

Evaluación reológica y magnetoreológica de emulsiones magnéticas

Valentina Gómez Sanabria

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magíster en Ingeniería Química

Director

Arlex Chaves Guerrero

Ph.D. en Ingeniería Química

Codirectores

María Daniela Contreras Mateus

Ph.D. en Ingeniería Química

Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Ph.D. en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

En memoria de mi Ángel, mi tía Diana (1981-2025).

A Dios, no solo por darme las capacidades, sino por enseñarme a confiar en ellas cuando más lo necesitaba. Por recordarme, que seguir intentándolo también es un acto de fe.

A mis padres, Yaneth y Juan y a mi hermana Paola, porque su amor es mi raíz y mi impulso. Este logro está bordado con su ternura, su paciencia y sus incontables actos de amor. Todo lo que soy lleva el eco de ustedes.

A mi gatito Hipo, por acompañarme en mis noches de desvelos y por enseñarme que la paz también puede venir en forma de ronroneo.

A la música, mi memoria emocional, por saber decir lo que yo no podía, por acompañarme en cada pausa y por dar forma sonora a mis pensamientos.

A quienes caminaron a mi lado, incluso cuando yo dudaba del camino. Ustedes saben quiénes son. Gracias por creer en mí, por escuchar sin juicio, y por hacer que este proceso no fuera solo académico, sino profundamente humano.

Agradecimientos

A la Doctora María Daniela Contreras Mateus, mi mentora y referente, a quien admiro profundamente, por su guía constante, su confianza y por enseñarme, con el ejemplo, a dar siempre lo mejor de mí. También a mis profesores Arlex Chaves Guerrero y Ronald Alfonso Mercado, por compartir con generosidad su conocimiento y ofrecerme un respaldo constante y valioso. Más allá de su gran inteligencia y dominio en sus respectivas áreas, valoro profundamente su calidad humana y la sinergia que logramos construir. Trabajar con ustedes hizo de este proceso una experiencia enriquecedora y, sobre todo, compartida.

Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación – MINCIENCIAS (Contrato-ICETEX 2022-0717), por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto. De igual forma, a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, por el crédito condonable otorgado durante el desarrollo del presente trabajo.

Al programa Líderes Emergentes en las Américas (ELAP), respaldado por el Gobierno de Canadá, por concederme la beca para realizar mi pasantía de investigación. Asimismo, al Departamento de Ingeniería Química y de Petróleo de la Escuela de Ingeniería Schulich de la Universidad de Calgary, y al profesor Nashaat Nassar, por abrirme las puertas de su grupo de investigación.

A mi querido Grupo de Investigación en Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte (FIRST-UIS), y a cada una de las personas que forman parte de él. Mi casa desde el pregrado y el espacio donde todo se hizo realidad.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción general	17
Objetivos.....	20
Objetivo general.....	20
Objetivos específicos	20
1. Evaluación reológica y magneto-reológica de emulsiones magnéticas.....	21
1.1 Metodología	27
1.1.1 Materiales.....	27
1.1.2 Formulación de emulsiones magnéticas	28
1.1.3 Estabilidad y caracterización de emulsiones magnéticas.....	29
1.1.4 Caracterización reológica.....	30
1.1.5 Caracterización magnetoreológica.....	31
1.2 Resultados y discusión.....	32
1.2.1 Estabilidad y caracterización de emulsiones magnéticas.....	32
1.2.2 Caracterización reológica.....	45
1.2.3 Caracterización magnetoreológica.....	57
1.3 Conclusiones del capítulo	69
2. Evaluación del flujo de emulsiones magnéticas en presencia de un campo magnético estático/oscilatorio linealmente creciente.	72
2.1 Metodología	80
2.1.1 Materiales.....	80
2.1.2 Descripción del sistema de flujo.....	80

2.1.3	Evaluación de la estabilidad de la emulsión	82
2.1.4	Evaluación del flujo de la emulsión.....	82
2.1.4.1	Evaluación del flujo de la emulsión en ausencia de campo magnético.	82
2.1.4.2	Evaluación del flujo de la emulsión en presencia de campo magnético.....	82
2.2	Resultados y discusiones.....	83
2.2.1	Caracterización del campo magnético	83
2.2.2	Evaluación del flujo de la emulsión en ausencia de campo magnético	85
2.2.3	Evaluación del flujo de la emulsión en presencia de campo magnético.....	89
2.3	Conclusiones del capítulo	98
3.	Influencia del tamaño y la morfología de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe ₂ O ₄) sobre el comportamiento reológico y magnetoreológico de emulsiones magnéticas. 101	
3.1	Metodología	106
3.1.1	Materiales.....	106
3.1.2	Síntesis de nanopartículas de CoFe ₂ O ₄	106
3.1.3	Elaboración de emulsiones magnéticas con nanopartículas de CoFe ₂ O ₄	107
3.1.4	Caracterización de nanopartículas de CoFe ₂ O ₄	108
3.1.4.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	108
3.1.4.2	Análisis termogravimétrico (TGA).....	108
3.1.4.3	Dispersión de Luz dinámica.....	109
3.1.4.4	Microscopía electrónica de transmisión(TEM).	109
3.1.5	Estabilidad y caracterización de emulsiones magnéticas de CoFe ₂ O ₄	109
3.1.5.1	Estabilidad macroscópica y microscopia óptica.	109

3.1.5.2	Mediciones de tensión interfacial-IFT.....	110
3.1.6	Caracterización reológica y magnetoreológica de emulsiones magnéticas de CoFe_2O_4 110	
3.1.6.1	Caracterización reológica.....	110
3.1.6.2	Caracterización magnetoreológica.....	110
3.2	Resultados y discusiones.....	111
3.2.1	Caracterización de nanopartículas de CoFe_2O_4	111
3.2.2	Estabilidad y caracterización de emulsiones magnéticas de CoFe_2O_4	124
3.2.3	Caracterización reológica y magnetoreológica de emulsiones magnéticas de CoFe_2O_4 129	
3.3	Conclusiones del capítulo	136
	Conclusiones generales	138
	Referencias bibliográficas.....	140
	Apéndices.....	158

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1.. Parámetros estimados del modelo de ajuste (Es. 1) para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio $E5000 - Y H$	50
Tabla 2.. Parámetros estimados del modelo de ajuste (Ec.1) para emulsiones estabilizadas con Tergitol E5000 – Y T.	50
Tabla 3. Comparación del efecto magnetoviscoso para los sistemas $E5000 - y$, a partir del cambio relativo en la viscosidad evaluado a velocidad de deformación constante.	65

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Diagrama metodológico	27
Figura 2. Desestabilización macroscópica y microscópica observada en emulsiones estabilizadas con: (a) Hexadecilpiridinio y (b) Tergitol.....	33
Figura 3. Seguimiento semanal del creaming para las emulsiones estabilizadas con: (a) Hexadecilpiridinio y (b) Tergitol.....	34
Figura 4. <i>Microscopía óptica y distribución del tamaño promedio de gota para los sistemas: (a) E5000 – 3.5 H, (b) E5000 – 1 H, (c) E5000 – 3.5 T y (d) E5000 – 1 T</i>	38
Figura 5. Efecto de la concentración de nanopartículas y surfactante sobre el tamaño promedio de gota.....	40
Figura 6. Evolución del tamaño promedio de gotas en función del tiempo: (a) Diámetro promedio de gota para los sistemas <i>E5000 – 3.5 H</i> y <i>E5000 – 3.5 T</i> ; (b) Variación de la distribución Log-normal para <i>E5000 – 3.5 H</i> y (c) Variación de la distribución Log-normal para <i>E5000 – 3.5 T</i>	41
Figura 7. Mediciones de tensión interfacial de sistemas individuales: (a) sistema ferrofluido-agua, y (b) sistemas keroseno-solución surfactante. Los recuadros insertados corresponden a representaciones esquemáticas de los mecanismos de estabilización.....	43
Figura 8. Mediciones de tensión interfacial de los sistemas nanopartícula-surfactante en función de la concentración de ambos agentes: (a) concentración de hexadecilpiridinio; (b) concentración de Tergitol. Los recuadros insertados representan esquemáticamente los mecanismos de estabilización.....	45

