comprimidos cilíndricos a una presión de 3 toneladas para su estudio de mojabilidad y fue caracterizada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX).

Para llevar a cabo el estudio se midió el ángulo de contacto que existe entre las superficies y la gota de azufre líquido, en un rango de temperatura de 120 a 220 °C a intervalos de 5 grados, con la ayuda de un baño térmico que controla la temperatura con aceite mineral. La medición del ángulo de contacto se realizó por el método de gota sésil y el análisis de imágenes en el software Geogebra.

Como resultado principal se obtuvo una dependencia experimental cuantitativa entre el ángulo de contacto y la temperatura. Para el caso del cristal de pirita se observa una mojabilidad mayor en comparación con la magnetita natural. El ángulo inicial de la pirita fue de 48° y 42°, para el ángulo izquierdo y derecho respectivamente, mientras que para la muestra de magnetita el ángulo inicial fue de 68° y 63°, para el ángulo izquierdo y derecho respectivamente. Se observó una caída pronunciada alrededor de los 180 °C, donde el ángulo de contacto disminuye 28° en ambas superficies, concluyendo que a esa temperatura hay una transición importante en la mojabilidad del azufre líquido sobre estas superficies minerales, y que a esta temperatura, o mayores, se encuentra la máxima capacidad que tiene el azufre líquido de expandirse y mojar una superficie. Los ángulos finales a 220 °C tienen valores de 15° y 20° para la superficie de pirita y magnetita respectivamente.

Palabras clave: Magnetita, pirita, azufre líquido, ángulo de contacto, magnetita sintética.

ABSTRACT

In this thesis it have been done a study of wettability, on the surfaces of natural samples of magnetite and pyrite crystals, with a drop of liquid sulfur in a temperature range of 120 to 220 °C. Also, magnetite was chemically synthesized using an oxidation-reduction method, using as precursor ferrous sulfate (FeSO_4), as reductor agent sodium borohydride (NaBH_4) and as pH moderator sodium hydroxide (NaOH). With the - synthetic magnetite powders cylindrical tablets were made at a pressure of 3 tons for the study of wettability and was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD).

To carry out the study the contact angle between the surface and the drop of liquid sulfur was measured at a temperature range of 120 to 220 °C at intervals of 5 degrees, using a thermal bath which controls the temperature with mineral oil. The measurement of the contact angle was performed by the sessile drop method and the image analysis in the software Geogebra.

As main result a quantitative experimental dependence between the contact angle and the temperature was obtained. In the case of the pyrite crystal a higher wettability is observed in comparison with natural magnetite. The initial angle for the pyrite was 48° and 42° for the left and right angle respectively, meanwhile for the sample of magnetite the initial angle was 68° and 63° for the left and right angle respectively. A sharp drop around 180 °C was observed, where the contact angle decreases 28° on both surfaces, concluding that in that temperature is a major transition in wettability liquid sulfur on these mineral surfaces, and at this temperature or higher, is the maximum capacity of the liquid sulfur to expand and wet a surface. The final angles at 220 °C have values of 15° and 20° for pyrite and magnetite surfaces respectively.

Keywords: Magnetite, pyrite, liquid sulfur, contact angle, synthetic magnetite.

*A mi familia, que estuvo
presente en todo momen-
to, al igual que mis ami-
gos.*

Agradecimientos

A mis padres, que me han apoyado toda la vida, en las buenas y malas decisiones que he tomado. A mis hermanos, que siempre me estuvieron echando porras para salir adelante.

A los doctores Mariano y Mauricio, por la colaboración con sus laboratorios para poder llevar a cabo este trabajo de tesis.

Al Dr. Gonzalo, al Dr. Armando López Miranda y al M.C. Silvano Velázquez Roque, por toda la paciencia que han mostrado conmigo al realizar este trabajo, también les agradezco por haberme aceptado en su equipo de trabajo para realizar el proyecto.

A mis amigos Pedro, Alejandra, Wiki, Diego, Hamtaro y Chelis por acompañarme en las locuras que hemos hecho durante la carrera, les agradezco también por el apoyo emocional para llevar a cabo este trabajo.

A Pedro y Chelis les agradezco por haberme ayudado con mis arreglos experimentales.

A Jessi, Ariana, Lucy, Lety, Gaby, Itza, Karlita, Chucho por todos los ratos agradables que conviví con ustedes.

A Luis Manuel Tinoco Guerrero, por aguantar todos los buenos y malos ratos que tuve y por estar apoyándome todo el tiempo.

Al Dr. José Gerardo Tinoco Ruíz y a la Dra. María de Lourdes Guerrero Magaña, por el apoyo económico y moral que me han brindado.

Al Consejo Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación del Estado de Michoacán,

por el apoyo económico que me otorgó con una beca para realizar la tesis de licenciatura.

Al Sistema Único de Beneficiarios de Educación Superior (SUBES), por el apoyo económico para los trámites de titulación.

El Dr. Gonzalo Viramontes, asesor del trabajo, agradece los apoyos CIC-2014/2015 y CIC-2016/2017 de la UMSNH y al CONACyT, proyecto CB-223500, por el financiamiento otorgado para desarrollar esta investigación.

Contenido

	Página
Lista de Figuras	VIII
Objetivos	XI
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Descripción del problema	1
1.2. Importancia	2
1.3. Justificación del problema	5
2. ANTECEDENTES	7
2.1. Mojabilidad	7
2.1.1. Tensión superficial	8
2.1.2. Ángulo de contacto	11
2.2. Propiedades de la magnetita	17
2.2.1. Estructura cristalina	20
2.2.2. Propiedades físicas	20
2.2.3. Propiedades químicas	21
2.2.4. Formación	21
2.3. Propiedades de la pirita	25
2.3.1. Estructura cristalina	25
2.3.2. Propiedades físicas	26
2.3.3. Propiedades químicas	27
2.3.4. Formación	27
2.4. Propiedades del azufre	28
2.4.1. Isómeros	28
2.4.2. Viscosidad	29
2.4.3. Tensión superficial	31
2.4.4. Propiedades químicas	33
2.4.5. Alótropos del azufre	34
3. MATERIALES Y MÉTODOS	36
3.1. Preparación de muestras	36
3.1.1. Preparación de superficies de minerales naturales	37
3.1.2. Preparación de magnetita sintética	37
3.1.3. Preparación de comprimidos	43
3.1.4. Preparación antes del experimento	45
3.2. Arreglos experimentales	45
3.2.1. Control térmico por baño térmico	46

	Página
3.2.2. Control térmico con resistencia cerámica	47
3.3. Cálculo del ángulo de contacto	49
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1. Ángulo de contacto	51
4.1.1. Control térmico por baño térmico	52
4.1.2. Control térmico con resistencia cerámica	58
4.1.3. Discusión	62
4.2. Síntesis de magnetita	63
4.2.1. Difracción de rayos X	63
4.2.2. Microscopia Electrónica de Barrido	65
4.3. Comprimidos	66
5. CONCLUSIONES	68
REFERENCIAS	70

Lista de Figuras

Figura	Página
2.1. La tensión superficial es causada por el desequilibrio de fuerzas en las moléculas de la superficie, Yuan y Lee (2013).	8
2.2. Tensión superficial del azufre líquido vs temperatura Fanelli (1950). . .	10
2.3. Representación esquemática de una gota sésil de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas o vapor (V). Ángulo de contacto y tensiones en el punto triple, Erbil (2006).	11
2.4. Esquema representando los ángulos de contacto de superficies hidrofóbicas e hidrofílicas y sus distintas propiedades, http://sedici.unlp.edu.ar (2016).	12
2.5. Equipos utilizados por a) Rodríguez García Cebadera (2010) y b) Owusu (1989) para el estudio del ángulo de contacto a altas temperaturas. . .	17
2.6. a) Magnetita en su estado natural y b) polvos de magnetita sintética. .	18
2.7. Análisis de las publicaciones por año con referencia a la síntesis de magnetita, datos tomados de Scopus (2016).	18
2.8. Porcentaje de uso sintética por disciplina de conocimiento.	19
2.9. Investigaciones, por país, que involucran el estudio y propiedades de la magnetita, datos tomados de Scopus (2016).	20
2.10. Diagrama de Pourbaix del hierro a 25 °C, Pourbaix (1974).	24
2.11. Pirita en su estado natural.	25
2.12. Estructura de la pirita y poliedros de coordinación: a) celda unitaria, b) coordinación del grupo S_2 , c) coordinación del átomo metálico, Fernández <i>et al.</i> (1984).	26
2.13. Geometría de diversos isómeros de la molécula S_8 Steudel (2003) . . .	29
2.14. Viscosidad del azufre líquido, Owusu (1989).	30
2.15. Viscosidad del azufre líquido, Bacon y Fanelli (1943).	31
2.16. Tensión superficial del azufre líquido, Fanelli (1950).	32
2.17. Diagrama de fases del azufre, Castellan y Basín (1987); Steudel (2003). .	35
3.1. a) Superficie pulida de pirita, b) superficie pulida de magnetita.	37
3.2. Diagrama de las etapas para la síntesis de magnetita.	39
3.3. Diagrama de Pourbaix del hierro a 25 °C, el punto negro representa las condiciones necesarias para la obtención de magnetita, Pourbaix (1974). .	40
3.4. a) Arreglo experimental para la síntesis de magnetita, b) Potenciómetro utilizado en el experimento.	41
3.5. a) Solución de sulfato ferroso ($FeSO_4$). b) Solución de magnetita antes de nitrogenar. c) Magnetita sintetizada.	41

Figura	Página
3.6. a) Prensa y dado b) vista superior y c) vista lateral del dado utilizado para la elaboración de los comprimidos.	44
3.7. Imágenes de los comprimidos de magnetita.	44
3.8. Arreglo experimental y sus componentes, para medidas de ángulo de contacto controlando la temperatura con un baño térmico.	46
3.9. Arreglo experimental y sus componentes, para medidas de ángulo de contacto utilizando un tubo de cuarzo como cámara térmica.	48
3.10. Cálculo del ángulo de contacto con el software Geogebra.	50
4.1. a) Azufre sólido a temperatura ambiente, b) Gota de azufre a 130 °C, c) 150 °C, d) 190 °C, e) 200 °C, f) 210 °C sobre una superficie de pirita natural.	52
4.2. Disminución del ángulo de contacto de azufre líquido a medida que aumenta la temperatura de 120 a 210 °C sobre superficie de pirita con dos experimentos distintos.	53
4.3. Gráfica del volumen del azufre líquido vs la temperatura en una superficie de pirita natural.	54
4.4. Ajuste matemático del ángulo izquierdo y derecho en una superficie de pirita natural.	55
4.5. a) Azufre sólido a temperatura ambiente, b) gota de azufre a 120 °C, c) 140 °C, d) 180 °C, e) 200 °C, f) 215 °C sobre una superficie de magnetita.	56
4.6. Disminución del ángulo de contacto de azufre líquido a medida que aumenta la temperatura de 120 a 215 °C, sobre superficie de magnetita natural con dos experimentos distintos.	56
4.7. Gráfica donde se observa la dependencia del volumen del azufre líquido vs la temperatura en una superficie de magnetita natural.	57
4.8. Ajuste matemático del ángulo izquierdo y derecho en una superficie de magnetita.	58
4.9. a) Azufre sólido a temperatura ambiente, b) gota de azufre a 120 °C, c) 140 °C, d) 180 °C, e) 190 °C, f) 200 °C sobre una superficie de pirita natural.	59
4.10. Disminución del ángulo de contacto de azufre líquido a medida que aumenta la temperatura de 110 a 200 °C, sobre superficie de pirita, utilizando un tubo de cuarzo como cámara térmica.	60
4.11. Comparación del ángulo de contacto de los dos arreglos utilizados(1 y 2 se trata del arreglo 1) con una superficie de pirita natural.	60
4.12. Tensión superficial del azufre líquido vs temperatura, datos tomados de la tabla I y II de Fanelli (1950) marcados con círculos y gráfica obtenida a partir de las ecuaciones reportadas por Ono y Matsushima (1957) representada por cuadrados.	62

Figura	Página
4.13. Difracción de Rayos X de la magnetita sintética.	64
4.14. a) MEB de magnetita sintética lavada, b) Análisis químico de los elementos encontrados en las partículas 1 y 2, c) Espectro EDS de la zona 1.	65
4.15. Histograma de la distribución de tamaños de las partículas de Fe_3O_4 .	66
4.16. a) Comprimido sin devastar la superficie, b) superficie devastada del comprimido, después de colocar la gota de azufre	67

OBJETIVOS

Objetivo general

Analizar la mojabilidad del azufre líquido sobre superficies de magnetita y cristales de pirita naturales, así como en comprimidos de polvos de magnetita sintética, en un rango de temperatura de 120 a 220 °C.

Objetivos particulares

1. Determinar la temperatura a la cual el azufre líquido presenta mayor mojabilidad sobre las superficies estudiadas.
2. Sintetizar magnetita por vía química y caracterizarla por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX), utilizando como precursor sulfato ferroso ($FeSO_4$) y borohidruro de sodio como reductor ($NaBH_4$).
3. Elaborar comprimidos de polvos de magnetitas sintética y natural para el análisis de mojabilidad con azufre líquido en el mismo rango de temperatura.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta la descripción del problema que vamos a analizar, posteriormente se expone su importancia y finalmente se presenta su justificación.

1.1. Descripción del problema

El análisis del ángulo de contacto es importante para determinar las condiciones óptimas donde un líquido tiene su mayor esparcimiento sobre un sólido. En este trabajo de tesis se analizó el comportamiento del ángulo de contacto en superficies de muestras naturales de magnetita y cristales de pirita con azufre líquido, en un rango de temperatura de 120 a 220 °C. Este estudio se realizó para determinar en qué intervalo de temperatura el azufre se esparce en mayor grado sobre las superficies de las muestras estudiadas. El conocimiento de esta temperatura es de importancia crucial para el desarrollo de un composito tipo núcleo/recubrimiento, donde el núcleo es magnetita con recubrimiento de pirita, que se está desarrollando en el grupo de investigación de físico-química de la UMSNH, para aplicaciones en problemas de catálisis y tratamiento

de aguas residuales. Para la elaboración del composito, la magnetita y los precursores para formar pirita (nano/micro partículas de fierro metálico y azufre metálico) se someten a un tratamiento térmico, para llevar acabo la reacción química de la síntesis de pirita, donde se encontró mediante el análisis de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) una gran cantidad de azufre que no logró reaccionar con las partículas de hierro para la formación de la pirita. El comportamiento de este azufre residual es importante ya que puede alterar las propiedades requeridas del composito. Por consiguiente en esta tesis centramos nuestro estudio en un análisis minucioso encaminando ha comprender la naturaleza, propiedades y comportamiento del azufre líquido para determinar si se comporta de forma hidrófoba o hidrofílica en las superficies de pirita y magnetita del composito. Este composito se utilizará para estudios de adsorción de arsénico III y V en soluciones acuosas y estudios de lixiviación de concentrados de calcopirita para la extracción de cobre.

1.2. Importancia

El estudio de las nanopartículas de óxidos de hierro en los campos de la nanociencia y nanotecnología ha incrementado considerablemente en las últimas décadas debido a las propiedades físico-químicas nuevas y únicas que se obtienen de acuerdo a su tamaño de partícula y morfología (Duraes *et al.*, 2005). Estas nano estructuras tienen especial importancia debido a sus aplicaciones en pigmentos, mecanismos magnéticos, catalizadores (Xiong *et al.*, 2004) y en procesos de tratamiento de aguas residuales (Dai *et al.*, 2005); así mismo, son ampliamente estudiadas debido a su bajo costo, se emplean como materiales de pulido y no son tóxicos (Giri *et al.*, 2005).

Así mismo estas nanopartículas son también importantes por sus propiedades fun-

damentales respecto a sus estados de oxidación multivalentes, abundante polimorfismo y cambios polimorfos en nanofase, sino también por sus múltiples aplicaciones tecnológicas (Woo *et al.*, 2004), dentro de las cuales podemos mencionar su uso como pigmento de pinturas anticorrosivas, linóleo y en la industria textil; la utilización como colorante en la producción de vidrios; en la fabricación de imanes permanentes (Dederle y Cristina, 2009). La magnetita junto con la hematita, son los óxidos de hierro más utilizados como catalizadores, siendo considerada como un excelente catalizador en la descomposición del peróxido de hidrógeno (Cornell y Schwertmann, 2003). Actualmente, la magnetita es muy usada en aplicaciones médicas, debido a que permite separar moléculas biológicas y células (Bruce *et al.*, 2004; Chiang *et al.*, 2006), tiene una gran demanda para el suministro de medicamentos, debido a que no es tóxica y es biocompatible con el cuerpo humano (Aurich *et al.*, 2007; Sun *et al.*, 2005), también se usa como ferrofluido para el tratamiento de tumores (Zhang *et al.*, 2007; Nedkov *et al.*, 2008). Las nanopartículas actúan como purificador de agua para eliminar el arsénico del agua potable contaminada (Cornell y Schwertmann, 2003; Mondal *et al.*, 2006). El estudio de las propiedades magnéticas de la magnetita (Fe_3O_4) ha demostrado su estabilidad química, lo que representa una ventaja al utilizar este tipo de partículas, en comparación con las nanopartículas de hierro comúnmente utilizadas (Lara Rodríguez *et al.*, 2003). Las partículas magnéticas a escala nano y micro constituyen una poderosa herramienta para procesos de separación, diagnóstico médico, catálisis y en muchos otros sistemas empleados en química, bioquímica, biología y medicina (Gao *et al.*, 2009).

La magnetita es un candidato potencial como material para utilizarlo en la síntesis de composites en los que se les requiere propiedades magnéticas para conferirles propiedades específicas. Las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro, por su alta biocompatibilidad y comportamiento superparamagnético, han sido usadas frecuente-

mente como agentes contrastantes en resonancia magnética, para seguimiento celular y en procesos de separación (Pittet *et al.*, 2006). Por otro lado, las aplicaciones en polímeros de impresión molecular para el reconocimiento de biomoléculas (Hemoglobina) abre un camino amplio para su uso en sensores, procesos de bio-enriquecimiento y separación de compuestos (Kan *et al.*, 2010).

Además de todas estas aplicaciones ya bien establecidas, en esta tesis estudiaremos la interacción entre magnetitas naturales y sintéticas con azufre líquido, para desarrollar nuevos compositos y posiblemente expandir el rango de aplicaciones de la magnetita. Para tener éxito en el desarrollo de los compositos magnetita/pirita es necesario desarrollar el conocimiento fundamental asociado a la mojabilidad del azufre líquido sobre las superficies de magnetita y pirita, existe la posibilidad de aumentar la mojabilidad disminuyendo la tensión superficial del azufre líquido mediante la adición de surfactantes tal como el dodecil sulfato de sodio (SDS) o bien surfactantes de alta temperatura como el quebracho o algún lignilsulfonato, ya que los compositos se sintetiza a temperaturas de 200 a 400 °C y presión atmosférica, condiciones a las cuales el azufre se encuentra en estado líquido. El desarrollo de este conocimiento es fundamental y determina las mejores condiciones de mojabilidad.

La mojabilidad está asociada directamente al ángulo de contacto del líquido esparcido sobre la superficie sólida, a mayor mojabilidad menor será el ángulo de contacto ($<90^\circ$), a menor mojabilidad mayor será el ángulo ($>90^\circ$). Este estudio es de vital importancia, debido a que el método a utilizar para la síntesis del composito es la mezcla de polvos vía seca, que consiste en mezclar partículas micrométricas de azufre elemental y hierro en condiciones de atmósfera inerte a una temperatura de entre 300 y 400 °C por cierto tiempo. Schimek *et al.* (2010) lograron sintetizar pirita mediante este método a temperaturas de 400 y 740 °C, bajo las cuales obtuvieron resultados favorables.