- Figura 9. Curvas de flujo para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio en función de la concentración de surfactante y nanopartículas: (a-b) E5000 – y H y (c-d) E3000 – y H . Las líneas continuas corresponden a los modelos de ajuste. 46
- Figura 10. Curvas de flujo para emulsiones estabilizadas con Tergitol en función de la concentración de surfactante y nanopartículas: (a-b) E5000 – y T y (c-d) E3000 – y T . Las líneas continuas corresponden a los modelos de ajuste..... 47
- Figura 11. Barrido de amplitud a frecuencia angular $\omega=10$ rad/s para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio y Tergitol : (a) E5000 – y H , (b) E5000 – y T , (c) E3000 – y H , (d) E3000 – y T 51
- Figura 12. Variación de la deformación de fusión γ^* en función de la concentración de hexadecilpiridinio. 52
- Figura 13. Variación de las curvas de flujo en función del tiempo para las emulsiones: (a) E5000 – 3.5 H , (b) E5000 – 3.5 T , (c) E5000 – 2.5 H , (d) E5000 – 2.5 T 54
- Figura 14. Evolución temporal de los barridos de amplitud para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio: (a) E3000 – 3.5 H , (b) E5000 – 3.5 H , (c) E5000 – 2.5 H 56
- Figura 15. Curvas de viscosidad transitoria $\dot{\gamma} = 10$ s⁻¹ para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio:(a) E5000 – y H , (b) E3000 – y H , divididas en tres intervalos: (I) en ausencia de un campo magnético, (II) bajo el efecto de una densidad de flujo magnético de 328.13 mT durante 5 min, y (III) después de eliminar el campo magnético. 58
- Figura 16. Curvas de viscosidad transitoria $\dot{\gamma} = 10$ s⁻¹ para emulsiones estabilizadas con Tergitol:(a) E5000 – y T , (b) E3000 – y T , divididas en tres intervalos: (I) en ausencia de un campo magnético, (II) bajo el efecto de una densidad de flujo magnético de 328.13 mT durante 5 min, y (III) después de eliminar el campo magnético..... 59

- Figura 17. Microscopía óptica del sistema $E5000 - 2.5 H$: (a) ausencia de campo magnético, (b-d) bajo la acción de un campo magnético..... 62
- Figura 18. Módulos dinámicos transitorios G' y G'' a una frecuencia angular $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ y $\gamma=10\%$, divididos en tres intervalos: (I) ausencia de campo magnético, (II) bajo una densidad de flujo magnético de 328.13 mT durante 5 minutos, y (III) después de eliminar el campo magnético. Se muestran los datos para las emulsiones: (a) $Ex - y H$ y (b) $Ex - y T$. La figura (c) muestra la variación de los módulos G' y G'' en función de γ , en ausencia de campo magnético, medidos con la celda MRD170/1T..... 63
- Figura 19. Curvas de flujo en presencia de diferentes densidades de campo magnético para las emulsiones: (a) $E5000 - 3.5 H$, (b) $E5000 - 3.5 T$ 64
- Figura 20. Evaluación del efecto magnetoviscoso a diferentes velocidades de cizallamiento γ (1, 10, 25 s^{-1}) para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio: (a) $E5000 - 3.5 H$, (b) $E5000 - 2.5 H$ 66
- Figura 21. Evaluación del efecto magnetoviscoso a diferentes velocidades de cizallamiento γ (1, 10, 25 s^{-1}) para emulsiones estabilizadas con Tergitol: (a) $E5000 - 3.5 T$, (b) $E5000 - 2.5 T$ 67
- Figura 22. Variación del efecto magnetoviscoso a $\gamma = \text{s} - 1$ después de 6 meses envejecimiento para las emulsiones: (a) $E5000 - 3.5 H$, (b) $E5000 - 3.5 T$ 68
- Figura 23. Comparación del efecto magnetoviscoso ($\gamma = 5 \text{ s} - 1$) entre un ferrofluido con una concentración de 5000 ppm y emulsiones a la misma concentración estabilizada con hexadecilpiridinio y Tergitol ($E5000 - 3.5 H$; $E5000 - 3.5 T$). 69
- Figura 24. Sistema de flujo: (a) bomba y sistema de control PLC, (b) cámara cilindro-pistón, (c) sistema de embobinado. 81

Figura 25. Configuración experimental del sistema de flujo.....	83
Figura 26. Caracterización del campo magnético: (a) corriente directa (DC), (b) corriente alterna (AC).	84
Figura 27. Evaluación del flujo de la emulsión en función de la presión y en ausencia de campo magnético ($B=0$): (a) volumen en función del tiempo, (b) presión en función del tiempo.	85
Figura 28. Evaluación de la reproducibilidad del sistema de flujo en ausencia de campo magnético ($B=0$): (a) volumen en función del tiempo, (b) presión en función del tiempo.	87
Figura 29. Monitoreo de la viscosidad de la emulsión antes y después de cada prueba, en ausencia de campo magnético.	88
Figura 30. Comportamiento del flujo de la emulsión bajo la acción de un campo magnético estático (DC) a una presión de 1.5 bar: (a) volumen en función del tiempo, (b) presión en función del tiempo.	90
Figura 31. Comparación del comportamiento del flujo de la emulsión bajo un campo magnético estático (DC) de 4.2 A a diferentes presiones de entrada: (a) volumen en función del tiempo, (b) caudal (dV/dt) en función del tiempo.	92
Figura 32. Seguimiento de la viscosidad de la emulsión durante las pruebas de flujo en presencia de un campo magnético estático (DC).	93
Figura 33. <i>Comportamiento del flujo de la emulsión bajo la acción de un campo magnético oscilante (AC) a una presión de 2 bar.</i>	94
Figura 34. Comportamiento del flujo de la emulsión bajo la acción de un campo magnético oscilante (AC) a una presión de 1.5 bar.	95
Figura 35. Seguimiento de la viscosidad de la emulsión en presencia de un campo magnético oscilatorio (AC) variando la presión de entrada: (a) 2 bar ,(b) 1.5 bar.	97

Figura 36. Evolución microestructural de la emulsión durante las pruebas en el sistema de flujo: (a) variación semanal del diámetro promedio de gota, (b) variación de la distribución del tamaño de gotas, y (c) micrografías de la emulsión.	98
Figura 37. Parámetros experimentales para la síntesis de nanopartículas de CoFe_2O_4	107
Figura 38. Espectro FTIR de nanopartículas de CoFe_2O_4 funcionalidades con ácido oleico (OA) y oleilamina (OL).....	113
Figura 39. Análisis termogravimétrico (TGA) de las nanopartículas CoFe_2O_4 1:1[60]: (a) porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura y (b) derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura.	114
Figura 40. Determinación del diámetro hidrodinámico de nanopartículas de CoFe_2O_4 mediante análisis DLS: (a) 1:0[x], (b) 1:1[x], (c) 1:4[x], (d) nanopartículas comerciales (CN).....	117
Figura 41. Caracterización , 42 y 423 y morfológica de nanopartículas CoFe_2O_4 -1:1[60]: (a-c) Micrografías TEM; (d) Distribución del tamaño de partículas ajustada a una función log-normal.	118
Figura 42. Caracterización morfológica de nanopartículas CoFe_2O_4 -1:0[20]: (a,c) Micrografías TEM ; (b) Distribución del tamaño de partículas ajustada a una función log-normal;(d) Cuantificación porcentual de morfologías observadas.	120
Figura 43. Caracterización morfológica de nanopartículas CoFe_2O_4 -1:0[60]: (a-c) Micrografías TEM; (d) Distribución del tamaño de partículas ajustada a una función log-normal.....	122
Figura 44. Comparación de la morfología y el tamaño de las nanopartículas en función de la relación OA:OL y el volumen de éter bencílico: (a) Análisis comparativo de las morfologías obtenidas; (b) Relación entre el diámetro de las nanopartículas determinado por TEM y el diámetro hidrodinámico medido por DLS.	123

- Figura 45. Seguimiento del creaming en función del tiempo para las emulsiones de 125
- Figura 46. Microscopía óptica y distribución del tamaño promedio de gota para las emulsiones:(a- b) E-1:1[60]; (c) comparación del diámetro promedio de gota entre emulsiones formuladas con diferentes lotes de nanopartículas de CoFe_2O_4 E-x[y]. 126
- Figura 47. Mediciones de tensión interfacial (IFT) de sistemas individuales: (a) sistemas ferrofluido con CoFe_2O_4 x[y]-agua, (b) sistemas ferrofluido con CoFe_2O_4 x[y] en función de la concentración de hexadecilpiridinio. 128
- Figura 48. Curvas de flujo de emulsiones magnéticas: (a) comparación entre emulsiones formuladas con nanopartículas sintetizadas de CoFe_2O_4 E-x[y]; (b) comparación entre emulsiones con nanopartículas comerciales (E-CN) y el sistema E-1:1[60]. 129
- Figura 49. Barrido de amplitud a frecuencia angular $\omega=10$ rad/s para emulsiones:(a) E-1:0[y], (b) comparación entre E-CN y E-1:1[60], (c) E-1:4[y]. 131
- Figura 50. Curvas de viscosidad transitoria $\dot{\gamma}=10$ s^{-1} para emulsiones magnéticas de CoFe_2O_4 , divididas en tres intervalos: (I) en ausencia de un campo magnético, (II) bajo el efecto de una densidad de flujo magnético de 328.13 mT durante 5 min, y (III) después de eliminar el campo magnético. 133
- Figura 51. Evaluación del efecto magnetoviscoso para emulsiones: (a) E-1:0[60] a diferentes velocidades de cizallamiento $\dot{\gamma}$ (1, 10, 25 s^{-1}), (b) comparación entre emulsiones a velocidad de cizallamiento $\dot{\gamma}$ de 1 s^{-1} 134

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Material complementario del Capítulo 1	158
Apéndice B. Material complementario del Capítulo 2	166
Apéndice C. Material complementario del Capítulo 3	171

Resumen

Título: Evaluación reológica y magnetoreológica de emulsiones magnéticas*

Autor: Valentina Gómez Sanabria**

Palabras Clave: Emulsiones magnéticas, Ferrofluido, Reología, Magnetoreología, Efecto magnetoviscoso, Descomposición térmica, Ferrita de cobalto.