1.3. Justificación del problema

El recubrimiento de un centro magnético con materiales orgánicos o inorgánicos funcionalizados es una estrategia para introducir o modificar propiedades en aplicaciones específicas, como por ejemplo: evitar degradación química o alta aglomeración (Zhang *et al.*, 2011). La estructura de los nano y micromateriales tipo núcleo/recubrimiento encuentran múltiples aplicaciones por las propiedades químicas (Ge *et al.*, 2008) y físicas (Wang *et al.*, 2003) inherentes de cada material, que se combinan y potencializan para ampliar sus posibles usos (Zeng y Sun, 2008). La importancia de utilizar magnetita como núcleo de estos materiales compuestos radica en ser un mineral ferromagnético con propiedades magnéticas aceptables: baja remanencia, susceptibilidad magnética alta, fácil de conseguir y de muy bajo costo.

La pirita es un material utilizado en la extracción del cobre del mineral calcopirita. La creación de un composito que contenga un núcleo de magnetita recubierto con pirita puede tener aplicación para extraer el cobre de la calcopirita y para la absorción de arsénico III y V, siendo más fácil su recuperación por medios magnéticos para reutilizarse varias veces, gracias al núcleo magnético, reduciendo significativamente los costos de los procesos y circuitos de producción en donde este composito pueda ser aplicado.

En el proceso de síntesis del composito magnetita/pirita, la pirita se forma mezclando polvos de azufre y nano partículas de hierro, cuando esta mezcla se eleva a temperaturas superiores al punto de fusión del azufre comienza una reacción química en donde el azufre líquido y las nano partículas de hierro se combinan para formar pirita. Si en esta reacción están presentes desde el inicio micro partículas de magnetita, la pirita formada se adhiere a su superficie. Experimentalmente hemos observado que la morfología de la pirita que recubre a la magnetita es muy variada, desde un aglo-

merado altamente poroso de nanopartículas de pirita hasta una estructura homogénea compacta. Para ciertas aplicaciones, como es la adsorción de metales pesados de aguas contaminadas, la estructura porosa es mucho más conveniente, dada la alta superficie específica de la pirita. Para otras aplicaciones una estructura de pirita compacta, sin poros, es la adecuada, como es el caso de la catálisis de lexivación de la calcopirita. Mediante el estudio de mojabilidad abordado en esta tesis se quieren entender los factores que determinan la estructura final de la pirita, para de ser posible poder manipularlos experimentalmente y poder así diseñar el composito con la estructura que se necesite para una aplicación determinada. Analizando el ángulo de contacto de la superficie de magnetita y el azufre líquido a diferentes temperaturas se puede encontrar la temperatura óptima donde el azufre tenga el mayor esparcimiento sobre la superficie de magnetita, logrando así elaborar un composito de mejor calidad.

Para el caso del azufre líquido sobre superficies de magnetita y pirita el comportamiento de la mojabilidad no ha sido estudiado y será abordado por primera vez en esta tesis.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan los principales conceptos a considerar para este trabajo de tesis. En la primera sección se define el concepto de mojabilidad y se discuten cuales son las formas de medirla experimentalmente. En las secciones siguientes se presentan las principales características físicas y químicas de la magnetita, la pirita y el azufre.

2.1. Mojabilidad

Se define como la tendencia de un fluido a esparcirse o adherirse a una superficie sólida o en presencia de otros fluidos inmiscibles (líquidos que no pueden ser mezclados, el ejemplo más común es el aceite con el agua) (Ramos y Blas, 2003). El conocimiento del fenómeno es de gran importancia en las siguientes aplicaciones: producción de materiales compuestos de matriz metálica y cerámica, unión de materiales cerámicos mediante soldadura, unión de metales cerámicos, sinterización en fase líquida y fundición de metal, entre muchas otras (Rodríguez García Cebadera, 2010).

2.1.1. Tensión superficial

La tensión superficial de un líquido está asociada a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área (Jm^{-2}) o, de forma equivalente, a la fuerza normal que actúa por unidad de longitud (Nm^{-1}) (Castellan y Basín, 1987; Jiménez de Pablo, 2012). Esta definición es útil para poder medir la resistencia que un líquido presenta cuando se requiere aumentar su superficie. Es una propiedad que poseen los líquidos y sólidos más no los gases, sin embargo es más común que los conceptos y formas de medirlas se presenten y se discutan más comúnmente para los líquidos. Es una fuerza de tensión distribuida a lo largo de la superficie de la muestra como se esquematiza en la Fig. 2.1.



Figura 2.1: La tensión superficial es causada por el desequilibrio de fuerzas en las moléculas de la superficie, Yuan y Lee (2013).

Esta propiedad de la tensión superficial es responsable del efecto de resistencia que un líquido presenta a la penetración superficial, es la que causa la forma casi esférica de las gotas de lluvia, la forma esférica de las partículas de mercurio situadas en una superficie de polímeros orgánicos, el ascenso de algunos líquidos en tubos capilares y la flotación de pequeñas láminas de metal en algunas superficies líquidas como el agua. Desde el punto de vista puramente termodinámico, la tensión superficial puede considerarse como la tendencia de un líquido a disminuir su superficie hasta un punto en que su energía de superficie potencial es mínima, condición necesaria para que el

equilibrio sea estable. Puesto que una esfera presenta un área mínima para un volumen dado, la tendencia de una partícula líquida deberá ser la de adquirir forma esférica bajo la acción de la tensión superficial, como acontece en la realidad (Castellan y Basín, 1987).

Como la tendencia natural de un líquido es la de reducir su superficie, los dos principales parámetros que afectan a la magnitud de la tensión superficial son la temperatura y la composición química de las fases (Rodríguez García Cebadera, 2010).

La tensión superficial de los líquidos disminuye a medida que aumenta la temperatura, y se hace igual a cero en la temperatura crítica. Esta dependencia se encuentra representada en la ecuación de Ramsay-Shields:

$$\gamma\left(\frac{M}{\rho_l}\right)^{2/3} = k(t_c - t - 6), \quad (1)$$

donde γ es la tensión superficial, t , M , ρ_l y t_c son la temperatura, peso molecular, densidad y temperatura crítica del líquido respectivamente y k es una constante de proporcionalidad que depende del material (Maron y Prutton, 1999). La ecuación de Ramsay-Shields es válida para muchos líquidos para temperaturas que van hasta las temperaturas críticas. Sin embargo, predice que γ se hará igual a cero cuando $t = (t_c - 6)$ y se hará negativa en la temperatura crítica (Maron y Prutton, 1999).

De acuerdo a la Ec. (1) la tensión superficial del azufre disminuye de forma lineal, el caso del azufre líquido que nos interesa en esta tesis no es una excepción. En la Fig. 2.2 obtenida por Fanelli (1950) muestra medidas experimentales donde se observa el comportamiento lineal predicho por Ramsay-Shields.

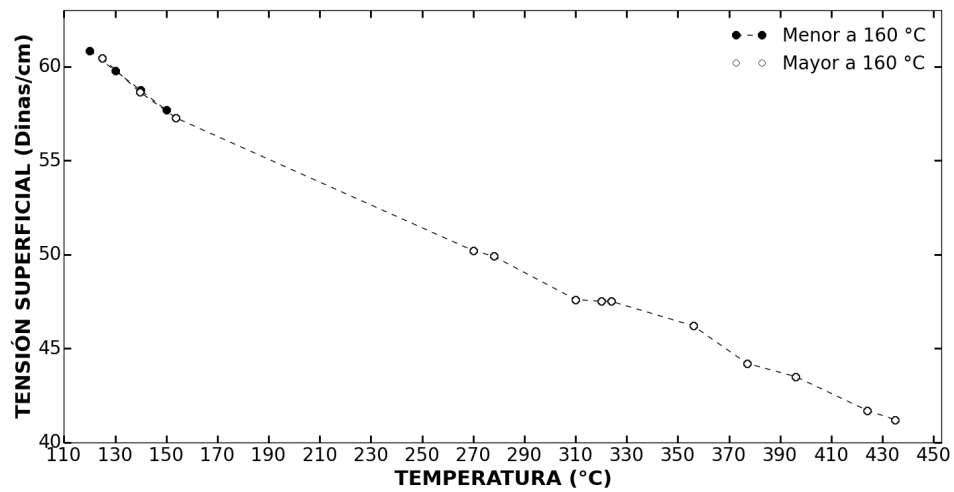


Figura 2.2: Tensión superficial del azufre líquido vs temperatura Fanelli (1950).

Generalmente el ángulo de contacto de un líquido sobre una superficie depende de la tensión superficial tanto del líquido como del sólido. Para líquidos como el agua sobre superficies hidrofílicas, la mojabilidad aumenta con la temperatura, lo que se debe a la disminución de la tensión superficial. Para el caso del azufre líquido sobre superficies de magnetita y pirita el comportamiento de la mojabilidad no ha sido estudiado y será abordado por primera vez en esta tesis.

2.1.2. Ángulo de contacto

Si se considera a una gota líquida sobre una superficie sólida, la gota está en equilibrio por las tres interfases, es decir, la tensión interfacial entre sólido y líquido (SL), entre sólido y vapor (SV) y entre líquido y vapor (LV). El ángulo de contacto θ , es el ángulo formado por la tangente a la superficie de una gota de líquido en el límite de las tres fases; donde el líquido, gas y sólido interactúan como se muestra en la Fig. 2.3.

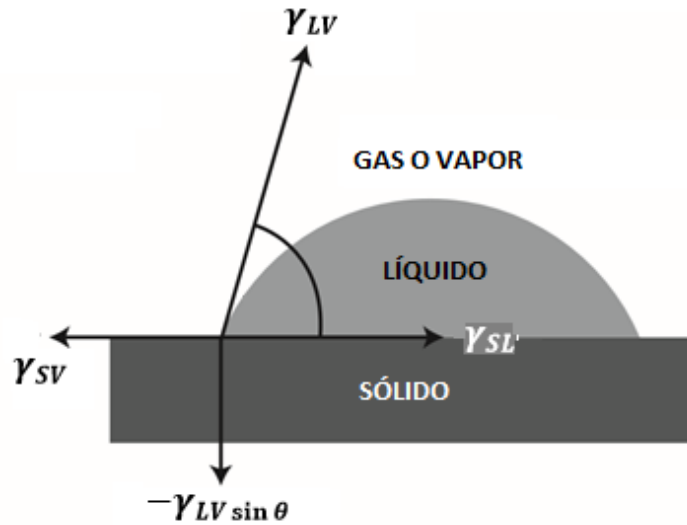


Figura 2.3: Representación esquemática de una gota sésil de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas o vapor (V). Ángulo de contacto y tensiones en el punto triple, Erbil (2006).

El ángulo de contacto θ es una medida cuantitativa de la humectación de un sólido por un líquido, a menos que sea muy volátil, cualquier líquido (incluyendo metales líquidos como el mercurio) que tiene una baja viscosidad puede ser usado como el líquido de la gota. Se acostumbra diferenciar el fenómeno de mojabilidad en 2 valores distintivos que se muestran esquemáticamente en la Fig. 2.4. Si θ es menor que 90° , indica una fuerte interacción líquido-sólido tal que el líquido tiende a extenderse sobre

la superficie del sólido, entonces se dice que el líquido moja o humecta al sólido. A este sólido se le conoce como superficie hidrofílica. Un ángulo de contacto cero significa que el sólido es completamente mojable. Si θ es mayor a 90° , indica interacción débil y pobre humectación, entonces se dice que la superficie sólida no es mojable y es hidrófoba.

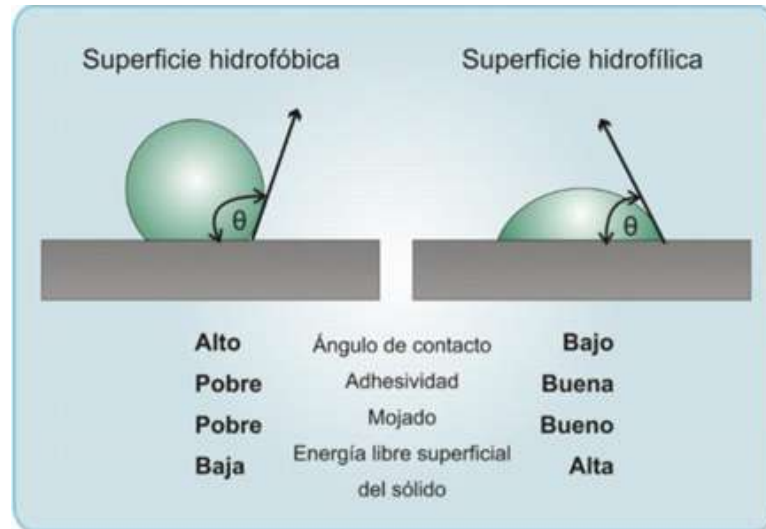


Figura 2.4: Esquema representando los ángulos de contacto de superficies hidrofóbicas e hidrofílicas y sus distintas propiedades, <http://sedici.unlp.edu.ar> (2016).

T. Young fue el primero en describir el equilibrio del ángulo de contacto, en 1805. La suma vectorial de las fuerzas en el punto de intersección de tres fases (el llamado punto de contacto trifásico sólido-líquido-gas o punto triple) está dada por

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta, \quad (2)$$

donde γ es la tensión superficial. Si $\gamma_{SV} > (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$ que muestra la presencia de una alta energía superficial del sólido, entonces la Ec. (2) nos indica que $\cos \theta = 1$, que corresponde a $\theta = 0$, lo que significa el completo esparcimiento del líquido sobre el sólido. Por otra parte, con el fin de completar la resolución de las fuerzas vectoriales sobre el punto de contacto de las tres fases, un componente de seguimiento ($\gamma_{LV} \sin \theta$) debería

estar presente. Esta fuerza se equilibra con una fuerza ($-\gamma_{LV} \sin \theta$) que corresponde al campo de tensión en la superficie del sólido. Se muestra que esta tensión provoca la formación de micro-deformaciones en la superficie de algunos polímeros blandos cuando una gota de líquido de interacción fuerte (para valores pequeños de θ) se deja caer sobre ella.

La medición del ángulo de contacto proporciona una mejor comprensión de las interacciones entre sólidos y líquidos, o entre líquidos inmiscibles. Las interacciones entre sólidos y líquidos juegan un papel clave en la comprensión de la química y procesos físicos en muchas industrias. La adhesión entre diferentes estructuras (metal-vidrio, cuero-tela, madera, papel) y la humectación del adhesivo sobre un sustrato, se puede acceder por mediciones del ángulo de contacto. La determinación de θ , es muy importante en las industrias de pinturas y recubrimientos. La motivación para los nuevos métodos de preparación es obtener una adhesión duradera entre las superficies de recubrimiento y el sustrato (papel, metal, madera, plástico, etc.), en industrias automotrices. Las industrias médicas, farmacéuticas y cosméticas también utilizan la medición del ángulo de contacto en sus laboratorios de investigación y control de calidad.

Métodos para la medición

El método de la gota sécil se basa en una gota líquida que descansa en equilibrio sobre un sustrato sólido horizontal como se muestra en la Fig. 2.1. Mediante técnicas fotográficas, video, TV o rayos X se obtienen imágenes de la gota y se determinan las principales dimensiones de su perfil así como su ángulo de contacto. Este método consiste en determinar el punto en el que la tangente a la porción esférica de un material está en contacto con el líquido circundante. El ángulo se determina a partir

de la geometría, y en este análisis, la gota de líquido se ajusta a una forma esférica. Geométricamente, el ángulo de contacto se puede calcular midiendo el diámetro de la gota y la altura del vértice. Sin embargo, si la gota es demasiado grande la gravedad distorsiona la forma esférica por esta razón entre más pequeña sea la muestra mejores resultados obtendremos. El método de la gota sécil es el más empleado en la medida de las tensiones superficiales y de los ángulos de contacto en metales líquidos debido a la relativa simplicidad, comparada con otros métodos, del equipo experimental y a la facilidad del tratamiento matemático para el cálculo. Otra ventaja importante de este método es que puede ser usado en un amplio rango de temperaturas, permitiendo observar la variación de θ durante largos periodos de tiempo (Rodríguez García Cebadera, 2010). Sólo la técnica de la gota sécil ha sido usada ampliamente para medir γ_{LG} y θ de manera simultánea.

Aún así, este método presenta dificultades y desventajas. Uno de los principales requisitos para una correcta medida es que deben emplearse materiales de alta pureza tanto para el sustrato sólido como para la gota de líquido, el control de la pureza de la atmósfera es crucial al realizar las medidas, pues existe peligro de contaminar la gota con elementos activos procedentes del gas o por pérdidas de aire en los equipos de medida (Rodríguez García Cebadera, 2010). No siempre es posible lograr las purezas requeridas causando dispersión considerable en las medidas de θ

El ángulo de contacto varía en función del tiempo y del estado de equilibrio. Según estas premisas podemos diferenciar varias posibilidades a la hora de medirlo:

- El ángulo de contacto puede medirse en gotas estáticas. La gota se produce antes de la medida y θ tiene un valor constante durante la misma.
- El ángulo de contacto puede medirse en gotas dinámicas. Se mide mientras la

gota se expande o se retrae como resultado de las tensiones para alcanzar el equilibrio; la superficie límite se renueva constantemente durante la medida. Los ángulos medidos en gotas crecientes se llaman “ángulos de avance” (advancing angles), mientras que los medidos en gotas que menguan se denominan “ángulos de retroceso” (retreating angles).

El ángulo de contacto depende tanto del método de medición, el tipo de condiciones físicas y químicas de la superficie, así como el tamaño de la gota de líquido.

Ángulo de contacto a altas temperaturas

Existe un gran número de parámetros que afectan al ángulo de contacto. Muchos de ellos están motivados por su propia naturaleza del ángulo de contacto y otros son debidos a las características propias del sistema en estudio. La tensión superficial de los líquidos, disminuye al incrementar la temperatura, y si suponemos que el término de tensión superficial relacionada con un sólido es mucho menos afectado por un aumento de temperatura, y por lo tanto $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$ es aproximadamente constante, entonces el $\cos\theta$ debería de aumentar a partir de la ecuación de Young (Ec. (2)), cuando la temperatura se eleva. Esto corresponde a una disminución de θ con un aumento de la temperatura. En consecuencia, el coeficiente del ángulo de contacto $(d\theta/dT)$ será negativo. Los resultados experimentales confirman esto. Sin embargo, el efecto de la temperatura en el ángulo de contacto es pequeño. Si el sólido, tal como un polímero, se hincha en la gota del líquido, con el aumento de la temperatura disminuye aún más el ángulo. Esto es porque cuanto más alta sea la temperatura favorece el entremezclado, y el ángulo sería menor entre mayor sea la interpenetración mutua. Generalmente, cuando la temperatura se eleva por encima de un cierto valor, la barrera desaparece y

θ disminuye bruscamente (Erbil, 2006).

El ángulo de contacto es dependiente de la temperatura puesto que la tensión superficial y la interfacial también dependen de la temperatura. En general, θ disminuye ligeramente al aumentar la temperatura (Li, 1992). Por esta razón la temperatura debe estar controlada y debe mantenerse constante durante los ensayos de mojabilidad. También es importante que la temperatura alrededor de la gota sea lo más homogéneo posible (Rodríguez García Cebadera, 2010).

Para la medición del ángulo de contacto a altas temperaturas se pueden utilizar diferentes equipos. Rodríguez García Cebadera (2010) utilizó el equipo High Temperature Contact Angle Measuring Instrument DSAHT17-2 (KRÜSS). Este equipo se muestra en la Fig. 2.5.a y cuenta con un horno que puede alcanzar temperaturas de hasta 1750 °C, con elementos de calefacción de MoSi_2 , un módulo para el ángulo de contacto, un sistema de vacío y una unidad de control. Además, el equipo incluye un software de captación de imagen/video y de análisis de la forma de la gota, junto con componentes adicionales adaptados al estudio del ángulo de contacto.

Owusu (1989) utilizó el equipo que se muestra en la Fig. 2.5.b que consiste en:

- Una fuente de luz para alumbrar la gota L.
- Una bomba de acero inoxidable con termostato B.
- Dos o tres juegos de puntas para formar la gota V.
- Cámara fotográfica C.
- Celda óptica rectangular O.
- Jeringa para inyectar el líquido A.