Descripción: La incorporación simultánea de surfactantes y nanopartículas en sistemas emulsificados ha despertado un creciente interés por su posible sinergia en la mejora de la estabilidad coloidal y permitir el desarrollo de materiales dinámicamente controlables mediante estímulos externos. En este trabajo se llevó a cabo un estudio integral orientado a evaluar la estabilidad, así como las propiedades reológicas y magnetoreológicas de emulsiones bajo diferentes configuraciones de campo magnético: estático uniforme (magneto-reómetro) y estático/oscilatorio linealmente creciente (sistema de flujo a escala de laboratorio). Inicialmente, se prepararon emulsiones O/W utilizando ferrofluidos (Fe_3O_4 -keroseno), dispersos en soluciones acuosas de surfactantes de distinta naturaleza: cloruro de hexadecilpiridinio monohidratado (catiónico) y Tergitol NP-40 (no iónico). La formulación fue ajustada sistemáticamente mediante la variación de las concentraciones de surfactante y ferrofluido, identificándose como condición más favorable aquella correspondiente a 3.5 % p/v de hexadecilpiridinio y 5000 ppm de ferrofluido, al ofrecer un equilibrio óptimo entre una alta estabilidad física (>6 meses) y una respuesta magnetoviscosa significativa ($\Delta\eta/\eta_0 = 8.25$, para $0 < B < 796.73$ mT). Adicionalmente, los ensayos en el sistema de flujo revelaron que únicamente bajo la aplicación de un campo magnético oscilatorio (200 Hz–0.226 A) fue posible inducir una aceleración del flujo volumétrico de la emulsión, posiblemente asociada a efectos de viscosidad negativa. Finalmente, se llevó a cabo una evaluación comparativa del efecto del tipo, tamaño y morfología de las nanopartículas sobre las propiedades reológicas y magnetoreológicas de las emulsiones. Para ello, se sintetizaron nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) mediante descomposición térmica, controlando su tamaño y morfología mediante la variación de la relación volumétrica entre los surfactantes (ácido oleico y oleilamina) y el volumen del solvente. Los resultados demostraron que el tamaño de las nanopartículas incide directamente en la rigidez estructural de la emulsión, mientras que una morfología cúbica, en particular, favorece una mejora sustancial en la respuesta magnetoreológica en comparación con nanopartículas esféricas de Fe_3O_4 .

* Trabajo de Investigación de Maestría.

** Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Director: Ph.D. Arlex Chaves Guerrero. Codirectores: Ph.D. María Daniela Contreras Mateus, Ph.D. Ronald Mercado Ojeda.

Abstract

Title: Rheological and magnetorheological evaluation of magnetic emulsions *

Author(s): Valentina Gómez Sanabria**

Key Words: Magnetic emulsions, Ferrofluid, Rheology, Magnetorheology, Magnetoviscous effect, Thermal decomposition, Cobalt ferrite.

Description: The simultaneous incorporation of surfactants and nanoparticles into emulsified systems has garnered increasing attention due to their potential synergistic effects in enhancing colloidal stability and enabling the development of materials capable of dynamic modulation under external stimuli. In this study, a comprehensive investigation was conducted to assess the stability, as well as the rheological and magnetorheological properties of emulsions subjected to different magnetic field configurations: a uniform static field (magnetorheometer) and a linearly increasing static or oscillatory field (laboratory-scale flow system). Oil-in-water (O/W) emulsions were initially formulated using ferrofluids (Fe_3O_4 -kerosene) dispersed in aqueous solutions containing surfactants of distinct nature: hexadecylpyridinium chloride monohydrate (cationic) and Tergitol NP-40 (nonionic). The formulation was systematically optimized by varying the concentrations of surfactant and ferrofluid, identifying 3.5 % w/v hexadecylpyridinium and 5000 ppm ferrofluid as the most favorable condition, as it provided an optimal balance between long-term physical stability (>6 months) and a significant magnetoviscous response ($\Delta\eta/\eta_0 = 8.25$, for $0 < B < 796.73$ mT). Moreover, experiments conducted in the flow system revealed that only under the application of an oscillatory magnetic field (200 Hz–0.226 A) was it possible to induce an increase in the emulsion's volumetric flow rate, potentially associated with negative viscosity phenomena. Finally, a comparative analysis was performed to examine the influence of nanoparticle type, size, and morphology on the rheological and magnetorheological behavior of the emulsions. For this purpose, cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles were synthesized via thermal decomposition, with their morphology and size modulated through adjustments in the volumetric ratio of surfactants (oleic acid and oleylamine) and the solvent. The findings demonstrated that nanoparticle size plays a decisive role in the structural rigidity of the emulsions, while a cubic morphology notably enhances the magnetorheological response compared to spherical Fe_3O_4 nanoparticles.

* Master's Thesis.

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Master's degree in chemical engineering. Director: Ph.D. Arlex Chaves Guerrero. Co-directors: Ph.D. María Daniela Contreras Mateus, Ph.D. Ronald Mercado Ojeda.

Introducción general

En las últimas décadas, diversas disciplinas de la ciencia y la tecnología han trabajado de forma sinérgica en el desarrollo de nuevos y mejores materiales para la industria, en concreto, materiales inteligentes. Esta tendencia obedece al creciente interés por diseñar materiales cuyas propiedades (i.e., mecánicas, físicas, estructurales) puedan ser moduladas mediante estímulos externos (Adam & Youssef; Rai et al., 2017). Entre estos materiales, los fluidos magnéticos han suscitado un notable interés, destacándose los fluidos magnetoreológicos (MRFs) y los ferrofluidos como los sistemas más estudiados en la literatura científica. En particular, los MRFs destacan por su capacidad de modificar de forma rápida, significativa y reversible sus propiedades reológicas bajo la acción de un campo magnético, lo que los hace adecuados para dispositivos magnetomecánicos como amortiguadores, válvulas y embragues (Eshgarf et al., 2022; Kumar et al., 2019). Sin embargo, su aplicabilidad se ve limitada por fenómenos de sedimentación y agregación de partículas (Odenbach & Thurm, 2002; Olabi & Grunwald, 2007). Por su parte, los ferrofluidos presentan una elevada estabilidad coloidal pero su respuesta magnetoviscosa es moderada en comparación con los MRFs, incluso en formulaciones concentradas (i.e., fracciones volumétricas de nanopartículas (ϕ) del orden de 7 % vol) (Odenbach & Thurm, 2002; Spaggiari, 2012). Como alternativa frente a estas limitaciones, se ha propuesto el diseño de sistemas bifásicos, conocidos como *emulsiones magnéticas O/W* o *emulsiones de ferrofluido*, en los que se dispersan pequeñas gotas de ferrofluido en un líquido portador no magnético e inmiscible, con el objetivo de potencializar el efecto magnetoviscoso de los ferrofluidos y, de esta manera, combinar su estabilidad característica, con la intensidad de la respuesta magnetoviscosa de los MRFs.

En este contexto, la revisión de la bibliografía revela que las propiedades de las emulsiones magnéticas han sido abordadas de manera fragmentada. Por un lado, las investigaciones centradas en la estabilidad y el comportamiento reológico se han desarrollado, en su mayoría, en ausencia de campo magnético (Q. Li et al., 2020; Park, Chin, et al., 2001; Zhou et al., 2011). Por otro lado, los trabajos que consideran la aplicación de campos magnéticos externos se han enfocado predominantemente en el estudio de los cambios estructurales inducidos en el sistema para optimizar la respuesta magneto-óptica, ya sea desde una perspectiva experimental (Bashtovoi & Yarmolchik, 1994; Ivey et al., 2001; Wu & Yao, 1999) o mediante simulaciones y modelos teóricos (V. Abicalil et al., 2021; Cunha, 2018; Ivanov et al., 2006). Sin embargo, estos enfoques

rara vez integran simultáneamente aspectos fundamentales como la estabilidad coloidal y las propiedades reológicas a escala macroscópica (bulk). En este sentido, persiste una necesidad significativa de profundizar en la comprensión de la relación entre la composición microestructural de las emulsiones magnéticas, su estabilidad coloidal, así como sus propiedades reológicas y magnetoreológicas bajo diferentes configuraciones de campo magnético. Este entendimiento resulta imperativo para el diseño y la optimización de emulsiones funcionales orientadas a aplicaciones prácticas, incluyendo la mejora de dispositivos magneto-mecánicos, la optimización de sistemas microfluídicos y otras aplicaciones que requieren un control preciso de la viscosidad del fluido y la integridad estructural bajo fuerzas magnéticas. En este sentido, el presente trabajo aborda de manera progresiva los aspectos mencionados a lo largo de tres capítulos:

En el **Capítulo 1**, titulado “*Evaluación reológica y magnetoreológica de emulsiones magnéticas*”, se analizó el efecto de las variables de formulación/composición, tales como el tipo y la concentración del surfactante, así como la concentración de nanopartículas, sobre la estabilidad, las propiedades reológicas y magnetoreológicas de las emulsiones. Para ello, se llevó a cabo una caracterización integral que incluyó microscopía óptica, mediciones de tensión interfacial (IFT) y ensayos reológicos (rotacionales, transitorios y oscilatorios de baja amplitud, SAOS), tanto en ausencia como en presencia de un campo magnético estático uniforme. Esta etapa tuvo como objetivo establecer una formulación que lograra un equilibrio adecuado entre estabilidad, respuesta magnetoviscosa y uso eficiente de recursos, considerando el volumen de muestra requerido para su posterior evaluación en el sistema de flujo.