- Ventanas de zafiro que permiten observar la gota S.
- Azufre líquido E.
- Medidor de presión H.
- Base ajustable K.
- Termopar T.

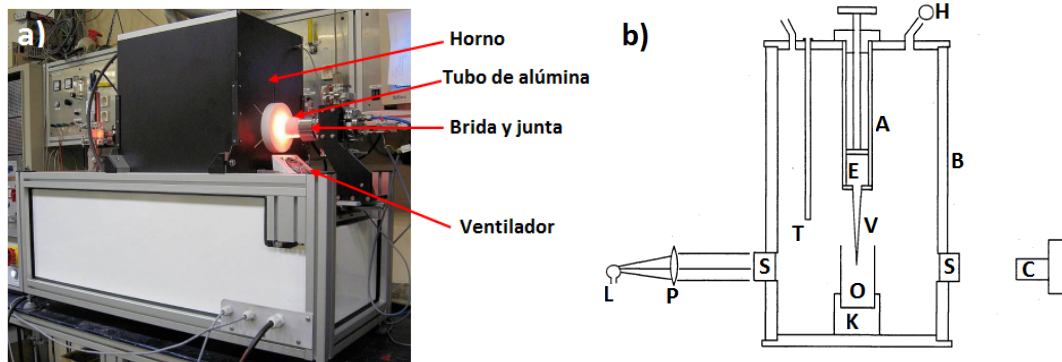


Figura 2.5: Equipos utilizados por a) Rodríguez García Cebadera (2010) y b) Owusu (1989) para el estudio del ángulo de contacto a altas temperaturas.

2.2. Propiedades de la magnetita

La magnetita (Fe_3O_4) es un mineral de hierro constituido por un óxido mixto de Fe^{2+} y Fe^{3+} . En la Fig. 2.6.a se muestra una imagen de la magnetita en estado natural y en la Fig. 2.6.b se muestra polvos de magnetita sintética. También es conocido como la piedra imán o como imán natural, ya que algunos ejemplares actúan como imanes naturales. La magnetita es uno de los óxidos más extendidos por la corteza terrestre, puede encontrarse en diferentes tipos de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, hasta en algunos meteoritos. La mayoría de las rocas ígneas que se forman en las profundidades contienen una pequeña cantidad de cristales de magnetita (García Cerda

et al., 2003). La magnetita es ferromagnética, semiconductor y difiere de los otros óxidos de hierro en que contiene tanto hierro divalente como trivalente, característica que hace de la magnetita un óxido único.

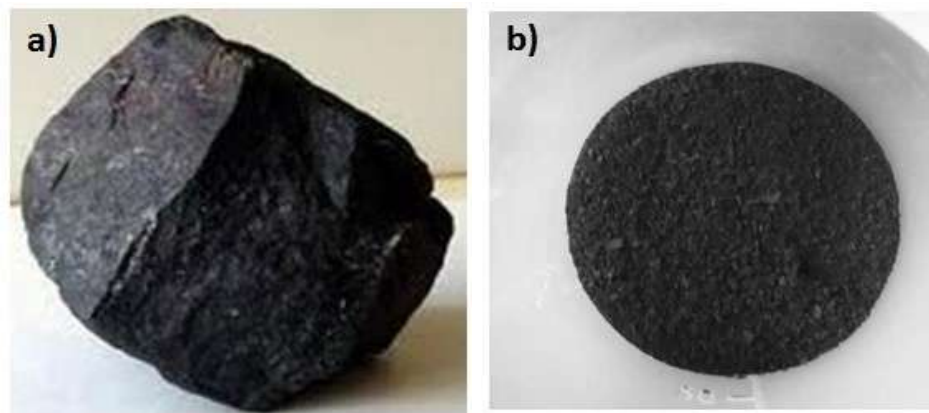


Figura 2.6: a) Magnetita en su estado natural y b) polvos de magnetita sintética.

En la Fig. 2.7 se muestra un histograma de los últimos 40 años de la cantidad de artículos publicados en donde se citan los métodos de síntesis de magnetita, datos de Scopus (2016). La síntesis de magnetita empezó aparecer en publicaciones a partir de los años 80's, teniendo en el 2014 el mayor número de publicaciones.

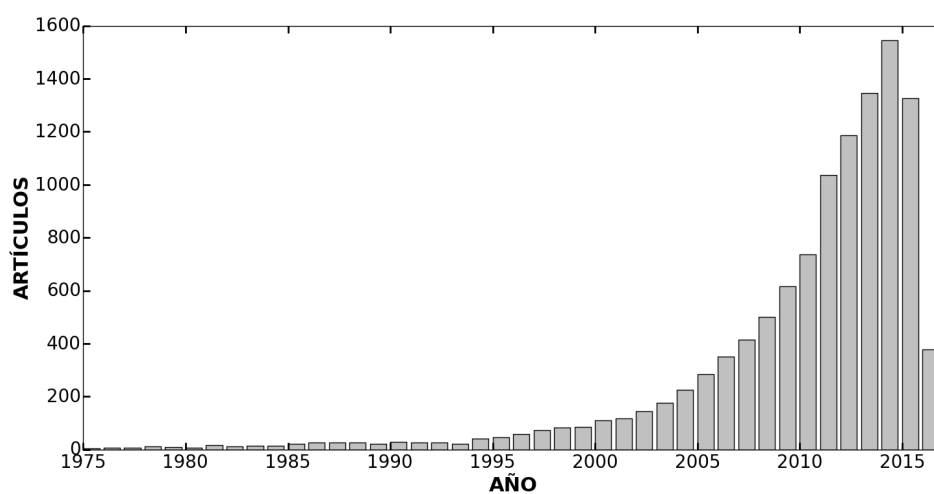


Figura 2.7: Análisis de las publicaciones por año con referencia a la síntesis de magnetita, datos tomados de Scopus (2016).

En la Fig. 2.8 se muestra una gráfica de las diferentes disciplinas donde se hace uso de magnetita sintética. Se observa que la mayor aplicación se encuentra en el área de ciencias de los materiales y química, también se utilizan en física y astronomía.

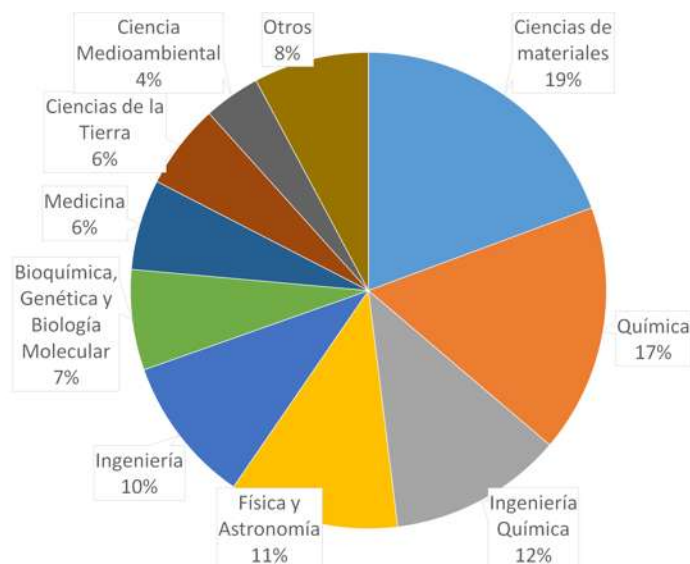


Figura 2.8: Porcentaje de uso sintética por disciplina de conocimiento.

En la Fig. 2.9 se muestran los países que hacen o han hecho investigación relacionada a la magnetita, teniendo en primer lugar a China y seguido de Estados Unidos. Se observa que México hasta la fecha solamente ha publicado 122 artículos con relación al tema. Los principales yacimientos de magnetita se encuentran en Suecia y Estados Unidos, al igual que son los de mayor exportación.

Algunas de las características más importantes de la magnetita como son la estructura cristalina, físicas y químicas se describirán a grandes rasgos a continuación.

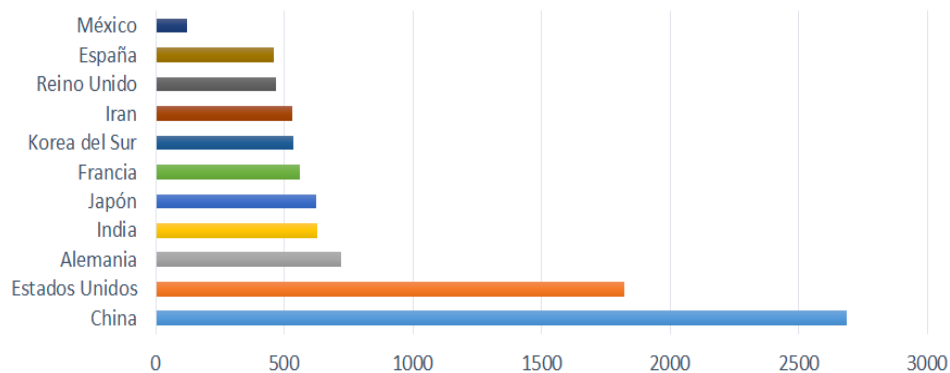


Figura 2.9: Investigaciones, por país, que involucran el estudio y propiedades de la magnetita, datos tomados de Scopus (2016).

2.2.1. Estructura cristalina

Tiene una estructura de espiral inversa en la que el oxígeno se organiza en un paquete cerrado cúbico con átomos de hierros colocados en forma tetraédrica y octaédrica (Cornell y Schwertmann, 2003). La celda unitaria de la magnetita corresponde a una red cúbica centrada en las caras con el parámetro de red cristalina, $a = 0.8396$ nm (Cornell y Schwertmann, 2003).

2.2.2. Propiedades físicas

Los cristales de magnetita naturales y sintetizados presentan brillo metálico y color negro opaco. Tiene una densidad de 5.18 g/cm³. A temperatura ambiente tiene una dureza de 5.5 en escala Mohs, idéntico al vidrio, las partículas no son porosas (Cornell y Schwertmann, 2003). La energía libre estándar de formación de Gibbs es -1012.6 kJ/mol, por lo tanto, la formación de magnetita natural y sintética es termodinámicamente favorable y espontánea (Cornell y Schwertmann, 2003).

2.2.3. Propiedades químicas

Los puntos de fusión y ebullición se observan en 1590 y 2623 °C, respectivamente. El calor de fusión, descomposición y vaporización son 138.16, 605.0 y 298.0 kJ/mol (en 2623 °C para vaporización), respectivamente (Cornell y Schwertmann, 2003). La entalpía y entropía de formación estándar son - 1115.7 kJ/mol y 146.1 kJ/mol/K, respectivamente (Hemingway, 1990).

2.2.4. Formación

En los aceros, la magnetita se forma en la parte interna de las capas de corrosión, donde el acceso de oxígeno es restringido, de manera similar como se forma en la naturaleza. Los mecanismos de formación de la magnetita han sido estudiados por muchos autores, y se tienen varias teorías. En procesos de corrosión, según estudios reportados por Dederle y Cristina (2009) la formación de la magnetita se da por:

- Oxidación moderada seguida de deshidratación total en pH neutro, ocurriendo en ambiente rural o urbano.
- Oxidación moderada seguida de deshidratación total en pH ácido, ocurriendo en ambiente industrial.
- Reducción de lepidocrocita (hidróxido de hierro) por mecanismos catódicos y deshidratación total en pH ácido, ocurriendo en ambiente rural, industrial, urbano o marino.
- Unión directa de los iones ferrosos con agua en pH ácido, en el interior de picaduras.

Este mineral también es posible obtenerlo en el laboratorio bajo condiciones químicas y físicas adecuadas. Cornell y Schwertmann (2003) proponen diferentes métodos de formación del óxido, a partir de sistemas acuosos alcalinos por precipitación, desde una solución de Fe^{2+}/Fe^{3+} , por oxidación de solución de Fe^{2+} vía herrumbres verdes o hidróxidos de hierro y por interacción de los iones Fe^{2+} con ferrihidrita.

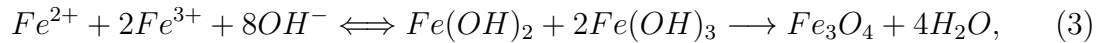
Se conocen como herrumbres los productos de corrosión de las aleaciones férreas, constituidas por diferentes tipos de óxidos hidratados, oxihidróxidos y otras sustancias cristalinas o amorfas que se forman durante las reacciones entre los materiales y el medio que los rodea (Morcillo, 1998). Los productos más importantes de las aleaciones férreas son las herrumbres verdes tipo I Y II, feroxihita δ -FeOOH, magnetita Fe_3O_4 , lepidocrocita γ -FeOOH, oxihidróxidos amorfos, goethita α FeOOH y akaganeita (Morcillo, 1998; Rendón y Valencia, 2000). La co-precipitación es un proceso en el cual los compuestos que normalmente son solubles son arrastrados y separados de la disolución por un precipitado (Nilda y Cardozo, 2004).

Para la obtención de partículas de magnetita existen dos formas principales de acuerdo al método de co-precipitación: la primera consiste en oxidar parcialmente una suspensión de hidróxido ferroso con diferentes agentes oxidantes; la segunda forma consiste en el envejecimiento de mezclas estequiométricas de hidróxido férrico y ferroso en un medio acuoso (Hao *et al.*, 2010).

Algunos de los precursores que se han utilizado y reportado en la literatura para obtener la magnetita son: cloruro ferroso ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), cloruro de hierro hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (Pariti *et al.*, 2014), pentacarbonilo de hierro ($Fe(CO)_5$) (Pariti *et al.*, 2014), ferrocianuro de potasio ($K_4Fe(CN)_6$) (Qi *et al.*, 2009).

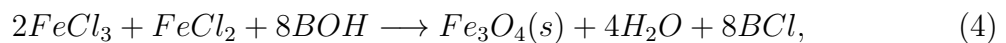
Vanegas *et al.* (2015) y Indira y Lakshmi (2010) realizaron la síntesis de magnetita

por vía de co-precipitación con los precursores Fe^{2+} y Fe^{3+} en forma acuosa, mediante la siguiente reacción:



Indira y Lakshmi (2010) hicieron un estudio detallado sobre la historia, las aplicaciones, métodos de preparación y caracterización de la magnetita, donde reportan la Ec. (3) como una de las principales para su síntesis. Vanegas *et al.* (2015) sintetizaron nanopartículas de magnetita del tipo Fe_3O_4/TiO_2 (núcleo/coraza) e investigaron el efecto de diferentes pH de los medios dispersantes sobre la estabilidad de estas nanopartículas a través de espectroscopía UV-VIS. La dispersión de las nanopartículas de Fe_3O_4/TiO_2 en agua fue evaluada a diferentes valores de pH mediante espectroscopía ultravioleta en el rango del ultravioleta y el visible. Los mayores valores de absorbancia se obtuvieron a pH 8 y 4,5; mostrando una buena dispersión. Por otro lado, a pH 6,5 hay tendencia a aglomerarse con posterior precipitación.

Mascolo *et al.* (2013) utilizando diferentes bases como, BOH , con $B = Na^+, K^+$ o $(C_2H_5)_4N^+$ utilizaron el método de co-precipitado para la obtención de magnetita, mediante la siguiente reacción a temperatura ambiente:



estudiaron a la magnetita por sus propiedades magnéticas, ya que es un buen candidato para aplicaciones médicas.

Los diagramas potencial-pH, también conocidos como diagramas de Pourbaix, son representaciones gráficas de la estabilidad de un metal y sus productos de corrosión

en función del potencial y el pH de la solución acuosa. Tales diagramas pueden ser utilizados para predecir la dirección espontánea de reacciones, estimar la estabilidad y la composición de los productos de corrosión y predecir los cambios ambientales que eviten o reduzcan la corrosión. Para el caso de las condiciones adecuadas para la formación de Fe_3O_4 se tiene el diagrama de potencial vs. pH a una temperatura de 25 °C que se muestra en la Fig. 2.10 (Pourbaix *et al.*, 1981), donde se observa que para obtener magnetita por este medio es necesario tener nuestra solución a un pH alrededor de 13 y un potencial redox de -0.800 volts.

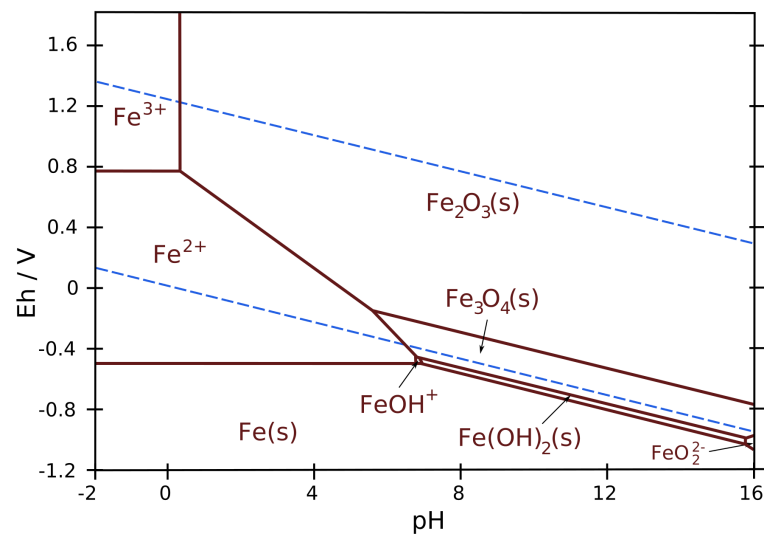


Figura 2.10: Diagrama de Pourbaix del hierro a 25 °C, Pourbaix (1974).

En este trabajo se utilizará este diagrama para poder producir magnetita sintética.

2.3. Propiedades de la pirita

Es un mineral del grupo de los sulfuros cuya fórmula química es FeS_2 . También llamada “el oro de los tontos” por su parecido. En la Fig. 2.11 se encuentra una muestra en su estado natural. La pirita es insoluble en agua, y magnética por calentamiento. A pesar de ser apodado el oro de los tontos, en la pirita se encuentra a veces en pequeñas cantidades de oro. El oro y arsénico se encuentran como una sustitución atómica del Fe en la estructura de pirita. En los depósitos de oro de tipo Carlin, pirita arsénica contiene hasta un 0.37% en peso de oro (Fleet y Mumin, 1997).



Figura 2.11: Pirita en su estado natural.

2.3.1. Estructura cristalina

La pirita es el sulfuro más abundante en la corteza terrestre, y fue una de las primeras estructuras cristalinas analizadas por difracción de rayos X (Bragg, 1914). La estructura de la pirita deriva de la estructura del tipo NaCl. Se basa en una ordenación cúbica de caras centradas, en la que los cationes se localizan en las posiciones del Na, y los aniones, que se presentan como unidades S_2 , se localizan de tal modo que el centro de cada enlace S-S corresponde con una posición Cl, y los grupos disulfuro

orientan sus ejes según las cuatro direcciones (1 1 1) del cubo. Cada átomo de azufre enlaza con tres átomos metálicos y otro átomo de azufre en la unidad S_2 , conformándose como un tetraedro distorsionado (Fernández *et al.*, 1984). La pirita se presenta en cristales isométricos que habitualmente aparecen en forma de cubos. Las caras del cubo pueden aparecer estriadas (líneas paralelas en la superficie del cristal o en la fisura de la cara) como resultado de la alteración en el cubo y las caras piritoédricas también frecuentemente aparecen como cristales octaédricos y piritoédricos (un pentágono dodecaedro con caras pentagonales). El arsénico, antimonio y níquel pueden entrar en la red formándose, en el caso de este último, una serie cuyos términos son Bravocita (Fe, Ni) S_2 y la Vaesita NiS_2 . Es uno de los minerales que cristalizan con mayor facilidad. Son típicos los cubos más o menos con forma equidimensional, el octaedro y el pentagonododecaedro (o piritoedro).