El **Capítulo 2**, titulado “*Evaluación del flujo de emulsiones magnéticas en presencia de un campo magnético estático/oscilatorio linealmente creciente*”, se centró en el análisis del comportamiento de flujo de una emulsión magnética en un sistema de flujo a escala de laboratorio, diseñado para generar campos magnéticos estáticos (DC) y oscilatorios (AC) linealmente crecientes. Se evaluó experimentalmente el efecto de parámetros operativos como la presión de entrada, la intensidad del campo y la frecuencia de oscilación, con el objetivo de identificar las condiciones en las que es posible lograr una aceleración en el flujo volumétrico de la emulsión. Este planteamiento se sustenta en estudios previos que reportan fenómenos ferrohidrodinámicos de *viscosidad negativa* en ferrofluidos sometidos a campos magnéticos oscilatorios o alternantes (Rosensweig, 1996; Shliomis & Morozov, 1994). Adicionalmente, se consideró la posible

contribución de *fuerzas de cuerpo tipo Kelvin*, derivadas del gradiente espacial del campo magnético en la dirección axial.

Finalmente, tras evidenciar en los capítulos anteriores que tanto la formulación como la configuración del campo magnético inciden de forma decisiva en la respuesta reológica y magnetoreológica de las emulsiones, el **Capítulo 3**, titulado ***“Influencia del tamaño y la morfología de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) sobre el comportamiento reológico y magnetoreológico de emulsiones magnéticas”*** se orientó hacia una comprensión más profunda del componente estructural que da origen al comportamiento magnético del sistema: las nanopartículas. En esta etapa, se sintetizaron nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) mediante el método de descomposición térmica, desarrollando un protocolo dirigido al control del tamaño y morfología de las nanopartículas a través de la variación sistemática del volumen de solvente y de la relación volumétrica entre los agentes funcionalizantes. Este enfoque se fundamentó en la premisa de que, si bien la ferrita de cobalto presenta una alta anisotropía magnetocristalina, la anisotropía asociada a la forma y superficie puede ser modulada extrínsecamente mediante la estrategia de síntesis (Ma et al., 2023; Zeng et al., 2004), lo que impacta las propiedades magnéticas de las nanopartículas y potencialmente, el comportamiento reológico y magnetoreológico de la emulsión. Adicionalmente, es importante destacar que esta etapa dio lugar al desarrollo de una nueva línea de investigación en el grupo de investigación FIRST, orientada a la producción local de nanopartículas magnéticas, reduciendo la dependencia de insumos comerciales y promoviendo un enfoque integral en el desarrollo de materiales inteligentes.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar el comportamiento reológico y magneto-reológico de emulsiones magnéticas.

Objetivos específicos

Estudiar las propiedades magnetoreológicas volumétricas e interfaciales de emulsiones magnéticas, orientadas a mejorar su estabilidad y respuesta magnética bajo condiciones de flujo.

Evaluar experimentalmente el comportamiento de flujo de emulsiones magnéticas en un sistema de flujo a escala de laboratorio empleando campos magnéticos estáticos/dinámicos crecientes.

Estudiar el efecto del tipo, forma y tamaño de las nanopartículas magnéticas en las propiedades reológicas y magnetoreológicas de emulsiones magnéticas.

1. Evaluación reológica y magneto-reológica de emulsiones magnéticas.

Los fluidos magnéticos (MFs) corresponden a un subconjunto de materiales inteligentes (Genc & Derin, 2014), en los cuales es posible modificar sustancialmente las propiedades reológicas mediante la acción de un campo magnético externo (Yépez Quechotl, 2016). Entre los más conocidos y ampliamente utilizados, se encuentran los fluidos magnetoreológicos (MRFs) y ferrofluidos (Genc & Derin, 2014; Yépez Quechotl, 2016). La principal diferencia entre ambos radica en el tamaño de partículas suspendidas en el fluido portador, lo que determina su comportamiento magnético. Por una parte, los MRFs emplean partículas con tamaño en el rango micrométrico (1-20 μm) con múltiples dominios magnéticos, lo cual les confiere un comportamiento ferri- o ferromagnético (Li et al., 2023; Vékás, 2009). Por el contrario, los ferrofluidos incorporan nanopartículas en el rango de 3-15 nm (Odenbach & Thurm, 2002; Rosensweig, 1987; Vékás, 2009), y por ende un solo dominio magnético, lo que les confiere propiedades superparamagnéticas. Estas diferencias en el tamaño de las partículas dan lugar a suspensiones que difieren en estabilidad y comportamiento magnetoreológico. En concreto, los MRFs exhiben un intenso efecto magnetoviscoso (Seo et al., 2018; Vékás, 2009), caracterizado por incrementos en la viscosidad que pueden alcanzar varios ordenes de magnitud ($\sim 10^3$) (Vékás, 2009) en un intervalo de tiempo de 10-20 ms (Ashtiani et al., 2015). Adicionalmente, los MRFs presentan incrementos en los valores de los esfuerzos de fluencia (en un rango de 10 a 100 kPa) (Eshgarf et al., 2022; Park, Chin, et al., 2001), así como de los módulos viscoso y elástico en función de la intensidad del campo (Eshgarf et al., 2022; Sidpara et al., 2009; Vékás, 2009). Estos efectos se han atribuido a las interacciones entre partículas que llevan a la formación de aglomerados y cadenas alineadas con el campo magnético (López-López et al., 2012).

En el caso de los ferrofluidos, la magnitud de la respuesta magnética depende directamente del contenido de material magnético presente en el sistema (Odenbach & Thurm, 2002). Por ejemplo, en ferrofluidos comerciales con un 7.2 % vol. de magnetita (considerado como concentrado) (Bossis et al., 2002), se han registrado incrementos en la viscosidad de hasta un 40 %, mientras que en sistemas diluidos, este aumento se limita al 12-15 % (Odenbach & Thurm, 2002). Esta diferencia evidenciada se atribuye a la inducción de interacciones magnéticas dipolares al aumentar la concentración de nanopartículas. En ferrofluidos diluidos, el modelo no-interaccionante o ultra-diluido, propuesto por Shliomis (1972) establece que, en presencia de un

campo magnético perpendicular a la vorticidad del fluido, los esfuerzos de cizalla sobre las nanopartículas, inducen una desalineación entre el momento magnético y el campo aplicado, generando un par magnético que restringe la rotación libre de las partículas y, en consecuencia, un incremento en la viscosidad efectiva del fluido (Bossis et al., 2002; Odenbach & Thurm, 2002). No obstante, en ferrofluidos concentrados (7-10 % vol.)(Bossis et al., 2002), las interacciones magnéticas dipolares se vuelven significativas, dando lugar a modificaciones de largo alcance en sus posiciones y orientaciones, lo que favorece la formación de agregados en forma de cadenas o “gotas” densas de partículas (Chirikov et al., 2010; Zubarev et al., 2005; Zubarev & Iskakova, 2006).

En términos de estabilidad, los MRFs presentan una estabilidad limitada debido a procesos de sedimentación y agregación de partículas, procesos promovidos por su tamaño y la marcada diferencia de densidad entre las partículas magnéticas y el fluido portador (Eshgarf et al., 2022; Odenbach & Thurm, 2002; Park, Chin, et al., 2001; Vékás, 2009). En contraste, los ferrofluidos presentan una alta estabilidad conferida por el movimiento browniano (traslacional y rotacional) (Bossis et al., 2002) de las partículas y las repulsiones estéricas y/o electrostáticas, que pueden ser inducidas mediante la funcionalización de las nanopartículas magnéticas (Odenbach & Thurm, 2002; Rosensweig, 1987; Scherer & Figueiredo Neto, 2005). Desde una perspectiva general, desde el punto de vista aplicativo y comercial ambos fluidos presentan limitaciones, aun así, sus propiedades han sido aprovechadas en aplicaciones biomédicas como biosensores, resonancia magnética (Kole & Khandekar, 2021; Oehlsen et al., 2022), administración de fármacos (Scherer & Figueiredo Neto, 2005), tratamiento de aguas (Oehlsen et al., 2022) y en aplicaciones de transferencia de calor (Kole & Khandekar, 2021; Oehlsen et al., 2022; Scherer & Figueiredo Neto, 2005).