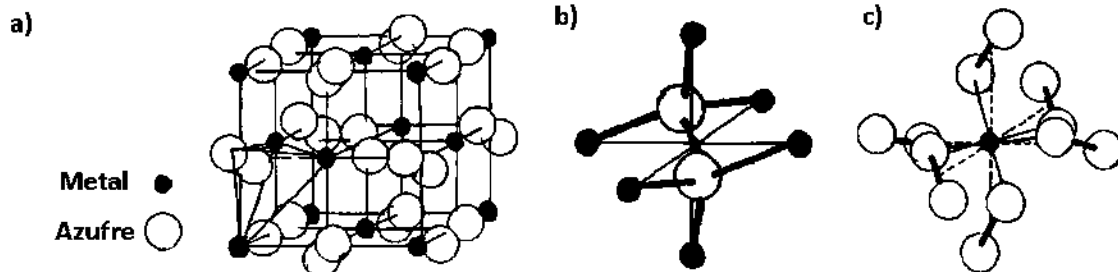


Figura 2.12: Estructura de la pirita y poliedros de coordinación: a) celda unitaria, b) coordinación del grupo S_2 , c) coordinación del átomo metálico, Fernández *et al.* (1984).

2.3.2. Propiedades físicas

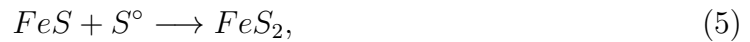
Tiene un brillo metálico de color amarillo latón pálido. La densidad de la pirita es de 5.02 g/cm^3 y cuenta con una dureza de 6 - 6.5 en escala de Mohs.

2.3.3. Propiedades químicas

Contiene un porcentaje de masa del 46.4 % de Fe y el 53.6 % de azufre. Su punto de fusión se encuentra entre 1177 y 1188 °C y cuenta con un peso molecular de 119.98 g/mol. Es Insoluble en ácido clorhídrico, pero en polvo es soluble en ácido nítrico (Hernández Torrego, 2009).

2.3.4. Formación

Ostroumov (1953) y Berner (1970) mostraron que la formación de pirita a bajas temperaturas involucra la adición de sulfuro a sulfitos de hierro metaestables. La mayoría de los investigadores concuerdan que una ecuación como:



representa la reacción en general (Rickard, 1975). Sin embargo, ha sido discutido considerablemente sobre el mecanismo detallado de la reacción. Goldhaber y Kaplan (1980) sugirieron los siguientes procesos de formación:

- Reacciones de estado sólido. La pirita puede ser sintetizada en sistemas anhídridos a altas temperaturas por la reacción entre sulfito de hierro y azufre elemental.
- Reacciones homogéneas en una solución. Roberts *et al.* (1969) sugirieron que el hierro ferroso disuelto reacciona directamente con polisulfitos disueltos para precipitar pirita.
- Reacciones heterogéneas. Skripchenko (1969) propusieron que la pirita se forma por la reacción entre sulfito ferroso y iones de polisulfito acuoso.

2.4. Propiedades del azufre

El azufre tiene el número atómico 16, es el segundo elemento en el grupo VI de la tabla periódica, es no metálico y su símbolo es S. Se encuentra en forma nativa en regiones volcánicas y en sus formas reducidas formando sulfuros y sulfosales o bien en sus formas oxidadas como sulfatos. Es un elemento químico esencial constituyente de los aminoácidos cisteína y metionina y, por consiguiente, necesario para la síntesis de proteínas presentes en todos los organismos vivos. Se usa principalmente como fertilizante pero también en la fabricación de pólvora, laxantes, fósforos e insecticidas, entre muchos otros.

2.4.1. Isómeros

El punto de fusión del azufre es de 115.21 °C, a esta temperatura el azufre tiene un color amarillo claro. Las moléculas de azufre contienen ocho átomos que forman un anillo cerrado, tal como se observa en la Fig. 2.13, esta forma molecular es la más estable y abundante a presión y temperatura ambiente y se denota como S_8 . Conforme se calienta arriba del punto de fusión el líquido se oscurece y se vuelve de color naranja intenso.

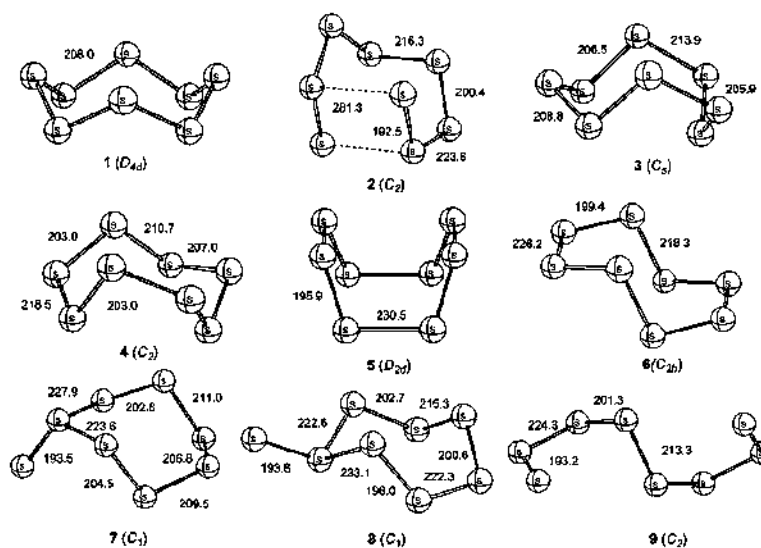


Figura 2.13: Geometría de diversos isómeros de la molécula S₈ Steudel (2003)

2.4.2. Viscosidad

La viscosidad varía dependiendo de la temperatura, en la Fig. 2.14 se muestra el diagrama de la viscosidad del azufre líquido vs la temperatura, el azufre tiene una viscosidad máxima a los 159 °C (Owusu, 1989). Algunos autores reportan que la viscosidad disminuye drásticamente al aumentar la temperatura hasta aproximadamente 159 °C. Después de los 159 °C el azufre líquido se hace más viscoso hasta los 200 °C. A partir de los 200 °C comienza a bajar la viscosidad de nuevo, este comportamiento se observa en la línea B de la Fig. 2.14. En su punto de ebullición (444.60 °C), el azufre es de nuevo un líquido de baja viscosidad (Tuller *et al.*, 1954; Cotton *et al.*, 1999).

El aumento de la viscosidad a temperaturas por encima de los 159 °C, se debe a la ruptura de los anillos de azufre de S₈. Los anillos de S₈ comienzan a romperse y forman anillos con un número mayor de átomos que van desde 9 hasta 20, S₉, S₁₀, ..., S₂₀. Estos anillos forman cadenas abiertas de azufre polimérico de diferentes longitudes S_n – S_∞. Por encima de 200 °C, las largas cadenas empiezan a separarse de S_n → S_m (m < n) provocando que la viscosidad disminuye.

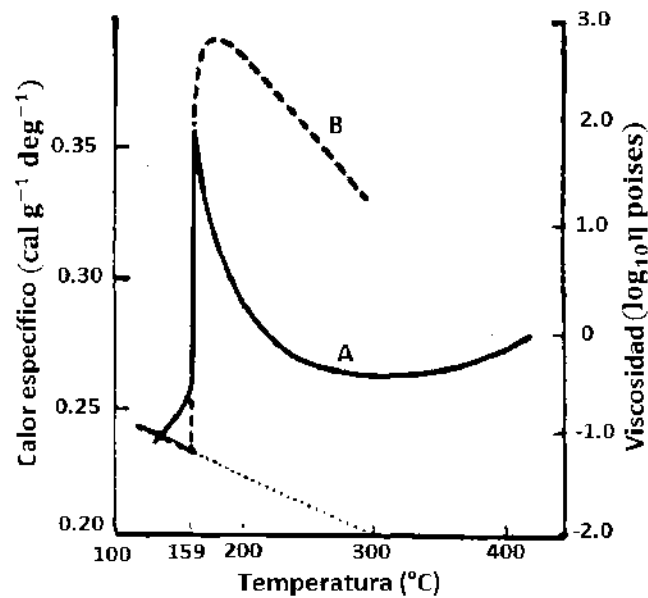


Figura 2.14: Viscosidad del azufre líquido, Owusu (1989).

En la Fig. 2.15 se muestra los resultados que obtuvieron Bacon y Fanelli (1943) sobre el estudio de viscosidad con el azufre líquido a altas temperaturas, se observa que a los 180 °C la viscosidad tiene un máximo, si se sigue aumentando la temperatura disminuye drásticamente la viscosidad. Comparando la Fig. 2.15 con la Fig. 2.14, se observa el mismo comportamiento cualitativo entre ambas gráficas. Entonces la viscosidad del azufre líquido aumenta hasta llegar a un máximo a los 180 °C si se aumenta la temperatura después de este punto la viscosidad decae rápidamente.

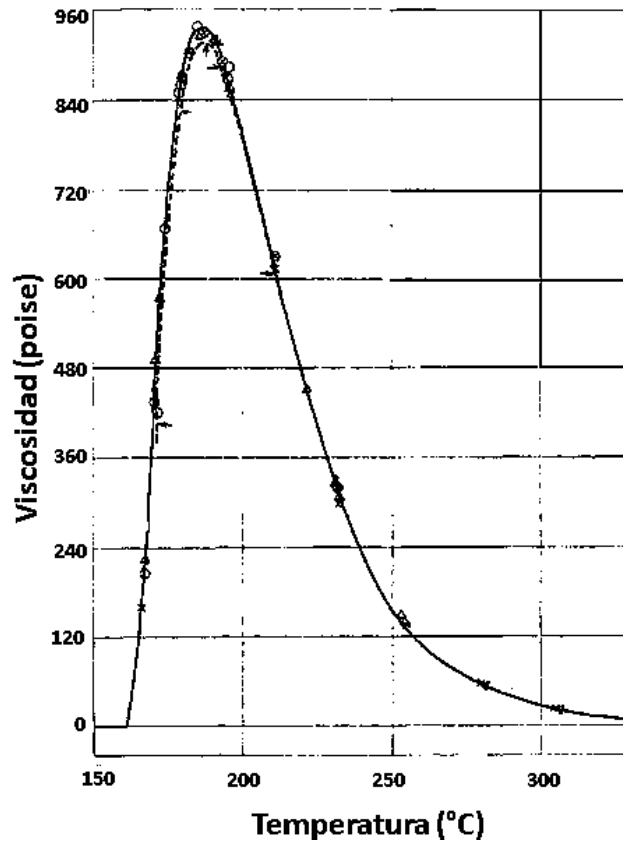


Figura 2.15: Viscosidad del azufre líquido, Bacon y Fanelli (1943).

2.4.3. Tensión superficial

La medición de la tensión superficial de azufre de alta pureza se llevó a cabo por Fanelli (1950). En la Fig. 2.16 se muestra los resultados obtenidos por Fanelli. El encontró que la tensión superficial disminuye linealmente con la temperatura, pero que existe una discontinuidad brusca aproximadamente a 159 °C, la velocidad de caída es más pequeño por encima de esta temperatura.

Basados en los resultados experimentales de Fanelli los resultados de Tuller *et al.* (1954) derivó una ecuación que relaciona la tensión superficial de azufre con respecto a

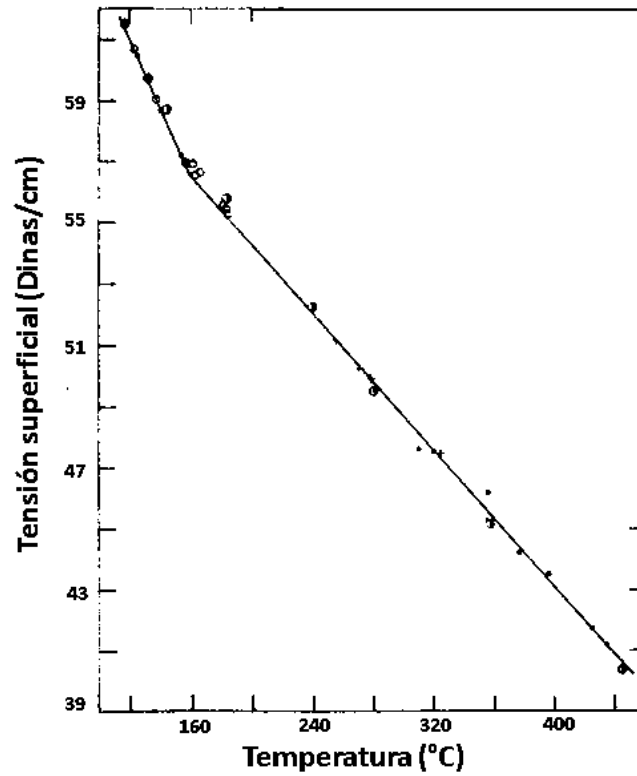


Figura 2.16: Tensión superficial del azufre líquido, Fanelli (1950).

la temperatura por debajo de los 159 °C,

$$\gamma = 73.4 - 0.105t, \tag{6}$$

y por encima de los 159 °C

$$\gamma = 65.7 - 0.0566t, \tag{7}$$

donde t es la temperatura en grados centígrados, y γ es la tensión superficial en dinas/cm.

Ono y Matsushima (1957) estudiaron el fenómeno de la tensión superficial del azufre líquido, ellos lo hicieron por el método de la gota pendiente obteniendo una dependencia lineal de la tensión superficial vs la temperatura. Ono y Matsuchima reportan dos ecuaciones que relacionan este fenómeno, para rangos de temperatura de

120 a 160 °C la tensión se comporta de esta forma:

$$\gamma = 73.69 - 0.1066t, \quad (8)$$

y para temperaturas entre 160 a 420 °C tiene la siguiente expresión:

$$\gamma = 66.2 - 0.060t. \quad (9)$$

Comparando las ecuaciones 6, 7, 8 y 9, se observa que los resultados que obtuvieron Tuller *et al.* (1954) y Ono y Matsushima (1957) son muy similares ya que concluyen que la tensión de la tensión superficial disminuye con el aumento de la temperatura y que a los 159 °C la tensión decae más rápido.

2.4.4. Propiedades químicas

La densidad del azufre líquido disminuye con el aumento de la temperatura. A 121 °C, su valor es 1.8037 g/cm³, a 124 °C, es 1.8007 g/cm³, a 130 °C el valor es 1.7957 g/cm³ (Fanelli, 1950). Su entalpía de evaporación y de fusión son de 10.5 y 17175 kJ/mol, respectivamente.

La combustión del azufre se lleva de acuerdo a la siguiente reacción



con una llama azul con la formación de dióxido de azufre, que tiene un olor sofocante y corrosivo. El azufre es insoluble en agua pero soluble en disulfuro de carbono y, en menor medida, en otros disolventes orgánicos no polares, tales como benceno y tolueno.

La primera y segunda energía de ionización son 999.6 y 2252 kJ/mol, respectivamente. El estado de oxidación +2 es raro, con 4 y 6 siendo los más comunes. Las cuarta y sexta energía de ionización son 4556 y 8495.8 kJ/mol. El azufre reacciona con casi todos los demás elementos con excepción del oro, platino, iridio, nitrógeno, telurio, yodo y los gases nobles. Algunas de esas reacciones necesitan temperaturas elevadas (Wiberg *et al.*, 2001).

2.4.5. Alótropos del azufre

El azufre puede presentarse en varias formas llamadas modificaciones alotrópicas, en la Fig. 2.17 se muestra un diagrama de fases del azufre. La más estable es el azufre rómbico, un sólido cristalino de color amarillo con una densidad de 2.06 g/cm^3 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ constituido por azufre $\alpha - S_8$. Es ligeramente soluble en alcohol y éter, moderadamente soluble en aceites y altamente soluble en disulfuro de carbono y corresponde a la molécula S_8 . A temperaturas entre $94.5 \text{ }^\circ\text{C}$ y $120 \text{ }^\circ\text{C}$ esta forma rómbica se transforma en azufre monoclinico constituido por moléculas $\beta - S_8$, que presenta una estructura alargada, transparente, en forma de agujas con una densidad de 1.96 g/cm^3 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura a la que el azufre rómbico y monoclinico se encuentran en equilibrio es $94.5 \text{ }^\circ\text{C}$, se conoce como temperatura de transición. Cuando el azufre rómbico ordinario se funde a $115.21 \text{ }^\circ\text{C}$, forma el líquido amarillo pálido S_n (ciclooctaazufre), que se vuelve oscuro y viscoso a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ formando S_m (azufre polimérico). El vapor de azufre es amarillo o naranja según la temperatura y contiene moléculas de S_8 , S_6 , S_4 y S_2 . El azufre amorfo o “plástico” es el fundido sobreenfriado de color marrón claro que se forma al enfriar súbitamente el azufre líquido; está formado por S_n y S_m .

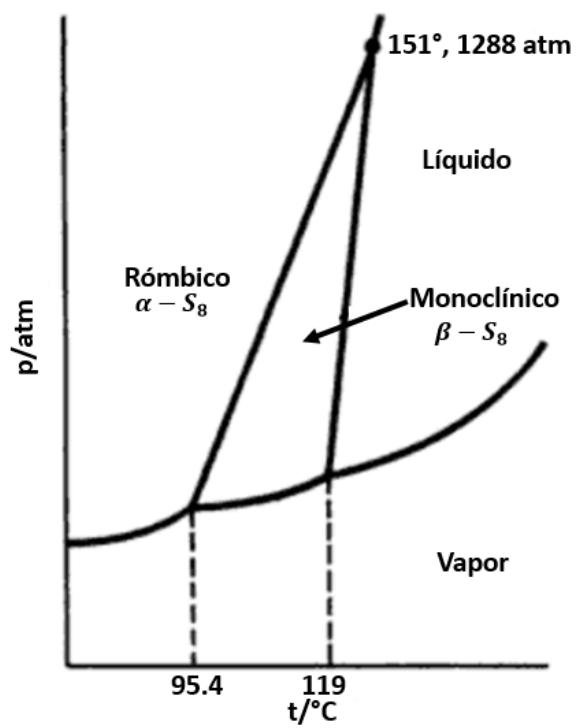


Figura 2.17: Diagrama de fases del azufre, Castellan y Basín (1987); Steudel (2003).

Capítulo 3

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se presenta una descripción detallada de la forma en que se realizaron los diferentes experimentos utilizados en este trabajo de tesis. Se describe primero la preparación de las muestras de magnetita natural, cristales de pirita, de la síntesis de magnetita y de los comprimidos de polvos de magnetita sintética que se utilizaron para el análisis del ángulo de contacto. Enseguida se describen los arreglos experimentales que se utilizaron para el estudio de mojabilidad y la medición del ángulo de contacto de azufre líquido sobre las superficies y finalmente se describe el procedimiento de como se realizó el cálculo del ángulo.

3.1. Preparación de muestras

Para nuestro estudio se utilizaron las superficie de magnetita natural, cristales de pirita y comprimidos hechos con polvos de magnetita sintética. Primero se describe el procedimiento del tratamiento que llevaron las superficies de muestras naturales y posteriormente se describe la elaboración de magnetita sintética para después hacer los

comprimidos con los polvos de magnetita sintética obtenidos.

3.1.1. Preparación de superficies de minerales naturales

Las muestras utilizadas son los minerales de magnetita natural y cristales de pirita se muestran en la Fig. 3.1. Las muestras tienen una superficie de 2 cm² aproximadamente. Para el análisis de mojabilidad las muestras se pule mediante la técnica de pulido espejo. Esta técnica consiste en ir devastando gradualmente la superficie mineral con lijas de agua de un calibre de 800, 1200, 1400, 1600 y 2000 hasta obtener una superficie plana. La pulidora que se utilizó para ir devastando es de la marca Buehler modelo MetaServ 250.

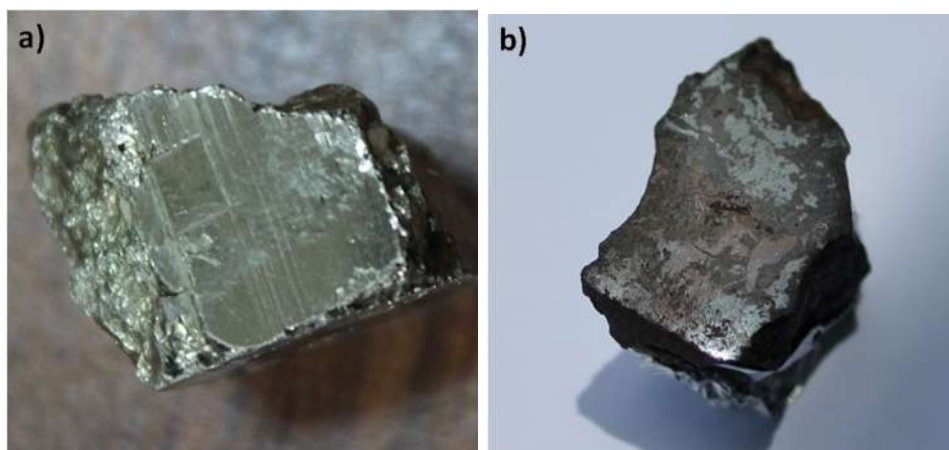


Figura 3.1: a) Superficie pulida de pirita, b) superficie pulida de magnetita.

3.1.2. Preparación de magnetita sintética

Reactivos y equipos utilizados

Para llevar a cabo la síntesis de magnetita se utilizó lo siguiente:

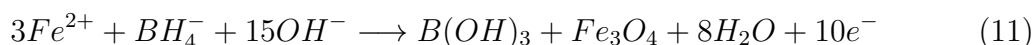
- Sulfato Ferroso (FeSO₄), Golden Bell Reactivos, grado Técnico

- Hidróxido de sodio (NaOH), Golden Bell Reactivos, purificado en escamas.
- Borohidruro de sodio (NaBH₄), Golden Bell Reactivos, pureza de 98 %.
- Generador de nitrógeno Agilent 4107.
- Parrilla de agitación magnética, Fisher Scientific, modelo Isotemp.
- Cristalería general.
- Potenciómetro, Applisens, modelo pH/ORP controller.
- pH metro, Horiba, modelo F-54 BW.
- MEB modelo JEOL JSM7600F
- Difractómetro de polvo D8 Advance bruker con monocromador de grafito para la radiación K_{α} ($\lambda = 1.54060\text{\AA}$).

Procedimiento

En la Fig. 3.2 se muestra el diagrama de la metodología que se llevó a cabo para la realización de la síntesis de magnetita.

Para la síntesis se llevara a cabo por la vía de co-precipitado, utilizando como precursor el sulfato ferroso ($FeSO_4$), como agente reductor el borohidruro de sodio ($NaBH_4$) y como reductor de potencial el hidroxido de sodio (NaOH), teniendo la siguiente semireacción química:



Utilizando el diagrama de Pourbaix, se observa que la magnetita puede ser obtenida

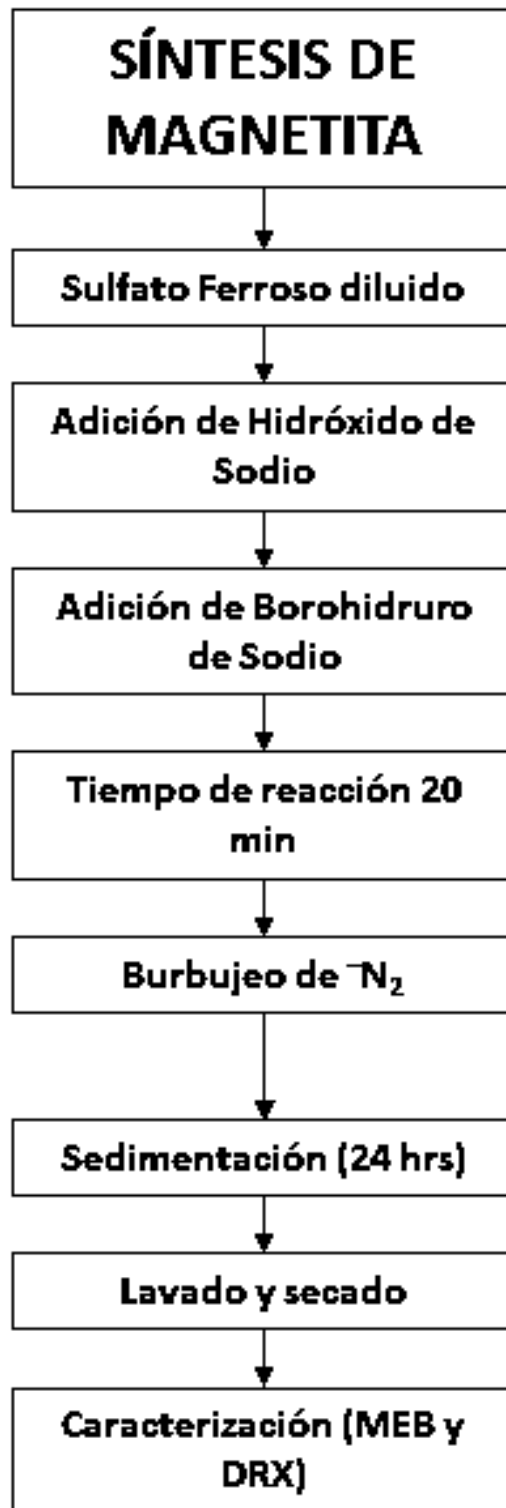


Figura 3.2: Diagrama de las etapas para la síntesis de magnetita.

a partir de las siguientes condiciones:

- pH de 13.
- Potencial entre -0.792 y -0.892 mV utilizando un electrodo de Ag/AgCl.

En la Fig. 3.3 se observa el diagrama de Pourbaix del hierro en un medio acuoso, el punto negro nos representa las condiciones necesarias para la obtención de la magnetita.

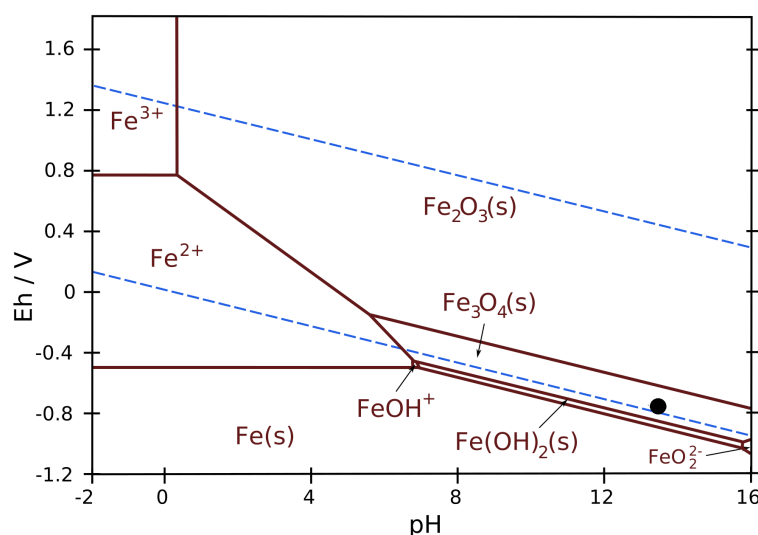


Figura 3.3: Diagrama de Pourbaix del hierro a 25 °C, el punto negro representa las condiciones necesarias para la obtención de magnetita, Pourbaix (1974).

Para llevar a cabo la síntesis de magnetita, se utilizó 0.241 M de Sulfato Ferroso (FeSO₄), 0.36 M de hidróxido de sodio (NaOH) y 0.148 M de borohidruro de sodio (NaBH₄). Para llegar al potencial y pH deseados se utilizó un potenciómetro (Fig. 3.4.b) y un pH metro (Fig. 3.4.a.1) respectivamente.

Diluido el FeSO₄ se pone a agitar a 700 rpm a temperatura ambiente, el cual tiene un color café claro (Fig. 3.5.a). Se agrega lentamente el NaOH hasta llegar a un pH de 13, al ir agregando el NaOH a la mezcla. La mezcla toma un color verde oscuro al

llegar al pH deseado. La mezcla se deja que siga agitándose por 5 minutos. Finalmente se agrega lentamente el $NaBH_4$ hasta llegar al potencial requerido, la mezcla ahora toma un color negro, el cual es el color característico de la magnetita (Fig. 3.5.b) se deja agitar por 20 minutos más la mezcla.

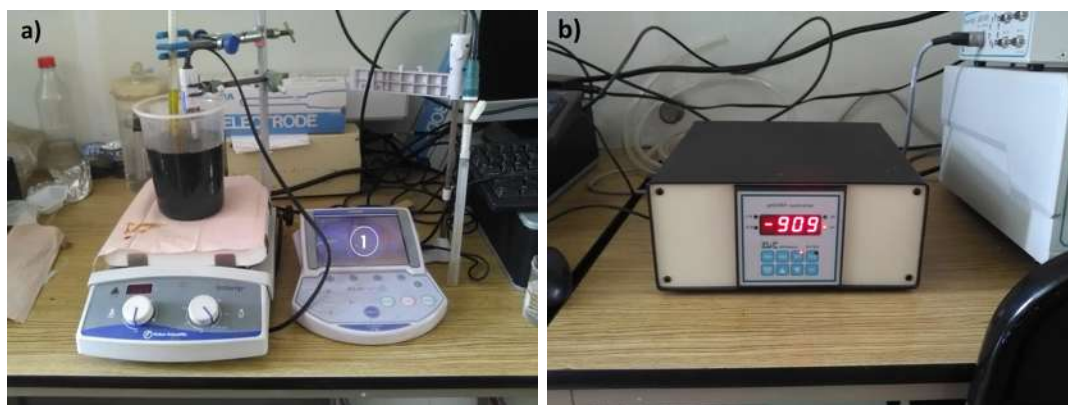


Figura 3.4: a) Arreglo experimental para la síntesis de magnetita, b) Potenciómetro utilizado en el experimento.

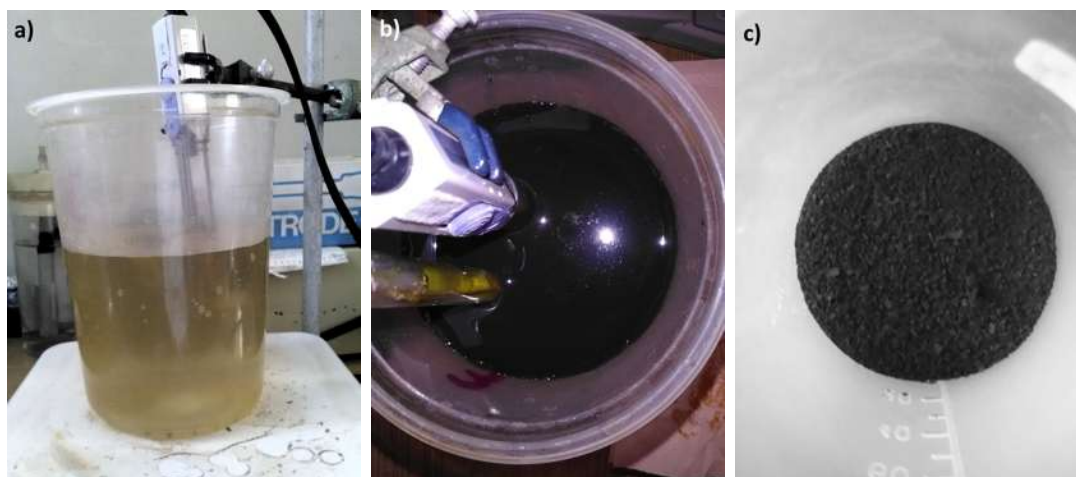


Figura 3.5: a) Solución de sulfato ferroso ($FeSO_4$). b) Solución de magnetita antes de nitrogenar. c) Magnetita sintetizada.

Se inyecta N_2 a la mezcla por 10 minutos, para evitar que la reacción siga oxidándose, se deja reposar por 24 horas tapado a temperatura ambiente, para que la mezcla sedimente. Después se filtra y se lava con agua destilada la magnetita y se

pone a secar para obtener el compuesto en polvo como se muestra en la Fig. 3.5.c.

Caracterización

La síntesis obtenida en el laboratorio por la vía química, se caracterizó por los siguientes métodos:

Difracción de Rayos X. La difracción de rayos X (DRX) es la más común y conocida de las técnicas de identificación de compuestos cristalinos, ya que permite conocer casi todos los constituyentes significativos, además de que un análisis detallado permite extraer información precisa como estructura, orientación, tamaño de grano y grado de cristalinidad (Cornell y Schwertmann, 2003). La difracción de rayos X envuelve la interacción electromagnética de radiación de una longitud de onda (λ) de alrededor de 0,1 nm con los átomos en el sólido. Como las distancias entre los átomos en un cristal son comparables con la longitud de onda de la radiación, los cristales pueden difractar rayos X. Una vez el material se ha identificado, la cristalografía puede usarse para determinar su estructura, es decir, cómo es el empaquetamiento del cristal y cuales son las distancias y ángulos que lo caracteriza.

Microscopía Electrónica de Barrido. El microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM, por Scanning Electron Microscope), es una técnica de microscopio electrónico capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Este equipo fue utilizado para medir el tamaño, morfología y composición química del material sintetizado.

3.1.3. Preparación de comprimidos

Estos comprimidos fueron realizados con los polvos de magnetita sintética, para la realización del comprimido se necesitó un dado y una prensa hidráulica (Fig. 3.6). La prensa tiene capacidad máxima de 10 toneladas, el dado tiene un 1 cm de diámetro por 8 cm de altura. Se pesa la cantidad necesaria de magnetita para realizar el comprimido, el tamaño del comprimido depende de la masa de partículas a utilizar, posteriormente se introduce la magnetita en el dado, ya cerrado correctamente el dado se pone en la prensa, para poder comprimirlo. La presión utilizada para los comprimidos de magnetita fue de 3 toneladas.

Se realizaron tres comprimidos con la misma magnetita, la diferencia que hay en cada uno de ellos es la masa, los tres comprimidos tienen un diámetro de 1 cm. En la Fig. 3.7.a se muestra el comprimido que tiene 1.6 g, en la Fig. 3.7.b tiene una masa de 2.5 g y en la Fig. 3.7.c es 1.28 g de masa.



Figura 3.6: a) Prensa y dado b) vista superior y c) vista lateral del dado utilizado para la elaboración de los comprimidos.

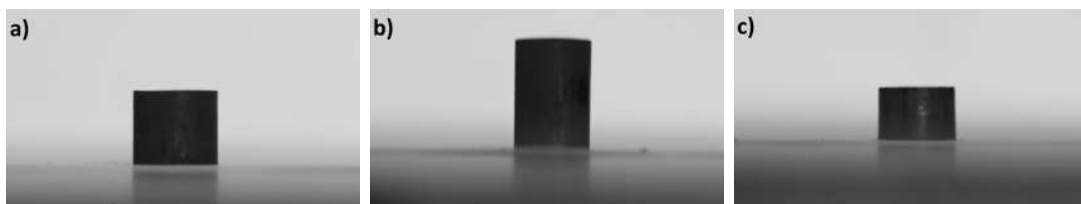


Figura 3.7: Imágenes de los comprimidos de magnetita.

3.1.4. Preparación antes del experimento

Se utilizan las mismas muestras de minerales para cada experimento que se utilizó. Se escoge la superficie que se vaya analizar, a esta superficie se le da una ligera pulida con la lija de 2000 para quitar impurezas que tenga de un experimento anterior, se pesa 25 mg de azufre sólido para formar una gota de azufre líquido, la muestra de azufre tiene que estar lo más comprimido posible para evitar posibles pérdidas de azufre al colocarlo en la cámara.

La muestra de azufre sólido es colocada sobre la superficie plana, posteriormente se en la cámara de tal forma que quede en una posición horizontal y en el centro de la cámara de calentamiento. Este proceso se realiza para los dos tipos de arreglos que se utilizaron.

3.2. Arreglos experimentales

Se montaron dos arreglos experimentales, en el primero no se tiene controlada la atmósfera y la temperatura se controla desde la temperatura ambiente hasta los 220 °C. En el segundo arreglo se cuenta con una atmósfera controlada de nitrógeno y se alcanza una temperatura de hasta 500 °C. En seguida se describe los detalles del montaje experimental y los componentes de cada arreglo.

3.2.1. Control térmico por baño térmico

En la Fig. 3.8 se muestra el arreglo experimental con cada uno de sus componentes:

1. Baño térmico Lauda ProlineP5, que es operado con aceite mineral.
2. Cámara de calentamiento fabricada con un tubo de cobre de 1/4" en forma de espiral, con 4 cm de diámetro interno y 20 cm de largo, fue enrollado sin dejar espacio entre cada giro.
3. Aislamiento térmico con fibra de vidrio y papel aluminio.
4. Termopar tipo K adaptados a un voltímetro para la medición de la temperatura de la gota de azufre líquido y del interior de la cámara.
5. Cámara óptica de alta resolución con la adaptación de una lente macro.
6. Sistema de iluminación.



Figura 3.8: Arreglo experimental y sus componentes, para medidas de ángulo de contacto controlando la temperatura con un baño térmico.

Mecanismo

Una vez que se preparo la superficie junto con el azufre, la muestra es introducida en la cámara de calentamiento, la cual debe estar completamente sellada para evitar la pérdida de calor. Se eleva la temperatura de la cámara hasta los 120 °C, a esta temperatura, se toma la primera fotografía, posteriormente se aumenta la temperatura cada 20 minutos en intervalos de 5 grados, en cada uno de estos incrementos se toma una foto de la gota. Para determinar el ángulo de contacto se hace mediante el análisis de las imágenes obtenidas durante el experimento. Este análisis se explicará con mayor detalle más adelante.

3.2.2. Control térmico con resistencia cerámica

En la Fig. 3.9 se muestra el arreglo experimental con cada uno de sus elementos:

1. Control de temperatura.
2. Cables de alimentación de la temperatura.
3. Termopar tipo K instalado entre la resistencia y el tubo de cuarzo para la medición de la temperatura.
4. Flujómetro.
5. Resistencia cilíndrica, que cubre el centro del tubo de cuarzo.
6. Tubo de cuarzo aislado por los dos lados.
7. Ladrillos refractarios para el control de la temperatura en la resistencia.
8. Cámara óptica de alta resolución con la adaptación de una lente macro.

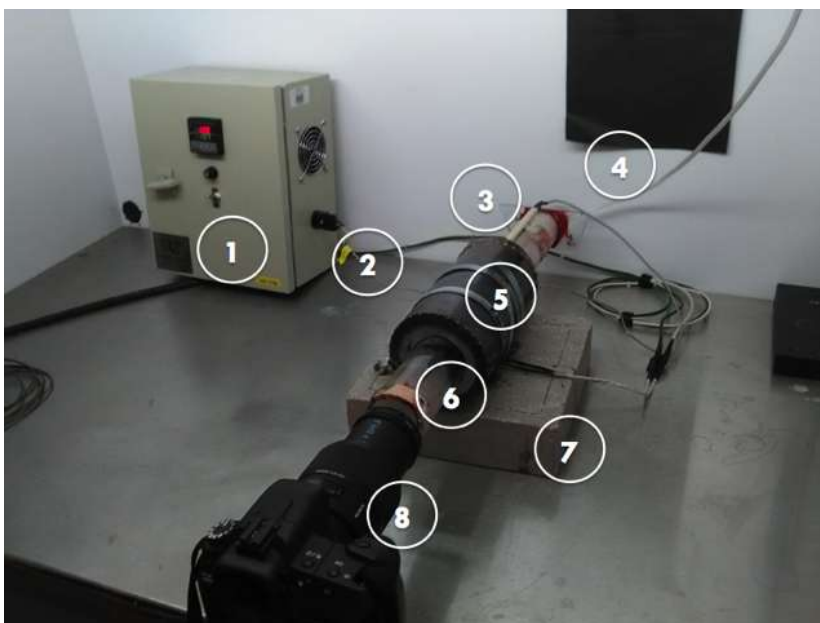


Figura 3.9: Arreglo experimental y sus componentes, para medidas de ángulo de contacto utilizando un tubo de cuarzo como cámara térmica.