Considerando lo expuesto anteriormente, diversos investigadores han centrado su atención en la búsqueda de alternativas que permitan la obtención de un fluido que combine la estabilidad característica de los ferrofluidos, así como la intensa respuesta magnetoviscosa de los MRFs. Como respuesta a este desafío, han propuesto diversas estrategias para inducir una mayor estabilidad en los MRF, tales como la inclusión de agentes tixotrópicos (*e.g.*, fibras de carbono y nanopartículas de sílice) (Bossis et al., 2002; Kumar et al., 2022), surfactantes/polímeros (Bossis et al., 2002; Genc, 2002; Kumar et al., 2022; van Ewijk et al., 1999), líquidos portadores

viscoelásticos/geles (Park, Kwon, et al., 2001; Rankin et al., 1999) e incluso el diseño de dispositivos con estructuras de remezcla del fluido mientras el dispositivo está en funcionamiento (Odenbach & Thurm, 2002). De igual forma, se han explorado estrategias direccionadas a lograr una mayor interacción entre partículas en los ferrofluidos. Estas estrategias incluyen la formulación de fluidos bidispersos (Vékás, 2009), así como la formulación de ferrofluidos con un mayor tamaño de partícula, pero aun dentro del rango nanométrico (~30-40 nm) (Kormann et al., 1996; López-López et al., 2012; Vékás, 2009). En el trabajo realizado por López-López et al. (2012), se desarrollaron dos nuevos tipos de fluidos magnéticos, uno de ellos compuesto por nanopartículas de CoNi con un diámetro de 24 nm, y el otro por nanofibras de CoNi (~56 nm x 6,6 nm). Estos ferrofluidos mostraron un efecto magnetoviscoso más fuerte y la aparición de tensiones de fluencia, sin embargo, su estabilidad coloidal (~6 meses) fue menor en comparación con los ferrofluidos convencionales, debido al predominio de las fuerzas magnetostáticas sobre el movimiento browniano.

Chernobai & Yarmol'chik (1993) y Bibette (1993), introdujeron un enfoque innovador mediante la formulación de sistemas bifásicos en los que se dispersaron gotas de fluido magnético en un líquido portador no magnético e inmiscible, denominándolos *emulsiones de magnetofluido* o *emulsiones de ferrofluido*, respectivamente. Por un lado, Chernobai & Yarmol'chik (1993) formularon las emulsiones empleando aceite de transformador y magnetita como fluido magnético y como fase continua, soluciones acuosas de glicerina con concentraciones variables (0-100 % vol.), con la finalidad de modificar la relación de viscosidad entre el fluido magnético (η_{mf}) y la fase continua (η_f). Para favorecer la estabilidad de la emulsión, añadieron un surfactante hidrófilo a la fase continua (5 % vol.) y limitaron la concentración volumétrica de fluido magnético al 30%, debido a la tendencia de separación de fases. En presencia de un campo magnético uniforme, observaron que las gotas de la emulsión presentaban un aumento lineal de tamaño a lo largo de las líneas de magnetización del campo, así como una reestructuración en forma de cadenas ($B \geq 1$ mT), como resultado de las interacciones dipolares entre las gotas. Para campos magnéticos más intensos ($B \geq 15$ mT), observaron la formación de bandas de cadenas cuyo periodo espacial aumentaba con la intensidad del campo magnético aplicado. Este comportamiento también fue observado cualitativamente por Bibette (1993), destacando que los cambios estructurales tienen un efecto directo sobre las propiedades ópticas de las emulsiones. Posteriormente, Bashtovoi &

Yarmolchik (1994), analizaron la dinámica de las emulsiones formuladas por Chernobai & Yarmol'chik (1993) en función de la velocidad de cizallamiento, observando un aumento relativo de la viscosidad de hasta ~ 15 veces en presencia de campo magnético ($B \sim 80$ mT, $\dot{\gamma} = 42$ s⁻¹ y $\frac{\eta_{mf}}{\eta_f} = 89.6$). Aunque la estabilidad de estas emulsiones se vio limitada por el considerable tamaño de las gotas ($\sim 0.1-0.3$ mm), la respuesta magnetoviscosa obtenida destacó claramente el potencial de estos sistemas.

A partir de estos antecedentes, ha surgido un significativo interés por el estudio de estos sistemas, el cual ha estado orientado principalmente en analizar estas modificaciones estructurales inducidas en las emulsiones magnéticas por la acción de un campo magnético externo. Este fenómeno ha sido abordado tanto a nivel experimental (Flores et al., 1999; Ivey et al., 2001; Liu et al., 1995; López, 2018; Promislow & Gast, 1996; Wu & Yao, 1999; Zakinyan & Zakinyan, 2020), como a través de simulaciones y modelos teóricos (V. G. e. Abicalil et al., 2021; Cunha et al., 2020; Cunha et al., 2018b; Dikanskii et al., 2007; Ivanov et al., 2011; Zakinyan & Zakinyan, 2020). Referente al marco experimental, Wu & Yao (1999) formularon emulsiones usando un ferrofluido comercial (APG-830M), disperso en soluciones acuosas de SDS (0-15 % p/p), las cuales presentaban una distribución de tamaño de gota altamente polidispersa (0.1-100 μ m). En este trabajo, evaluaron los cambios estructurales bajo la aplicación de campos magnéticos paralelos y perpendiculares a una película de emulsión, identificando la formación de cadenas cuasi-periódicas sin agregación lateral en presencia de un campo paralelo, así como la formación de columnas de gotas uniformemente distribuidas con un orden hexagonal de corto alcance en la configuración perpendicular y una densidad columnar que aumentó con la intensidad del campo aplicado (50-500 Oe). Adicionalmente, mediante un sistema de detección CCD (Charge-Coupled Device) determinaron que la reestructuración de las gotas ocurre en una escala de tiempo muy corta ($\sim 10^{-4}$ s) y persiste tras la desactivación del campo, lo que indica que las interacciones entre columnas superan las fluctuaciones térmicas del medio. Por su parte, Ivey et al. (2001), profundizó sobre esta reestructuración columnar aplicando de manera complementaria técnicas de transmisión de luz, dispersión de luz estática y microscopía óptica, en emulsiones de ferrofluido compuesto por nanopartículas de Fe₃O₄ dispersas en keroseno ($\sim 0,3$ μ m gotas, < 5 vol.%, estabilizado con SDS). A través de estos análisis, lograron identificar cuatro regímenes transicionales: i) gotas distribuidas aleatoriamente (“gas”); ii) coexistencia de dímeros y cadenas cortas, en el que

dominaban las interacciones magnéticas dipolares (“cristal líquido”); iii) coexistencia de dímeros, cadenas y columnas; y iv) columnas rígidas y ordenadas (“sólido”), por efecto de la inducción de repulsiones tipo Coulómbicas en los extremos de estas estructuras.

Complementariamente se han desarrollado estudios experimentales para evaluar el efecto de la reestructuración de las gotas en las propiedades magnéticas de la emulsión. En este sentido, Dikanskii et al. (2007) y Zakinyan & Dikansky (2011), demostraron que, para un campo magnético débil (<1 kA/m), la permeabilidad de la emulsión aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo, tras lo cual disminuye gradualmente en campos más intensos. Este comportamiento inicial se atribuye al alargamiento de las microgotas, lo que reduce el factor de desmagnetización. Posteriormente, la disminución de la permeabilidad bajo campos más intensos se asocia con la respuesta del ferrofluido puro, cuya permeabilidad disminuye al incrementarse el campo de polarización (biasing field) (Ivanov et al., 2011). Cabe destacar que, la influencia de la elongación de las gotas y la reducción del factor de desmagnetización es más significativa en gotas de ferrofluido dispersas en aceite, que en sistemas con gotas no magnéticas en fluidos magnéticos. Estos hallazgos establecen un precedente clave en la formulación de emulsiones magnéticas, evidenciando que la selección de las fases es determinante para optimizar la respuesta magnética del sistema. Este comportamiento también ha sido corroborado por otros autores tanto experimentalmente como mediante modelos teóricos (Ivanov et al., 2013; Ivanov et al., 2011; Subbotin & Ivanov, 2016)

En cuanto al enfoque teórico, se ha considerado adicionalmente el efecto de los esfuerzos de corte sobre la reología y la magnetización de emulsiones de ferrofluido en presencia de un campo magnético uniforme (V. Abicalil et al., 2021; Capobianchi et al., 2021; Cunha et al., 2020; Cunha, 2018; Guilherme et al., 2023). Cunha et al. (2020), analizaron una gota de emulsión en un plano bidimensional entre dos placas paralelas y demostraron la existencia de un acoplamiento entre el campo magnético local inducido y el flujo en las proximidades de la gota, lo que genera una marcada dependencia entre la viscosidad de la emulsión y la dirección e intensidad del campo magnético externo. En este contexto, la aplicación de un campo magnético uniforme en la dirección paralela a la dirección de flujo induce la deformación y alineación continua de la gota, lo que resulta en una disminución de la viscosidad de la emulsión a medida que aumenta la intensidad del campo magnético. En contraste, cuando el campo magnético se aplica en dirección

perpendicular a la dirección de flujo, la dinámica de la gota está gobernada por un equilibrio complejo entre la distorsión inducida por el campo magnético y la rotación generada por el flujo. Cuando la intensidad del campo externo es baja, el sistema se encuentra en un régimen hidrodinámico, caracterizado por un comportamiento reofluidizante. A medida que la intensidad del campo aumenta, ocurre una transición hacia un régimen dominado por las interacciones magnéticas, lo que provoca un incremento en la viscosidad efectiva de la emulsión. En un análisis extendido a tres dimensiones, V. Abicalil et al. (2021) confirmaron un comportamiento similar, con la diferencia de que el ángulo de desalineación entre la magnetización de la emulsión y el campo magnético era más pronunciado en el caso de campos magnéticos orientados en la dirección del gradiente de velocidad principal, significativamente menor en la dirección del flujo principal, y nulo en la dirección de vorticidad principal. En esta misma línea, Ishida & Matsunaga (2020), a partir de una simulación tridimensional, reportaron un aumento de hasta 12 veces (~620 %) en la viscosidad de emulsiones diluidas de ferrofluido cuando el campo magnético externo se orientaba en la dirección perpendicular al flujo.