Mecanismo

Utilizando la misma preparación de la muestra descrito anteriormente, la muestra junto con el azufre sólido es introducida al tubo de cuarzo, el cual está completamente sellado y es alimentado por nitrógeno para generar una atmósfera inerte. Se eleva la temperatura de la cámara de 120 a 220 °C, en intervalos de 10 grados. Inyectándole nitrógeno por 5 segundos cada 10 minutos. Finalmente se determina el ángulo de contacto con el análisis de imágenes. En este arreglo, se hicieron dos experimentos diferentes que se explican a continuación en que consiste cada uno.

Experimento 1. La primera modificación fue cambiar la masa inicial del azufre, siendo ahora 4 veces más, en comparación de los experimentos anteriores, se espera que la gota de azufre líquido tarde más tiempo en vaporizarse, incluso si aumentamos la temperatura por encima de los 200 °C.

Experimento 2. Se modificó el punto de inicio de la temperatura, el arreglo se selló y se calentó la resistencia hasta 160 °C, al alcanzar la temperatura deseada, se colocó la muestra lo más rápido posible, para evitar la mayor pérdida de calor.

3.3. Cálculo del ángulo de contacto

Para el cálculo del ángulo de contacto fue necesario analizar cada una de las fotos obtenidas a lo largo del experimento. Este procedimiento de cálculo se utiliza para los dos arreglos experimentales descritos anteriormente.

Las imágenes fueron tomadas con una cámara óptica de alta resolución adaptada con una lente macro que permitió obtener una mejor definición de la gota y a una distancia más cercana. Para el análisis se utilizó el software de Geogebra, el método utilizado es el de la gota sésil.

En la Fig. 3.10 se muestran los pasos realizados para obtener el ángulo de contacto que se describen a continuación:

1. Se traza la horizontal donde se divide la superficie con la gota de azufre (línea azul marino).
2. Se busca el punto medio de la horizontal y se traza una perpendicular en ella, para tener en cuenta la mitad de la gota (línea azul cyan).
3. Colocando tres puntos sobre la gota del lado derecho se traza la circunferencia de tal forma que coincida la mayor parte de la gota. Se realiza lo mismo para el lado contrario (circunferencia amarilla).
4. Se traza la intersección de la circunferencia con la horizontal dando en el punto

donde empieza la gota.

5. En la intersección se traza la tangente de la circunferencia (recta verde).
6. Finalmente se calcula el ángulo que hay entre la horizontal (línea azul) y la tangente de la circunferencia (recta verde), dándonos el ángulo de contacto izquierdo y derecho de la gota de azufre sobre la superficie colocada (ángulo rojo).

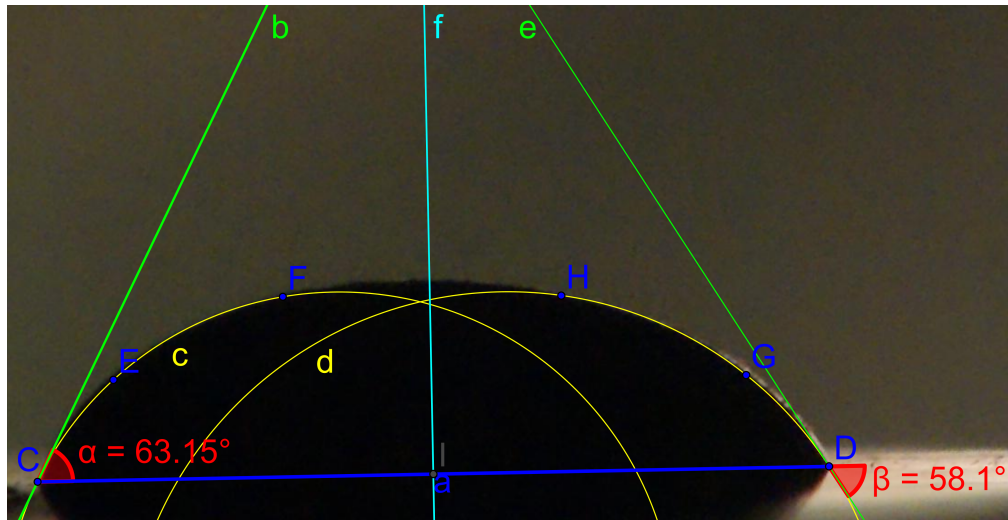


Figura 3.10: Cálculo del ángulo de contacto con el software Geogebra.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos. Primero se presentan los resultados del ángulo de contacto en los cristales de pirita, magnetita natural y los comprimidos de polvos de magnetita sintética, y el análisis de los dos arreglos de control de temperatura empleados. Finalmente, se presentan los resultados de la síntesis de magnetita, la cual se caracterizó por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

4.1. Ángulo de contacto

La presentación de los resultados se hará primero por el arreglo experimental con control de temperatura por baño térmico y separando los resultados para pirita y magnetita. Posteriormente se presentaran los resultados con el control de temperatura con la resistencia cerámica.

4.1.1. Control térmico por baño térmico

Pirita

En la Fig. 4.1 se muestra imágenes a diferentes temperaturas de la disminución del ángulo del azufre líquido esparcido sobre la superficie de la muestra de pirita. En la Fig. 4.1.a se observa el azufre a temperatura ambiente. En las figuras 4.1.b a la 4.1.e se muestra como la gota se expande gradualmente sobre la superficie a medida que aumenta la temperatura. Finalmente en la Fig. 4.1.f, la muestra se encuentra a una temperatura de 210 °C, la gota de azufre comienza a vaporizarse, al subir la temperatura 5° más, la gota se vaporiza totalmente.

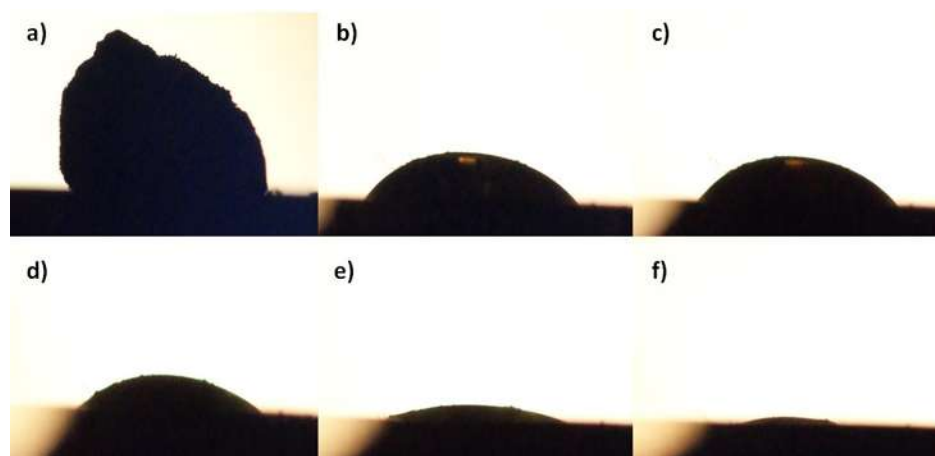


Figura 4.1: a) Azufre sólido a temperatura ambiente, b) Gota de azufre a 130 °C, c) 150 °C, d) 190 °C, e) 200 °C, f) 210 °C sobre una superficie de pirita natural.

En la Fig. 4.2 se muestra la dependencia que hay del ángulo de contacto vs la temperatura de dos experimentos hechos con la misma muestra natural de pirita. Se observa que el ángulo inicial está entre 40 y 50 grados, va disminuyendo ligeramente a medida que aumenta la temperatura hasta llegar a los 180 °C. A esta temperatura se observa el comienzo de una caída pronunciada del ángulo de contacto, que se extiende hasta los 200 °C. Al llegar a los 205 °C en la mayoría de los experimentos la gota de

azufre empieza a vaporizarse por completo y se empiezan a tener dificultades para tener medidas confiables para temperaturas mayores. La última temperatura que se obtuvo de este experimento fue a los 210 °C obteniendo un ángulo de contacto de 15°.

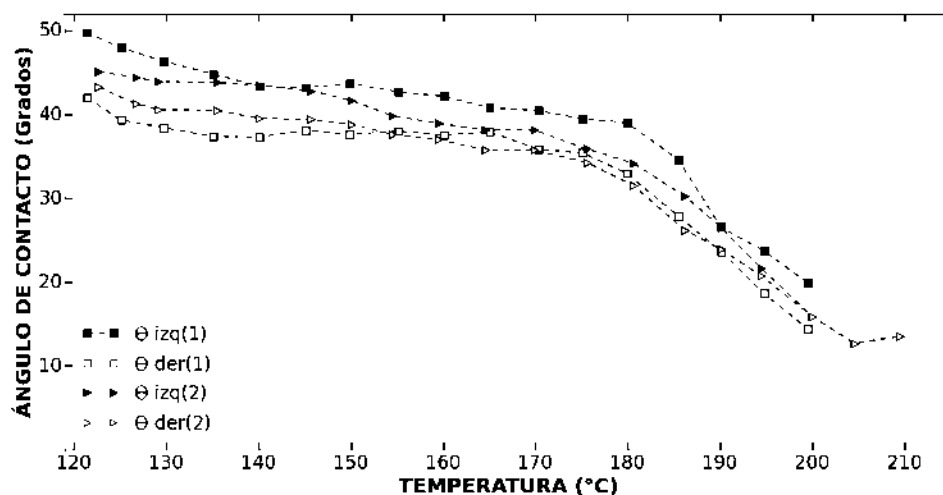


Figura 4.2: Disminución del ángulo de contacto de azufre líquido a medida que aumenta la temperatura de 120 a 210 °C sobre superficie de pirita con dos experimentos distintos.

Se observa en las imágenes de la Fig. 4.1 que estamos teniendo una pérdida de masa por el efecto de la vaporización del azufre líquido. En la Fig. 4.3 se presenta la gráfica que relaciona el volumen de la gota vs la temperatura, se observa que efectivamente estamos teniendo una pérdida de masa en nuestro azufre líquido al aumentar la temperatura provocando que no podamos llevar la gota a temperaturas mayores.

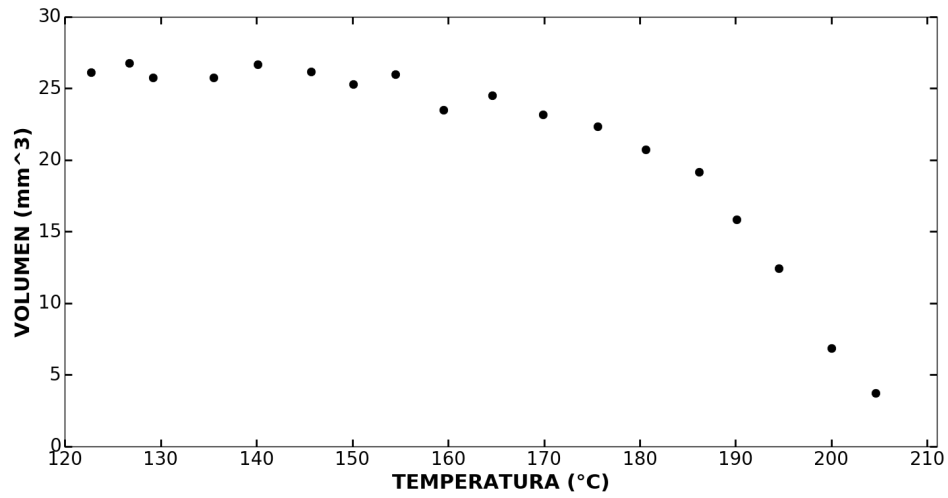


Figura 4.3: Gráfica del volumen del azufre líquido vs la temperatura en una superficie de pirita natural.

Ajuste Matemático. Sacando un promedio de los datos obtenidos por el experimento y con ayuda del software SigmaPlot se obtiene la función que describe el comportamiento del ángulo de contacto izquierdo, en un rango de temperatura de 120 a 220 °C, para una superficie de pirita:

$$\theta_{izq}(t) = -7.2526 \times 10^{-5}t^3 + 0.0302t^2 - 4.3274t + 256.1891, \quad (12)$$

y para el ángulo derecho se tiene la siguiente función:

$$\theta_{der}(t) = -4.1064 \times 10^{-5}t^3 + 0.0149t^2 - 1.8401t + 117.4604. \quad (13)$$

Graficando las funciones 12 y 13, se obtiene la gráfica que se muestra en la Fig. 4.4. El ajuste relacionado a los ángulos del lado izquierdo esta representado por el la línea continua (—) y el ajuste de los ángulos del lado derecho por la línea punteada (- -), con un R_{izq}^2 de 0.99 y R_{der}^2 de 0.97.

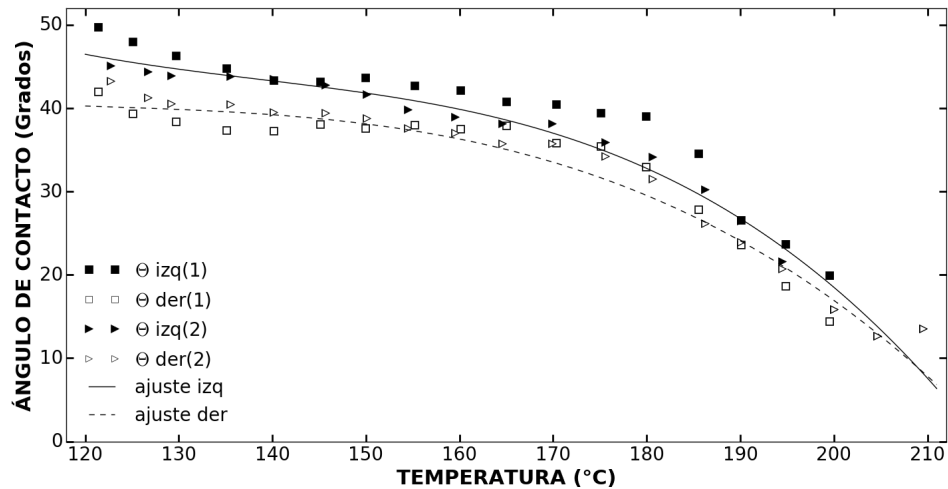


Figura 4.4: Ajuste matemático del ángulo izquierdo y derecho en una superficie de pirita natural.

Magnetita

En la Fig. 4.5 se muestran imágenes a diferentes temperaturas de la gota de azufre sobre una superficie mineral de magnetita. En la Fig. 4.5.a se muestra el azufre a temperatura ambiente. En las figuras de la 4.5.b a la 4.5.e se muestra como la gota se expande gradualmente sobre la superficie a medida que aumenta la temperatura. En la Fig. 4.5.f se muestra la gota a una temperatura de 215 °C, antes de que la gota se vaporice. En la gota de azufre se funde a los 120 °C y fue llevada hasta los 215 °C, donde se empieza a vaporizar.

En la Fig. 4.6 se muestra la dependencia que hay entre el ángulo de contacto vs la temperatura en una superficie de magnetita. Se observa que el ángulo de contacto inicial está alrededor de los 60 y 70 grados, va disminuyendo lentamente al incrementar la temperatura, hasta llegar a los 180 °C. A los 180 °C hay una caída pronunciada del ángulo de contacto hasta llegar a los de 215 °C, antes de que se evapore completamente la gota de azufre. El ángulo final que se llega a medir a esta temperatura oscila entre los 15 y 25 grados. El comportamiento cualitativo es similar al de la pirita.

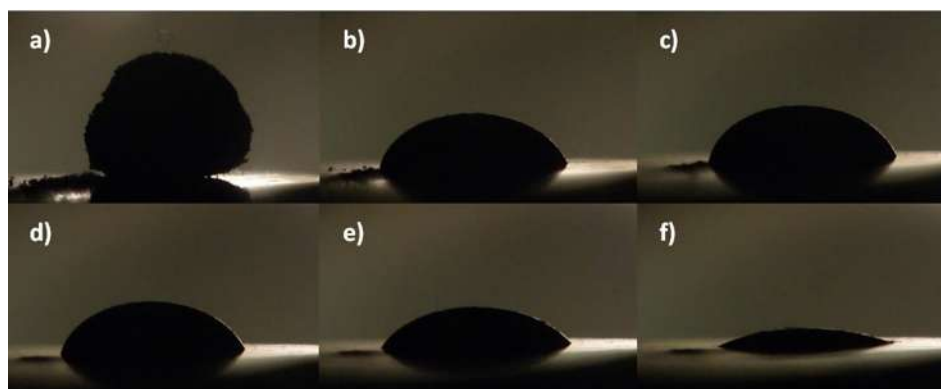


Figura 4.5: a) Azufre sólido a temperatura ambiente, b) gota de azufre a 120 °C, c) 140 °C, d) 180 °C, e) 200 °C, f) 215 °C sobre una superficie de magnetita.

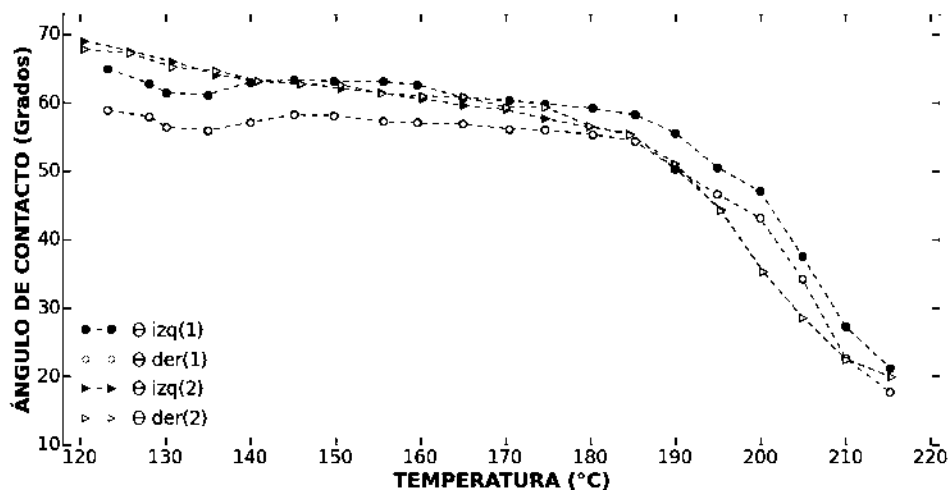


Figura 4.6: Disminución del ángulo de contacto de azufre líquido a medida que aumenta la temperatura de 120 a 215 °C, sobre superficie de magnetita natural con dos experimentos distintos.

En la Fig. 4.7 se muestra la gráfica del volumen de la gota de azufre vs la temperatura, donde se observa que al igual que para el caso de la superficie de pirita en la superficie de magnetita la gota de azufre líquido se evapora provocando que no nos permita medir el ángulo de contacto a temperaturas mayores de 215 °C.

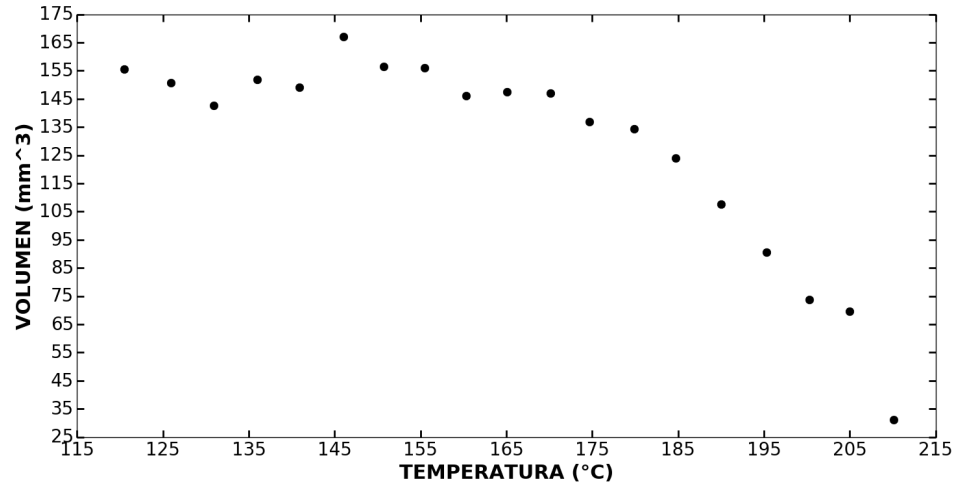


Figura 4.7: Gráfica donde se observa la dependencia del volumen del azufre líquido vs la temperatura en una superficie de magnetita natural.

Ajuste Matemático Sacando un promedio de todos los datos obtenidos durante el experimento, se obtuvo la función que describe el comportamiento del ángulo izquierdo, en un rango de temperatura de 120 a 220 °C, en una superficie de magnetita:

$$\theta_{izq}(t) = -2 \times 10^{-4}t^3 + 6.98 \times 10^{-2}t^2 - 10.5240t + 592.7661, \quad (14)$$

y para el ángulo derecho se tiene la siguiente función:

$$\theta_{der}(t) = -2 \times 10^{-4}t^3 + 6.93 \times 10^{-2}t^2 - 10.3703t + 577.8573. \quad (15)$$

Graficando las funciones 14 y 15, da como resultado la gráfica que se muestra en la Fig. 4.8. El ajuste relacionado a los ángulos del lado izquierdo esta representado por el la línea continua (—) y el ajuste de los ángulos del lado derecho por la línea punteada (- - -), con un R_{izq}^2 de 0.99 y R_{der}^2 de 0.99.

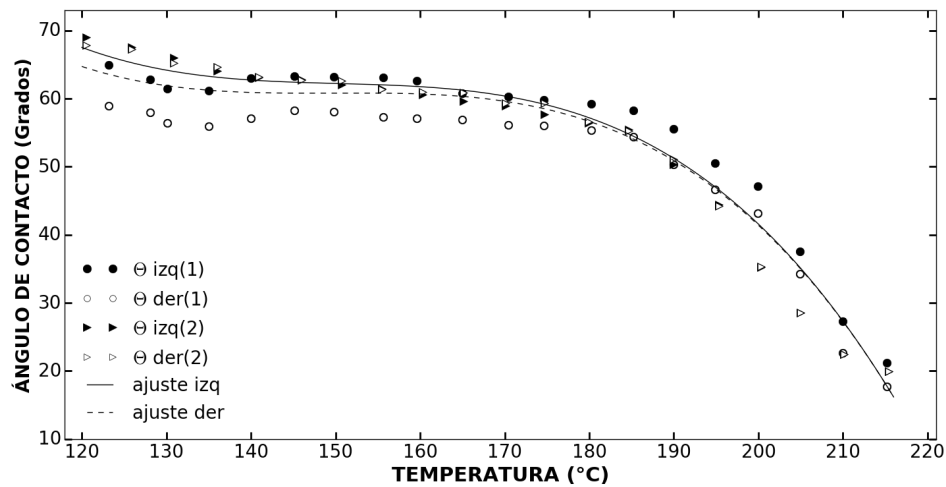


Figura 4.8: Ajuste matemático del ángulo izquierdo y derecho en una superficie de magnetita.

4.1.2. Control térmico con resistencia cerámica

Recordando las diferencias que tiene este arreglo experimental, con respecto al otro. Éste arreglo cuenta con una atmósfera de nitrógeno, que es inyectado cada 5 minutos, y la cámara es un tubo de cuarzo. Uno de los objetivos de cambiar el arreglo experimental es para alcanzar mayor temperatura en la muestra, ya que el arreglo del baño térmico sólo tiene la capacidad de llegar a las 220 °C. En el arreglo 2 se puede llegar a la temperatura de 350 °C, y el sistema esta completamente aislado, permitiendo que no haya corrientes de aire del exterior del sistema. Otras de las razones por las cuales fue necesario realizar las medidas de ángulo de contacto en una atmósfera inerte, fue para estudiar los posibles efectos de contaminación de SO₂ (dióxido de azufre) en los experimentos realizados bajo la presencia del oxígeno. Cabe la posibilidad de que a estas temperaturas el azufre en la superficie de la gota reaccione con el oxígeno de la atmósfera formando SO₂. La adsorción de esta impureza puede modificar la tensión superficial del azufre líquido cambiando así los ángulos de contacto.

Pirita

Con nuestro nuevo sistema se observa que el punto de fusión del azufre empieza a los 112 °C, del cual se realizan las primeras mediciones de ángulo. La última gota que se observó antes de vaporizarse fue alrededor de los 198 °C, en la Fig. 4.9 se muestran imágenes del azufre líquido a diferentes temperaturas. En la Fig. 4.9.a se observa el azufre en estado sólido y antes de empezar a variar la temperatura, hasta que cambia de estado (Fig. 4.9.b) a una temperatura de 120 °C. En la Fig. 4.9.f se aprecia la última gota que se captó antes de que se evaporara la gota.

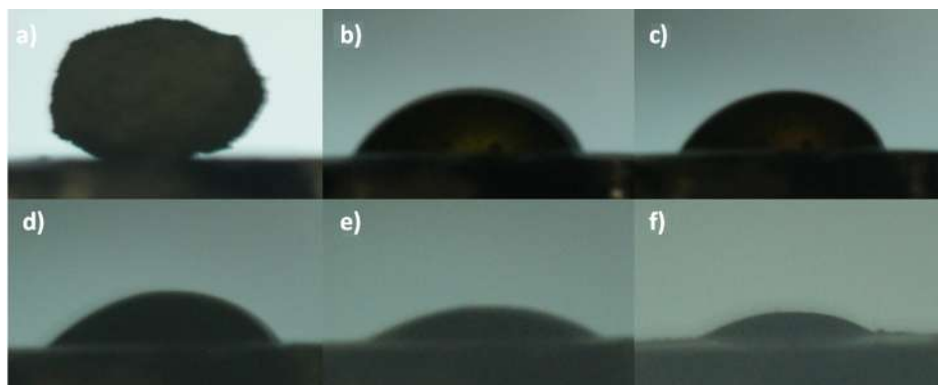


Figura 4.9: a) Azufre sólido a temperatura ambiente, b) gota de azufre a 120 °C, c) 140 °C, d) 180 °C, e) 190 °C, f) 200 °C sobre una superficie de pirita natural.

En la Fig. 4.10 se muestra la relación que hay entre el ángulo de contacto y la temperatura, observando que la gota de azufre muestra el punto de fusión a los 112 °C. El ángulo fue disminuyendo muy poco al ir aumentando la temperatura hasta llegar a los 160 °C, mostrando una caída pronunciada, hasta llegar a los 200 °C.

En la Fig. 4.11 se muestra la comparación de los dos arreglos experimentales utilizados. Para el arreglo del control térmico con baño térmico corresponden los ángulos que están marcados con el número 1 y 2. Los ángulos para el arreglo con un control con resistencia cerámica, están indicados con la leyenda de arreglo 2. Se observa que el

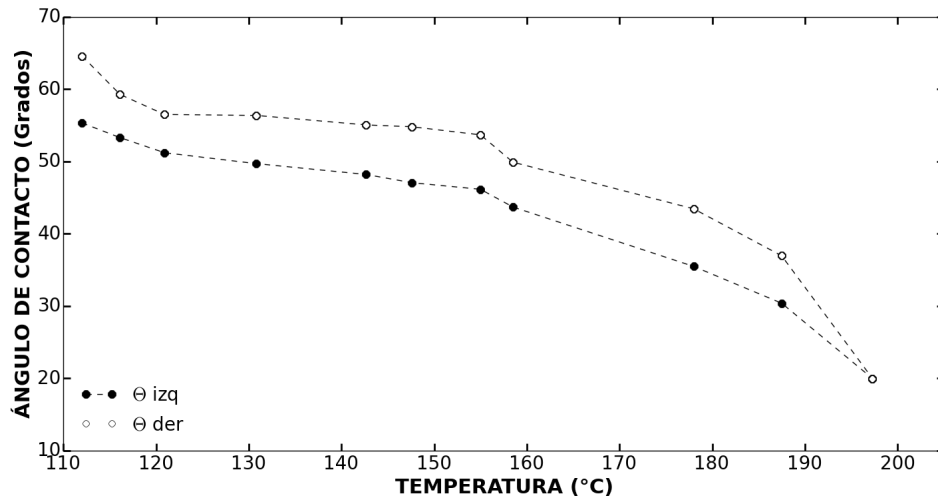


Figura 4.10: Disminución del ángulo de contacto de azufre líquido a medida que aumenta la temperatura de 110 a 200 °C, sobre superficie de pirita, utilizando un tubo de cuarzo como cámara térmica.

ángulo de contacto para el arreglo 2 empezó 10 grados antes que en el comparación del otro arreglo. También se observa que el último ángulo calculado fue 10 grados menos que el otro arreglo y los ángulos del arreglo 2 son mayores. El punto de fusión baja en el arreglo 2, ya que la temperatura es más estable en comparación al arreglo 1. Se observa que tienen el mismo comportamiento los dos arreglos experimentales. Ambos arreglos presentan la misma caída y la gota de azufre se vaporariza a los 200 °C en el arreglo 2.

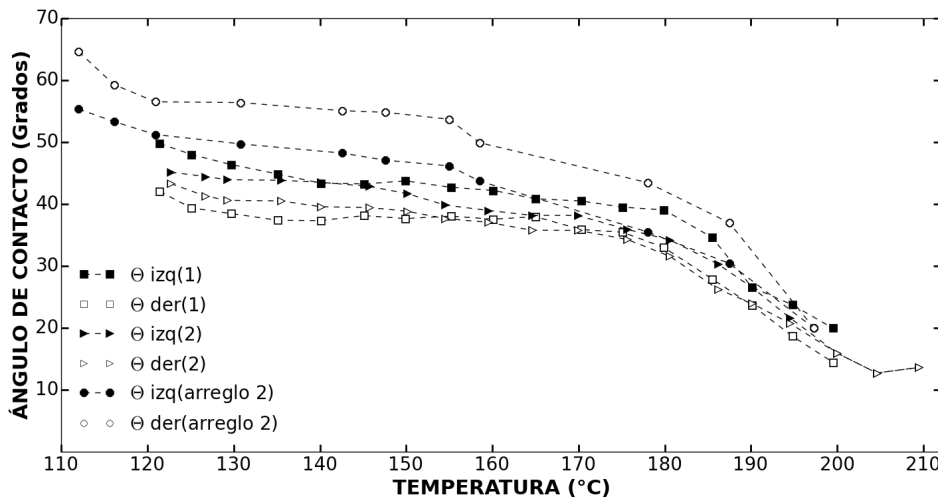


Figura 4.11: Comparación del ángulo de contacto de los dos arreglos utilizados(1 y 2 se trata del arreglo 1) con una superficie de pirita natural.

El cambio del arreglo experimental era para observar el comportamiento de la gota de azufre a una temperatura mayor de los 180 °C, pero como se observa, el objetivo no se alcanzó, ya que la gota se vaporiza a la misma temperatura, a pesar que el arreglo 2 esta con una atmósfera inerte de nitrógeno. Esto es debido a que cuando la gota de azufre alcanza esta temperatura empieza a tener un cambio de fase, provocando que éste se pegue en las paredes del tubo convirtiéndose en azufre sólido de nuevo, esto no permite que el gas se incorpore de nuevo a la gota. La causa de este fenómeno (que el azufre se pegue en las paredes) es por la diferencia de temperatura que existe entre el interior y el exterior de nuestro arreglo.

Magnetita

En esta sección se muestran los resultados obtenidos, teniendo como sustrato una muestra de magnetita natural, en la cual se ajustaron algunos elementos al arreglo experimental.

Experimento 1: Se observó que cambió de estado a los 110 °C, la gota de azufre fue disminuyendo, al tener mayor masa, el azufre empezó a vaporizarse ocasionando que en las paredes del tubo se depositara el azufre en estado sólido empañando y no permitiendo tomar fotografías, la gota se vaporizó a la misma temperatura que los experimentos anteriores.

Experimento 2: Colocada la muestra, se esperó a que la gota de azufre cambiara de fase líquida para poder observar el comportamiento, se le inyectó nitrógeno como anteriormente se estuvo realizando, y la temperatura se fue elevando cada 10 grados, al llegar a los 200 °C, se observó que la gota de azufre se evaporó hasta que desapareció

completamente.

A pesar de los esfuerzos que se realizaron y las variantes que se plantearon para alcanzar a ver el comportamiento del ángulo de contacto con el azufre líquido no fue posible por la naturaleza que contiene el azufre a altas temperaturas y por las características de los arreglos experimentales.

4.1.3. Discusión

Los resultados obtenidos muestran que el ángulo de contacto varía con la temperatura como lo hace la tensión superficial, comparando los datos obtenidos por Fanelli (1950) y Ono y Matsushima (1957), se observa que en el rango de temperatura de 160 a 190 °C el azufre muestra un punto de inflexión, donde la tensión superficial decae con mayor lentitud, este fenómeno se muestra en la Fig. 4.12.

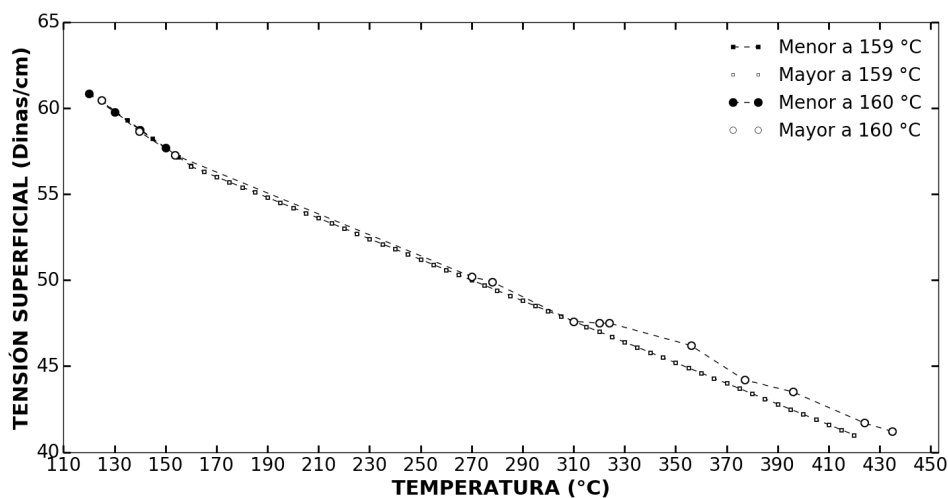


Figura 4.12: Tensión superficial del azufre líquido vs temperatura, datos tomados de la tabla I y II de Fanelli (1950) marcados con círculos y gráfica obtenida a partir de las ecuaciones reportadas por Ono y Matsushima (1957) representada por cuadrados.

De acuerdo a los resultados se observó que a partir de este punto se presenta una disminución drástica en el ángulo de contacto para ambas superficies estudiadas.

Mostrándose así que existe una correlación entre la temperatura, la tensión superficial, el ángulo de contacto y la viscosidad. Esto se debe a la formación de la estructura de las moléculas de azufre polimerizado.

4.2. Síntesis de magnetita

Como se observa en las figuras 4.2, 4.4, 4.6 y 4.8 las medidas de los ángulos izquierdos y derechos no son exactamente iguales, esto se debe al efecto de las impurezas que naturalmente ocurre sobre las muestras de pirita y magnetita naturales que se usaron en los experimentos. Idealmente las medidas de ángulo de contacto deben realizarse sobre superficies sin impurezas. Como un intento de obtener una superficie muy pura se procedió a sintetizar químicamente muestras de magnetita en el laboratorio. Esta magnetita generalmente se produce en forma de polvos, que fueron filtrados y comprimidos para hacer una pastilla de magnetita pura. A continuación se presenta algunas de las características de magnetita sintética.

4.2.1. Difracción de rayos X

En la Fig. 4.13 se presenta el resultado del análisis realizado mediante difracción de rayos X, haciendo el barrido de 0 a 100 °, el cual es comparado con el parámetro de difracción de la magnetita consultado en la base de datos del equipo. Los parámetros obtenidos a partir del difractograma corresponden a los patrones de la magnetita (●) (PDF #19-0629). Se observa que nuestra muestra presenta otro compuesto, comparando con la base de datos se concluye que es sulfato sódico (Na_2SO_4) (▲) (PDF #37-1465), esta especie se formó debido a los reactivos utilizados. Se estima que el disulfato

encontrado en la muestra corresponde en un 17% aproximadamente y de magnetita un 83%. El software que se utilizó en el análisis de los datos fue el Jade.

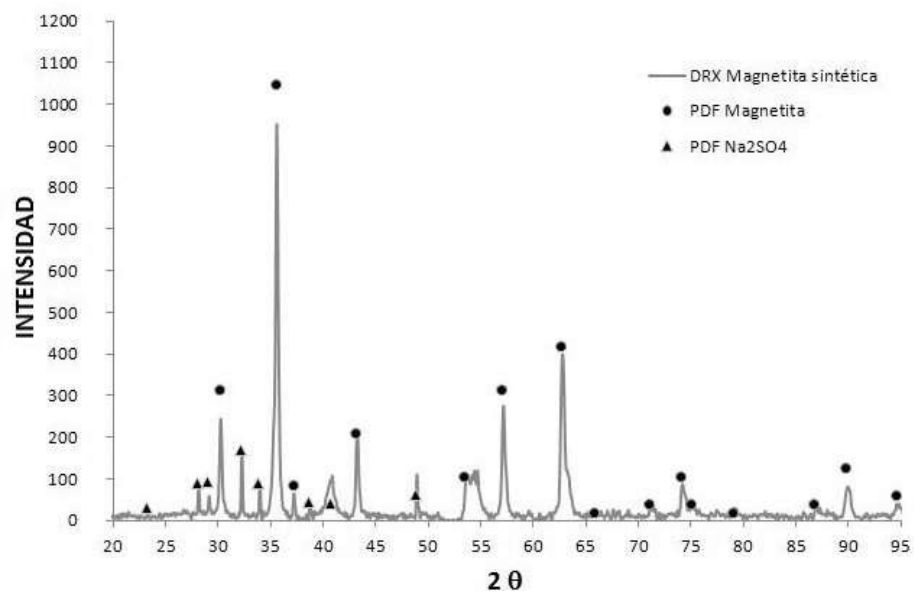


Figura 4.13: Difracción de Rayos X de la magnetita sintética.

4.2.2. Microscopia Electrónica de Barrido

En la Fig. 4.14 se muestra una imagen de la magnetita sintética y su análisis químico. En esencia el análisis químico por EDS corresponde a la estequiometría de la magnetita. En algunas zonas, en la Fig. 4.14.a se observa NaSO_4 en forma residual que fue detectado en los rayos X. Es fácil evitar la presencia de este residuo sólido mediante un lavado minucioso con agua desionizada.