Finalmente, los avances discutidos resaltan el potencial de estos sistemas; sin embargo, los estudios experimentales sobre su comportamiento macroscópico siguen siendo limitados. Si bien se han analizado sus propiedades reológicas en ausencia (Q. Li et al., 2020; Zhou et al., 2011) y presencia de campo magnético (Desai et al., 2005; Park, Chin, et al., 2001; Qiao et al., 2012), aún falta un enfoque integral que vincule estabilidad, el comportamiento reológico y magneto-reológico, considerando la influencia de la composición microestructural. Comprender la interacción entre las variables de formulación y el flujo macroscópico inducido magnéticamente es clave para aplicaciones que requieren un control preciso de la viscosidad y la integridad estructural, como en sistemas microfluídicos y magnetomecánicos. En este capítulo, se describe la formulación de emulsiones magnéticas (O/W) y la evaluación de su estabilidad macroscópica y microestructural mediante un enfoque reológico. Además, se analizaron sus propiedades reológicas en ausencia y presencia de un campo magnético uniforme perpendicular a la dirección de flujo, a través de ensayos reológicos rotacionales, transitorios y de cizallamiento oscilatorio de baja amplitud (SAOS). El estudio abordó las implicaciones reológicas y magnetoreológicas de la naturaleza del surfactante (iónico y no iónico) y la concentración de agentes estabilizantes (surfactante y nanopartículas). A partir de estos resultados, se busca establecer la formulación óptima de emulsión para evaluar su aplicabilidad en un sistema de flujo a escala de laboratorio y

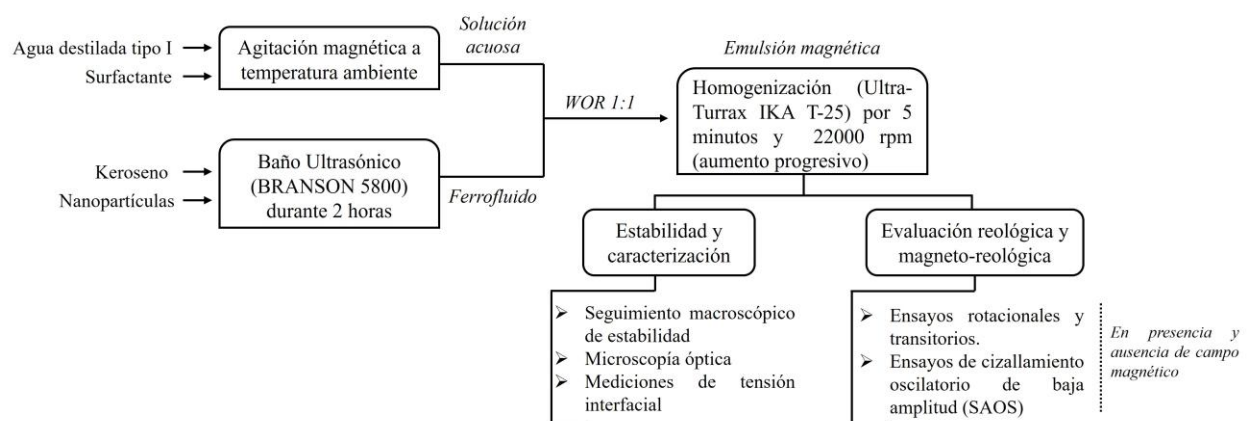
determinar si es posible inducir modificaciones en el flujo volumétrico mediante la aplicación de un campo magnético linealmente creciente, discusión que será abordada en detalle en el capítulo 2.

1.1 Metodología

La **Figura 1** presenta una síntesis de la metodología desarrollada en este capítulo.

Figura 1.

Diagrama metodológico



1.1.1 Materiales

Para la fase acuosa, que constituye la fase continua de la emulsión, se evaluaron dos surfactantes de manera independiente: el monohidrato de cloruro de hexadecilpiridinio (99%), un tensioactivo catiónico de amonio cuaternario; y Tergitol NP-40 (70 % v/v en agua), un tensioactivo no iónico del tipo etoxi-alcohol. Ambos surfactantes fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y utilizados sin procesamiento adicional. Para la fase dispersa, correspondiente al ferrofluido, se empleó como fluido portador keroseno (Sigma Aldrich; grado reactivo) y nanopartículas magnéticas de óxido de hierro hidrofóbicas de la serie EMG1300M de Ferrotec (USA) (9.43 ± 0.14 nm, TEM) (Contreras-Mateus et al., 2022). Las nanopartículas de Fe_3O_4 tienen un contenido de óxido de hierro entre 60 y 80 % p/p, y una magnetización de saturación del orden de 58.7 emu/g (Contreras-Mateus et al., 2022).

1.1.2 *Formulación de emulsiones magnéticas*

Para la formulación de las emulsiones, se evaluaron dos niveles de concentración de nanopartículas [3000 y 5000 ppm] y tres niveles de concentración de surfactante [1, 1.5 y 2.5 % p/v]. Estas concentraciones fueron seleccionadas considerando estudios experimentales previos (Gómez Sanabria & Lucas Lancheros, 2022), con el objetivo de reducir la concentración de surfactante y nanopartículas previamente empleadas (10000 ppm ; 7.5 % p/v) hasta un punto óptimo que no afectara la estabilidad y la respuesta magneto-reológica de las emulsiones. Es importante señalar que se consideró un cuarto nivel adicional de concentración de surfactante [3.5 % p/v], debido a que algunas formulaciones no cumplieron con los criterios de estabilidad, exhibiendo fenómenos de desestabilización física y variaciones de las propiedades reológicas a lo largo del tiempo.

En primer lugar, se realizó la preparación de las fases continua y dispersa de la emulsión. Las soluciones acuosas de surfactante se prepararon mediante agitación magnética a temperatura ambiente. En cuanto a la fase dispersa, las nanopartículas se dispersaron de manera homogénea en el keroseno utilizando ondas ultrasónicas generadas por un baño BRANSON 5800 durante un periodo de 2 horas. Para la homogenización de la emulsión, se estableció una relación volumétrica agua/aceite (WOR) de 1:1, con un volumen total por emulsión de 50 ml. Para la homogenización de las fases se utilizó la técnica rotor-estator¹ (Maa & Hsu, 1996; Tadros, 2016), mediante un Ultra-Turrax IKA T-25 durante 5 minutos y una velocidad de cizallamiento que se aumentó de manera progresiva hasta 22000 rpm. De las emulsiones resultantes se tomaron dos alícuotas: la primera se almacenó en tubos de centrifuga graduados de 15 ml para evaluar posibles fenómenos de desestabilización macroscópica. La segunda se conservó en frascos de vidrio para realizar las mediciones reológicas.

Para simplificar la presentación de resultados, se empleó la nomenclatura E_{x-yH} y E_{x-yT} para diferenciar las emulsiones estabilizadas con monohidrato de cloruro de hexadecilpiridinio (H) y Tergitol (T), respectivamente. En esta notación, x representa la concentración de nanopartículas en el ferrofluido (ppm), mientras que y indica la concentración de surfactante (% p/v) en la

¹ La técnica rotor-estator consiste en un rotor giratorio-situado en el interior de un estator estacionario ranurado. Durante su rotación, el rotor genera un vacío que favorece la circulación del fluido a través del sistema. La reducción del tamaño de las gotas se produce mediante el impacto mecánico contra las paredes del estator y las fuerzas de cizallamiento generadas en el espacio entre el rotor y el estator, lo que da lugar a una mezcla homogénea.

solución acuosa. A modo de ejemplo, $E_{5000-3.5 T}$ corresponde a una emulsión estabilizada con una solución al 3.5 % p/v de Tergitol y un ferrofluido a una concentración de 5000 ppm.

1.1.3 Estabilidad y caracterización de emulsiones magnéticas

- **Seguimiento del envejecimiento de las emulsiones.** La estabilidad macroscópica de las emulsiones se evaluó mediante análisis visual, utilizando la técnica de un solo punto de datos (Ghanbari et al., 2018; Robins, 2000). Para ello, se realizaron registros fotográficos a lo largo del tiempo con el fin de identificar inestabilidades en la interfase asociadas a la separación gravitacional (cremación/sedimentación) y/o coagulación (separación de fases), entre otras (D. McClements, 2007). El procesamiento de las imágenes se llevó a cabo con el software ImageJ para su medición y cuantificación.
- **Microscopía óptica.** Para determinar el tamaño y microestructura de las gotas de la emulsión, se realizó microscopía óptica empleando un microscopio Leica DM500 con amplificación visual 100x y un medio de inmersión para mejorar la resolución y minimizar la refracción. El procesamiento de las micrografías se realizó mediante el software ImageJ (>300 gotas), determinando la distribución de tamaño de las gotas en todas las emulsiones. Adicionalmente, se monitorearon los cambios en la distribución de tamaño a lo largo del tiempo para las emulsiones estabilizadas con la máxima concentración de cada agente ($E_{5000-3.5 T}$ y $E_{5000-3.5 H}$).
- **Mediciones de tensión interfacial-IFT.** Se evaluó la tensión interfacial de los sistemas ferrofluido/agua, keroseno/solución de surfactante y ferrofluido/solución de surfactante, con el objetivo de analizar tanto el efecto individual de cada agente como su posible efecto sinérgico en la reducción de la tensión interfacial. Las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C mediante un tensiómetro de gota giratoria Krüss SDT (Krüss Scientific, Hamburgo, Alemania). En los ensayos, se encapsuló una gota de ferrofluido o keroseno en la fase continua correspondiente (agua o solución de surfactante, según el sistema evaluado) dentro de un capilar de vidrio óptico SV1601 con un diámetro interno de 3 mm. La tensión interfacial se determinó a partir de tres mediciones por muestra, y el análisis de la curvatura

de la gota se realizó empleando el software Krüss Advance, basado en el ajuste de la ecuación de Young-Laplace² (Schramm, 2014; Viades-Trejo & Gracia-Fadrique, 2007).

1.1.4 Caracterización reológica

Las mediciones reológicas se realizaron en un reómetro MCR 302 Anton-Paar equipado con una geometría de placa cónica (50 mm de diámetro, 1°, h = 101 μm). La temperatura se mantuvo constante a 25 °C, mediante el uso de un sistema Peltier acoplado a un baño criostato-termostato JULABO F32. Para todas las mediciones, se aplicó un protocolo de acondicionamiento previo, que consistió en un pre-shear a una velocidad de cizallamiento ($\dot{\gamma}$) de 10 s⁻¹ durante 3 minutos, seguido de un tiempo de estabilización a cizallamiento cero de 10-15 minutos. A continuación, se detallan los ensayos realizados:

- **Curvas de flujo.** Se realizaron curvas de flujo para analizar la dependencia de la viscosidad (η) con respecto a la velocidad de cizallamiento ($\dot{\gamma}$) y caracterizar el comportamiento reológico del fluido. Las mediciones se llevaron a cabo mediante un barrido logarítmico en un rango de velocidad de cizallamiento de 0.01 a 100 s⁻¹. Las mediciones se realizaron en todas las emulsiones, con tres repeticiones por muestra en una emulsión representativa a la máxima concentración de surfactante para cada nivel de nanopartículas. Además, se realizaron curvas de flujo en el tiempo para identificar posibles cambios asociados a inestabilidades en la estructura interna, considerando únicamente aquellas emulsiones que no presentaron una desestabilización macroscópica.
- **Barridos de amplitud.** Para evaluar las propiedades viscoelásticas de las emulsiones en función del módulo elástico (G') y el módulo viscoso (G''), así como para identificar la región viscoelástica lineal (LVE), se realizaron barridos de deformación a una frecuencia angular de $\omega = 10$ rad s⁻¹, abarcando un rango de deformaciones del 0.01 % al 100 %. Estos ensayos se efectuaron en las mismas emulsiones analizadas en las curvas de flujo, manteniendo el mismo esquema de replicación. Además, se realizó un seguimiento

² La tensión interfacial genera una diferencia de presión a través de una superficie curva. Para una interfase entre una fase A (gota) y una fase B (medio circundante), con presiones P_a y P_b y radios principales de curvatura R_1 y R_2 , la ecuación de Young-Laplace viene dada por: $\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$.

temporal de G' y G'' para evaluar posibles variaciones asociadas a fenómenos de floculación y coalescencia (Tadros, 2004).

1.1.5 Caracterización magnetoreológica

Para la caracterización magnetoreológica, se empleó una celda (MRD170/1T) acoplada al reómetro MCR 302, que genera densidades de flujo magnético (B) de hasta 1 T en dirección perpendicular al flujo. Las mediciones se realizaron con un sistema de platos paralelos (20 mm de diámetro, $h=400\ \mu\text{m}$), a una temperatura de $15\ ^\circ\text{C}$ controlada mediante un sistema compuesto por un termopar PT-100 conectado a un baño criostato-termostato JULABO F32. Esta caracterización se realizó en las emulsiones con mayor estabilidad, según la evaluación de estabilidad en las etapas anteriores. A continuación, se describen los ensayos realizados, en los cuales se aplicó un tiempo de acondicionamiento térmico para garantizar que el sistema alcanzara la temperatura requerida, seguido de un pre-shear y un tiempo de estabilización, conforme a lo establecido previamente.

- **Curvas de flujo aplicando un campo magnético estático uniforme:** Se realizó un barrido logarítmico en un rango de velocidad de cizallamiento ($\dot{\gamma}$) de 0.01 a $100\ \text{s}^{-1}$, mientras se aplicó un campo magnético constante uniforme a lo largo de todo el ensayo. Este procedimiento se llevó a cabo para diferentes intensidades de campo magnético, variando entre 0 y $5\ \text{A}$ (0 – $796.48\ \text{mT}$) con incrementos de $1\ \text{A}$.
- **Análisis transitorio de flujo (η vs. t):** Se realizó un ensayo de tres intervalos a velocidad de deformación constante ($\dot{\gamma}=10\ \text{s}^{-1}$). En el primer intervalo, se midió la viscosidad durante 10 minutos en ausencia de campo magnético. Posteriormente, en el segundo intervalo, se aplicó un pulso magnético de $2\ \text{A}$ ($328.13\ \text{mT}$) durante 5 minutos. Finalmente, se dejó transcurrir un periodo de 10 minutos sin campo magnético para evaluar la recuperación del sistema.
- **Módulos dinámicos transitorios (G' y G'' vs. t):** Para esta prueba se evaluaron los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') a una frecuencia angular (ω) de $10\ \text{rad/s}$ y una deformación constante de $10\ \%$, en función del tiempo. El ensayo constó de tres intervalos: en el primero y el tercero, las mediciones se realizaron en ausencia de

campo magnético durante 10 minutos cada uno, mientras que en el segundo intervalo se aplicó un pulso magnético de 2 A (328,13 mT) durante 5 minutos.

- **Efecto magnetoviscoso (η vs. B):** Se evaluó el efecto magnetoviscoso mediante la cuantificación del cambio relativo en la viscosidad $\left(\frac{\Delta\eta}{\eta_0}\right)$ bajo la aplicación de una rampa de densidad de flujo magnético en el rango de 0 a 5 A (0–796.73 mT), manteniendo una velocidad de cizallamiento constante. Adicionalmente, para determinar la dependencia del efecto magnetoviscoso con la velocidad de cizallamiento, se realizaron mediciones a tres niveles de $\dot{\gamma}$: 1, 10 y 25 s⁻¹.

1.2 Resultados y discusión

1.2.1 Estabilidad y caracterización de emulsiones magnéticas

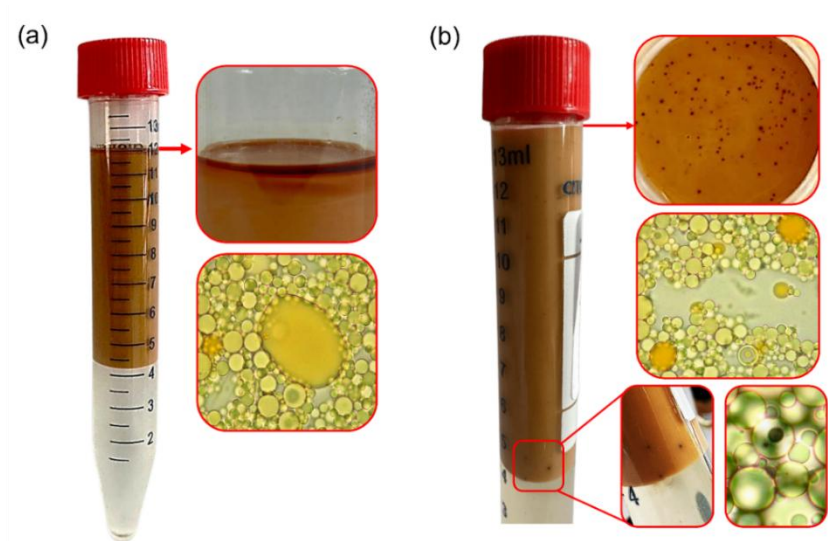
Se realizó un monitoreo macroscópico de la estabilidad de las emulsiones mediante registros fotográficos en función del tiempo. Los resultados evidenciaron que, a concentraciones de surfactante inferiores al 2.5 % p/v, los sistemas experimentaron procesos irreversibles de desestabilización macroscópica aproximadamente un mes después de su preparación (**Figura 2**). Estos procesos mostraron una correlación con las micrografías obtenidas, en las cuales se observaron los mismos fenómenos de inestabilidad.