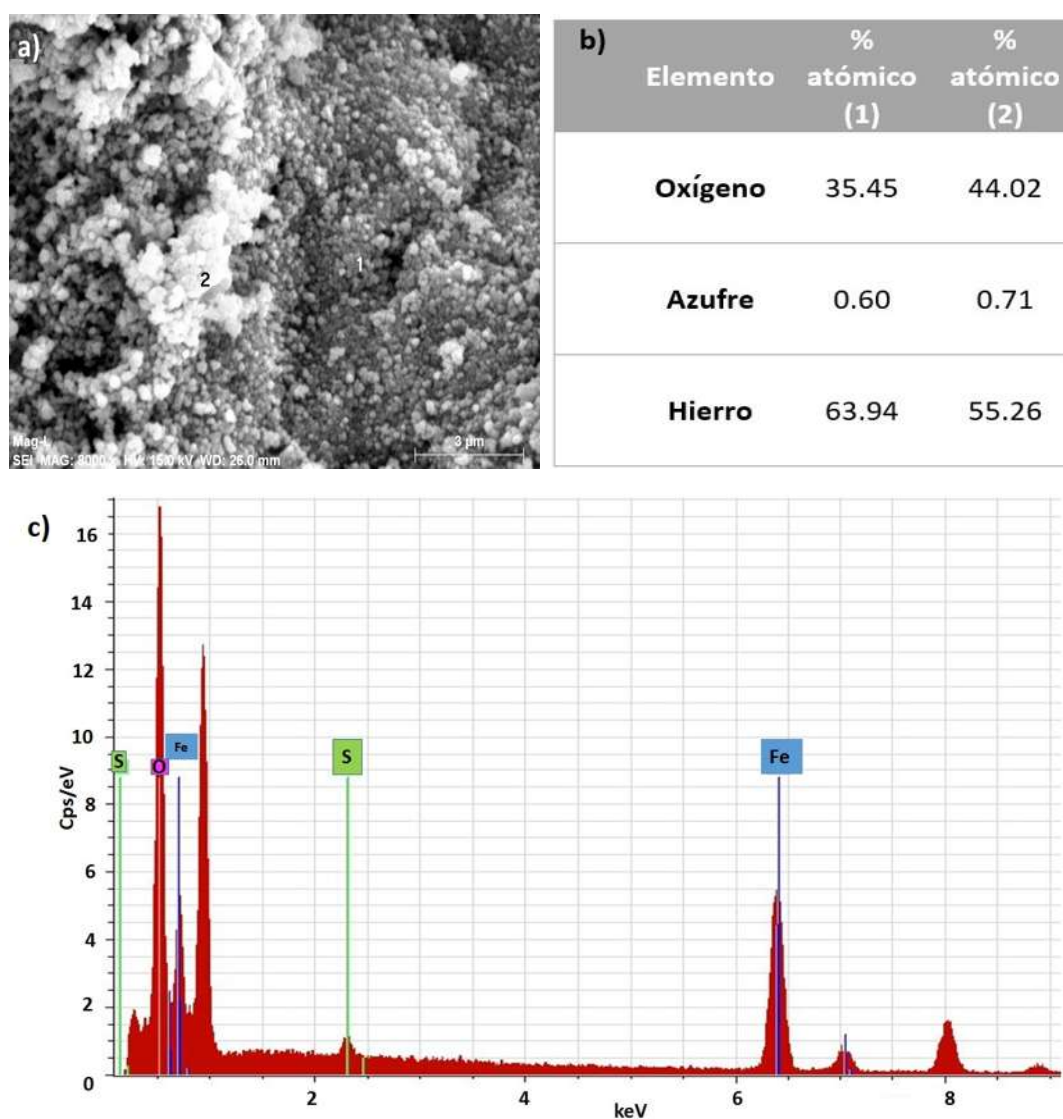


Figura 4.14: a) MEB de magnetita sintética lavada, b) Análisis químico de los elementos encontrados en las partículas 1 y 2, c) Espectro EDS de la zona 1.

En la Fig. 4.15 se presenta el histograma de distribución de tamaño de partículas que se obtuvo de las micrografías obtenidas del MEB. En total se analizaron 202 partículas en una escala de nm, teniendo un promedio total de 371.862 nm, una desviación estándar de 126.47 nm, con el 75 % de las partículas tienen un tamaño que cae en un rango aproximado de 0 a 522.5 nm.

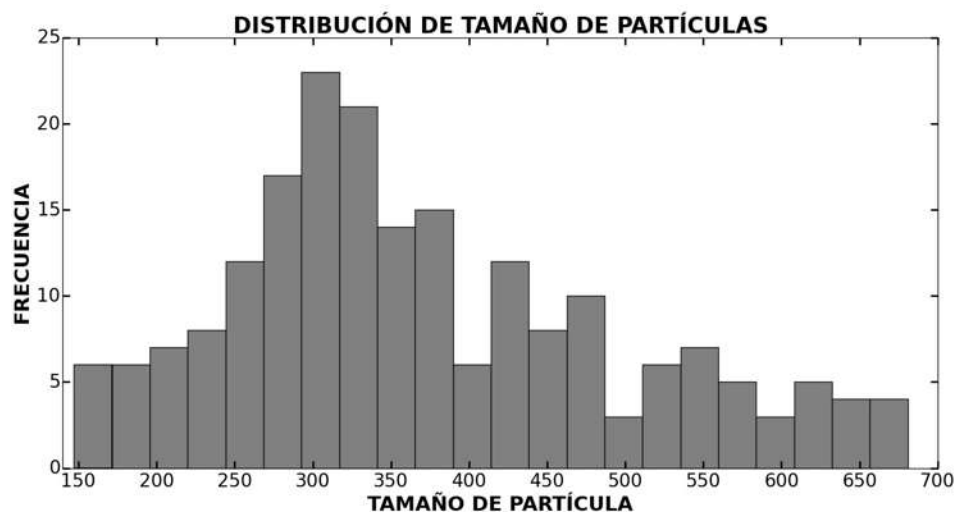


Figura 4.15: Histograma de la distribución de tamaños de las partículas de Fe_3O_4

4.3. Comprimidos

Los comprimidos analizados (Fig. 3.7), al intentar de medir curvas bien definidas del ángulo de contacto, se observó que al colocar el comprimido en cualquiera de los dos arreglos descritos en la sección 3.1.3 el azufre colocado en su superficie era absorbido a partir de 120 °C, temperatura en la que el azufre empieza a fundirse. Los poros presentes en el comprimido comienzan a llenarse de azufre líquido y la gota es absorbida en su totalidad como se muestra en las figuras 4.16.a y 4.16.b.

En la Fig. 4.16.a es una imagen del comprimido y la gota absorbida a temperatura

ambiente y la Fig. 4.16.b es un corte trasversal del mismo comprimido en el que se pulió la superficie para observar en su interior.

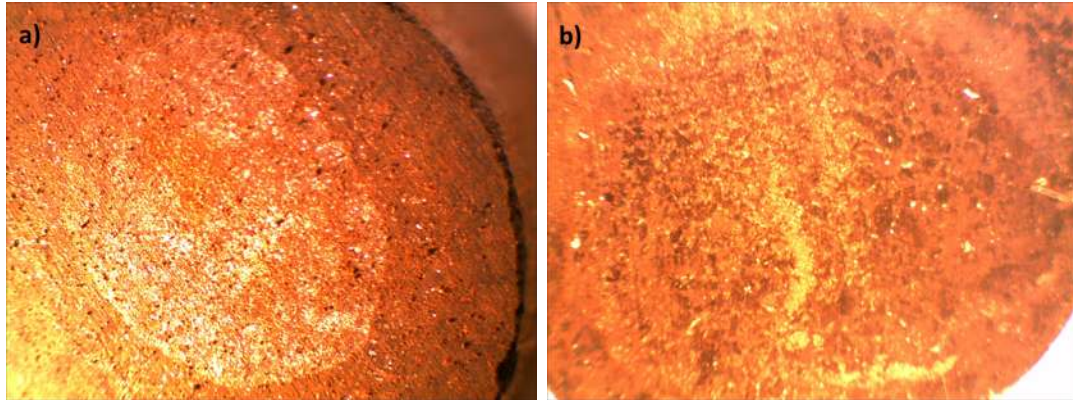


Figura 4.16: a) Comprimido sin devastar la superficie, b) superficie devastada del comprimido, después de colocar la gota de azufre

El azufre líquido se introduce a los poros porque la superficie de la magnetita es “hidrofílica” al azufre. Debido a este fenómeno de absorción del azufre líquido, en el que los comprimidos de los polvos de magnetita actúan como una esponja, no fue posible obtener curvas del ángulo de contacto vs temperatura para magnetita pura como se deseaba.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

En esta tesis se llevo acabo un estudio de mojabilidad, los resultados que se obtuvieron son los siguientes:

- El azufre líquido es “hidrofílico” tanto a la magnetita y a la pirita, ya que los ángulos de contacto son menores a 90° .
- Las medidas de los ángulos izquierdos y derechos presentan variaciones por las impurezas.
- Hay una transición en la mojabilidad de ambas superficies que comienza alrededor de los 180°C , los ángulos de contacto empiezan a disminuir abruptamente. Esta transición coincide con la temperatura a la cual las moléculas de azufre transitan de anillos cerrados a átomos de azufre a cadenas abiertas de azufre polimérico.
- Con los arreglos experimentales utilizados en esta tesis la temperatura mayor para obtener resultados fue a 220°C . A temperaturas mayores no se logró evitar la evaporación completa del azufre líquido.

- Se intentó medir el ángulo de contacto sobre magnetita pura realizando comprimidos de polvos de magnetita sintética, pero no se tuvo éxito porque el azufre líquido es absorbido en los poros del comprimido.

Bibliografía

- Aurich, K., Schwalbe, M., Clement, J. H., Weitschies, W., y Buske, N. (2007). Pol-
yaspartate coated magnetite nanoparticles for biomedical applications. *Journal of
Magnetism and Magnetic Materials*, **311**(1): 1–5.
- Bacon, R. F. y Fanelli, R. (1943). The viscosity of sulfur¹. *Journal of the American
Chemical Society*, **65**(4): 639–648.
- Berner, R. A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*,
268(1): 1–23.
- Bragg, W. L. (1914). The analysis of crystals by the x-ray spectrometer. *Proceedings
of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and
Physical Character*, **89**(613): 468–489.
- Bruce, I. J., Taylor, J., Todd, M., Davies, M. J., Borioni, E., Sangregorio, C., y Sen, T.
(2004). Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposi-
tes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **284**: 145–160.
- Castellan, G. W. y Basín, M. E. C. (1987). *Fundamentos de Fisicoquímica*, capítulo
Fenómenos Superficiales, página 433. Pearson educación, Segunda edición.
- Chiang, C.-L., Sung, C.-S., y Chen, C.-Y. (2006). Application of silica–magnetite na-
nocomposites to the isolation of ultrapure plasmid dna from bacterial cells. *Journal
of magnetism and magnetic materials*, **305**(2): 483–490.
- Cornell, R. M. y Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reac-
tions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.

- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M., y Grimes, R. (1999). *Advanced inorganic chemistry*, página 502. Wiley New York.
- Dai, Z., Meiser, F., y Möhwald, H. (2005). Nanoengineering of iron oxide and iron oxide/silica hollow spheres by sequential layering combined with a sol-gel process. *Journal of colloid and interface science*, **288**(1): 298–300.
- Dederle, Z. y Cristina, A. (2009). *Síntesis y caracterización de magnetitas puras y dopadas con cerio o titanio*. Tesis de doctorado, Facultad de Ingeniería.
- Duraes, L., Costa, B., Vasques, J., Campos, J., y Portugal, A. (2005). Phase investigation of as-prepared iron oxide/hydroxide produced by sol-gel synthesis. *Materials Letters*, **59**(7): pp. 859–863.
- Erbil, H. Y. (2006). *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, capítulo 9, páginas 308–337. Wiley Online Library.
- Fanelli, R. (1950). The surface tension of sulfur. *Journal of the American Chemical Society*, **72**(9): 4016–4018.
- Fernández, C., Moreiras, D., y Paniagua, A. (1984). La cristalografía de los disulfuros con la estructura tipo pirita. *Trabajos de geología*, **14**(14): 199–217.
- Fleet, M. E. y Mumin, A. H. (1997). Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from carlin trend gold deposits and laboratory synthesis. *American Mineralogist*, **82**(1-2): 182–193.
- Gao, J., Gu, H., y Xu, B. (2009). Multifunctional magnetic nanoparticles: design, synthesis, and biomedical applications. *Accounts of chemical research*, **42**(8): 1097–1107.
- García Cerda, L. A., Rodríguez Fernández, O. S., Betancourt Galindo, R., Saldívar Gue-

- rrero, R., y Torres Torres, M. A. (2003). Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita. *Superficies y vacío*, **16**(1): 28.
- Ge, J., Zhang, Q., Zhang, T., y Yin, Y. (2008). Core–satellite nanocomposite catalysts protected by a porous silica shell: controllable reactivity, high stability, and magnetic recyclability. *Angewandte Chemie*, **120**(46): 9056–9060.
- Giri, S., Samanta, S., Maji, S., Ganguli, S., y Bhaumik, A. (2005). Magnetic properties of $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle synthesized by a new hydrothermal method. *Magnetism and magnetic materials*, **285**(1-2): pp. 296–302.
- Goldhaber, M. y Kaplan, I. (1980). Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the gulf of california. *Marine Chemistry*, **9**(2): 95–143.
- Hao, R., Xing, R., Xu, Z., Hou, Y., Gao, S., y Sun, S. (2010). Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. *Advanced Materials*, **22**(25): 2729–2742.
- Hemingway, B. (1990). Thermodynamic properties for bunsenite, nio, magnetite, Fe_3O_4 , and hematite, Fe_2O_3 , with comments on selected oxygen buffer reactions. *American Mineralogist*, **75**(7-8): 781–790.
- Hernández Torrego, E. (2009). Museo de Mineralogía Universidad Autónoma de Madrid. Recuperado de <http://www.uam.es/cultura/museos/mineralogia/especifica/mineralesAZ/Pirita/pirita.html>.
- <http://sedici.unlp.edu.ar> (2016). Evaluación de propiedades fisicoquímicas de sustratos. Recuperado de: <http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2685/4.->

_Evaluaci %C3 %B3n_de_propiedades_fisicoqu %C3 %ADmicas_de_sustratos.pdf?sequ
ence=9.

Indira, T. y Lakshmi, P. (2010). Magnetic nanoparticles-a review. *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol*, **3**(3): 1035–1042.

Jiménez de Pablo, E. (2012). *Determinación experimental de tensión superficial del agua en cámara micro-reológica*. Tesis de doctorado, Universidad Carlos III de Madrid.

Kan, X., Zhao, Q., Shao, D., Geng, Z., Wang, Z., y Zhu, J.-J. (2010). Preparation and recognition properties of bovine hemoglobin magnetic molecularly imprinted polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*, **114**(11): 3999–4004.

Lara Rodríguez, P. Y., Mena Montoya, M., Carranza Bernal, S. Y., Garza Navarro, M. A., Hinojosa Rivera, M., y González González, V. (2003). Síntesis y caracterización de nanocompuestos magnéticos. *Ingenierías*, **8**(29): 47–53.

Li, J.-G. (1992). Wetting and interfacial bonding of metals with ionocovalent oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, **75**(11): 3118–3126.

Maron, S. y Prutton, C. (1999). *Fundamentos de fisicoquímica*. 4ª, páginas 813–834. Edición. México: Grupo Noriega Limusa.

Mascolo, M. C., Pei, Y., y Ring, T. A. (2013). Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials*, **6**(12): 5549–5567.

Mondal, P., Majumder, C., y Mohanty, B. (2006). Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, **137**(1): 464–479.

Morcillo, M. (1998). *Corrosión y Protección de Metales en las atmosferas de Iberoamé-*

- rica*, Vol. 1. Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica, Madrid, España. pp. 320-321.
- Nedkov, I., Slavov, L., Merodiiska, T., Lukanov, P., Tailhades, P., Gougeon, M., y Vandenberghe, R. (2008). Size effects in monodomain magnetite based ferrofluids. *Journal of Nanoparticle Research*, **10**(5): 877–880.
- Nilda, B. A. R. y Cardozo, G. (2004). *Gravimetría*. Cátedra de Química III.
- Ono, K. y Matsushima, T. (1957). The surface tension of liquid sulfur. *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy*, **9**: 309–318.
- Ostroumov, E. (1953). Different forms of combined sulfur in the sediments of the black sea. *Akademiya Nauk SSSR Instituta Okeanologii Trudy*, **7**: 70–90.
- Owusu, G. (1989). *Interfacial studies in the zinc pressure leach technology*. Tesis de maestría, University of British Columbia, Kumasi, Ghana. 20–50.
- Pariti, A., Desai, P., Maddirala, S., Ercal, N., Katti, K., Liang, X., y Nath, M. (2014). Superparamagnetic au-fe₃o₄ nanoparticles: one-pot synthesis, biofunctionalization and toxicity evaluation. *Materials Research Express*, **1**(3): 035023.
- Pittet, M. J., Swirski, F. K., Reynolds, F., Josephson, L., y Weissleder, R. (2006). Labeling of immune cells for in vivo imaging using magnetofluorescent nanoparticles. *NATURE PROTOCOLS-ELECTRONIC EDITION-*, **1**(1): 73.
- Pourbaix, M. (1974). Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. *National Association of Corrosion Engineers*.
- Pourbaix, M., Pourbaix, A., y Yang, X. (1981). Electricpower Research Institute. Informe Np-2177.

- Qi, H., Ye, J., Tao, N., Wen, M., y Chen, Q. (2009). Synthesis of octahedral magnetite microcrystals with high crystallinity and low coercive field. *Journal of Crystal Growth*, **311**(2): 394–398.
- Ramos, L. y Blas, G. (2003). *Estudio de la mojabilidad y ángulo de contacto en sistemas crudo sólido fluido*. Tesis de doctorado, Universidad Central de Venezuela.
- Rendón, J. L. y Valencia, A. (2000). Cinética de las transformaciones químicas y estructurales de las herrumbres expuestas en ambientes con cloruros y sulfatos. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **20**(1): 53–62.
- Rickard, D. T. (1975). Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *Am. J. Sci*, **275**(6): 636–652.
- Roberts, W., Walker, A., y Buchanan, A. S. (1969). The chemistry of pyrite formation in aqueous solution and its relation to the depositional environment. *Mineralium Deposita*, **4**(1): 18–29.
- Rodríguez García Cebadera, Á. (2010). *Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales*. Tesis de maestría, Universidad Carlos III de Madrid.
- Schimek, G. L., Wemple, M. W., y LeClaire, J. J. (2010). Processes for producing synthetic pyrite. US Patent 7,799,311.
- Scopus (2016). Synthesis of magnetite. Recuperado de <http://www.scopus.com>.
- Skipchenko, N. (1969). Iron-disulfide-monosulfide relationships in low temperature formation. *Geo-Khimiya*, **2**: 157–161.
- Steudel, R. (2003). *Elemental sulfur and sulfur-rich compounds I*, Vol. 1. Springer Science & Business Media.

- Sun, Y., Duan, L., Guo, Z., DuanMu, Y., Ma, M., Xu, L., Zhang, Y., y Gu, N. (2005). An improved way to prepare superparamagnetic magnetite-silica core-shell nanoparticles for possible biological application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **285**(1): 65–70.
- Tuller, W. N. *et al.* (1954). *The sulphur data book*. McGraw-Hill Book Co. Inc., N. York, London.
- Vanegas, M. E., Vázquez, V., Moscoso, D., y Cruzat, C. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas del tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, efecto del pH en la dispersión y estabilización en soluciones acuosas. *Maskana*, **5**(1).
- Wang, J., Neaton, J., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D., Waghmare, U., *et al.* (2003). Epitaxial bifeo₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, **299**(5613): 1719–1722.
- Wiberg, E., Wiberg, N., y Holleman, A. F. (2001). Inorganic chemistry. *Academic Press*, **13**: 14.
- Woo, K., Hong, J., Choi, S., Lee, H.-W., Ahn, J. P., Chul, S. K., y Lee, S. W. (2004). Easy and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *Chemistry Matter*, **16**(14): pp. 2814–2818.
- Xiong, Y., Li, Z., Li, X., Hu, B., y Xie, Y. (2004). Thermally Stable hematite hollow nanowires. *Inorganic Chemistry*, **43**(21): pp. 6540–6542.
- Yuan, Y. y Lee, T. R. (2013). Contact angle and wetting properties. En *Surface science techniques*, páginas 3–34. Springer.
- Zeng, H. y Sun, S. (2008). Syntheses, properties, and potential applications of multi-component magnetic nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, **18**(3): 391–400.

Zhang, L.-Y., Gu, H.-C., y Wang, X.-M. (2007). Magnetite ferrofluid with high specific absorption rate for application in hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **311**(1): 228–233.

Zhang, M., He, X., Chen, L., y Zhang, Y. (2011). Preparation and characterization of iminodiacetic acid-functionalized magnetic nanoparticles and its selective removal of bovine hemoglobin. *Nanotechnology*, **22**(6): 065705.