En el caso de las emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio, únicamente la emulsión $E_{5000-2.5H}$ mantuvo su estabilidad sin presentar coalescencia de las gotas, la cual se manifestó en la formación de una capa de aceite libre en la parte superior de la emulsión (**Figura 2a**). En contraste, para las emulsiones estabilizadas con Tergitol, los sistemas $E_{5000-2.5T}$ y $E_{3000-2.5T}$ se mantuvieron estables, mientras que las demás emulsiones exhibieron tanto coalescencia de gotas como la formación de pequeños aglomerados de nanopartículas, posiblemente como resultado de la redistribución interfacial del surfactante y las nanopartículas durante el proceso de coalescencia (**Figura 2b**) (Whitby & Bahuon, 2018). De este modo, a concentraciones bajas de surfactante (< 2.5 % p/v), las fuerzas repulsivas inducidas por la acción del surfactante no son suficientes para contrarrestar las fuerzas atractivas de van der Waals, lo que conduce a la ruptura de la película interfacial y favorece la coalescencia (Hu et al., 2017; Sjöblom, 2006; Tadros, 2016). A concentraciones mayores, este mecanismo de desestabilización puede inhibirse, debido al

incremento en el número y la densidad de las moléculas de surfactante en la interfase líquido-líquido, lo que da lugar a una película interfacial con una disposición más compacta y con una mayor resistencia (J. Zhang et al., 2021). Es importante resaltar, que, según el tipo de surfactante empleado, la resistencia de la película interfacial se establece mediante diferentes mecanismos de repulsión. Por ejemplo, el cloruro de hexadecilpiridinio, un tensioactivo catiónico, posee una cadena alquílica hidrófoba unida a un grupo de amonio cuaternario dentro de la estructura de piridinio. Esta configuración asigna una carga neta consistente a las gotas, mediante la incorporación del contraión en la doble capa eléctrica, creando así repulsiones electrostáticas a medida que las interfaces se acercan entre sí (Sjöblom, 2006). Por el contrario, el Tergitol, un tensioactivo no iónico, perteneciente al grupo de los etoxilatos de alquilfenol (APEO) (Álvarez et al., 2019), promueve repulsiones estéricas a través de sus cadenas hidrofílicas de óxido de etileno, las cuales proporcionan una barrera física que impide el contacto directo entre las interfaces (Florence & Rogers, 1971).

Figura 2.

Desestabilización macroscópica y microscópica observada en emulsiones estabilizadas con: (a) Hexadecilpiridinio y (b) Tergitol.

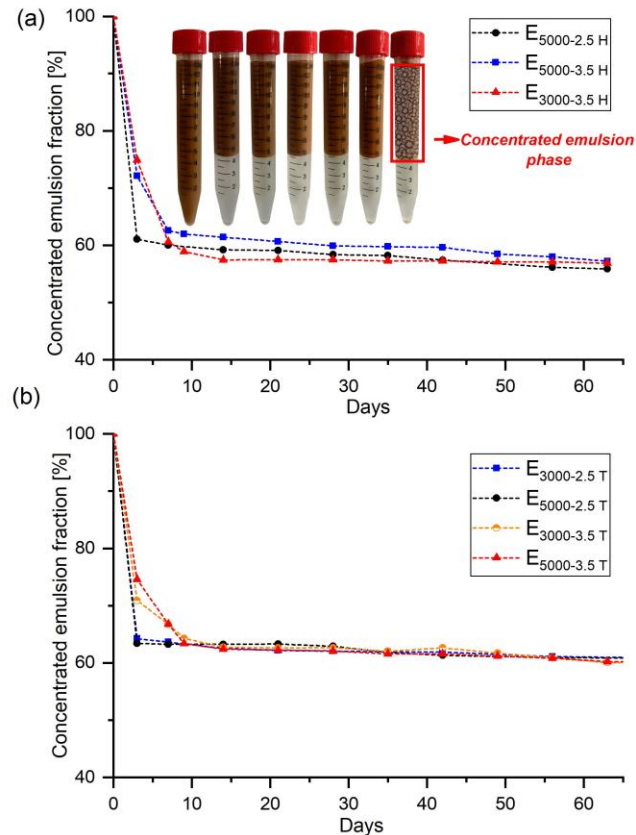


Por otro lado, se empleó la técnica de un solo punto de datos (Ghanbari et al., 2018; Robins, 2000) (Ghanbari et al., 2018; Robins, 2000) para monitorear la evolución de la altura del límite

entre la fase concentrada de la emulsión, rica en gotas (región marrón en la fotografía insertada en la **Figura 3**), y la fase clarificada de la emulsión. En todos los casos, dicho límite inferior se mantuvo nítido y claramente visible, lo que no solo respaldó la validez de la técnica empleada, sino que también sugirió la posible formación de sistemas monodispersos, al presentar dos regiones bien definidas donde el líquido sobrenadante se tornó claro o translúcido (D. McClements, 2007; Tadros, 2004). En concordancia con esto, se determinó la fracción de emulsión concentrada dividiendo la altura de la fase concentrada y la altura inicial de la emulsión (medida inmediatamente después de su preparación) a lo largo del tiempo, considerando únicamente las emulsiones que no presentaron coalescencia, como se muestra en la **Figura 3**. Esta separación, conocida como sedimentación inversa o *creaming*, se produce cuando la densidad de la fase dispersa es menor que la de la fase continua (Chevalier & Bolzinger, 2013; Robins, 2000; Tadros, 2004). En estas condiciones, el equilibrio entre la fuerza gravitacional y la fuerza hidrodinámica favorece la migración de las gotas hacia la parte superior, donde se reorganizan en una estructura empaquetada, formando una capa denominada “crema” (López, 2004; D. J. McClements, 2007; Robins, 2000). Sin embargo, este fenómeno constituye el primer mecanismo de desestabilización en emulsiones y se considera reversible, ya que no implica la coalescencia de las gotas, por lo que una leve agitación es suficiente para restablecer la homogeneidad del sistema (D. McClements, 2007; Salager, 2000). Es importante resaltar que, aunque el seguimiento de este estudio se realizó durante un periodo de 65 días, incluso un año después de la formulación, los sistemas evaluados en la **Figura 3**, con excepción de la emulsión $E_{5000-2.5H}$, permanecieron sin evidencia de coalescencia ni otros fenómenos macroscópicos de inestabilidad irreversible.

Figura 3.

Seguimiento semanal del creaming para las emulsiones estabilizadas con: (a) Hexadecilpiridinio y (b) Tergitol.



Nota. La figura insertada muestra el seguimiento fotográfico semanal de los sistemas.

Al evaluar el efecto de la concentración de surfactante y nanopartículas sobre el *creaming*, se observó una reducción moderada de este fenómeno al incrementar la concentración de ambos agentes en las emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio (**Figura 3a**). En particular, se registró un valor aproximadamente constante en la fracción de emulsión concentrada de $59.1 \pm 0.85 \%$ en la emulsión $E_{5000-3.5 H}$ después de la primera semana, el cual se vio favorecido tanto por el aumento en la concentración de surfactante en comparación con la emulsión $E_{5000-2.5 H}$ ($57.2 \pm 1.01 \%$) como por el incremento en la concentración de nanopartículas respecto a la emulsión $E_{3000-3.5 H}$ ($57.43 \pm 0.57 \%$). En contraste, para las emulsiones estabilizadas con Tergitol, la fracción concentrada de emulsión no presentó variaciones significativas en función de la concentración de surfactante o nanopartículas tras una semana (**Figura 3b**), manteniéndose en un valor aproximadamente constante de $61.75 \pm 0.19 \%$. Sin embargo, en ambos sistemas, una mayor concentración de surfactante ralentizó la formación de crema durante la primera semana, lo que se reflejó en una disminución gradual de la fracción concentrada antes de alcanzar un estado estable. De manera similar, Zhou et al. (2011), investigaron la estabilidad de emulsiones O/W de

dodecano y polidimetilsiloxano (PDMS) dispersos en agua, estabilizadas con un 1% p/p de nanopartículas de Fe_3O_4 . Sus resultados indicaron que, para una fracción volumétrica de aceite de $\phi_o=0.5$, se obtuvo una fracción estable de emulsión concentrada (~ 1000 minutos) aproximadamente del 57 % en el caso del dodecano y 65 % para el PDMS, en concordancia con los valores obtenidos en nuestro estudio para una misma fracción volumétrica de aceite. Estos resultados son consistentes con las afirmaciones de Tadros (2016), quien indicó que la velocidad de cremado (v_o) exhibe una fuerte dependencia de ϕ_o , disminuyendo exponencialmente cuando $\phi_o > 0.2$, hasta converger a cero a medida que ϕ_o se aproxima a la fracción de empaquetamiento máxima ($\phi_p \sim 0.7$ en sistemas monodispersos).

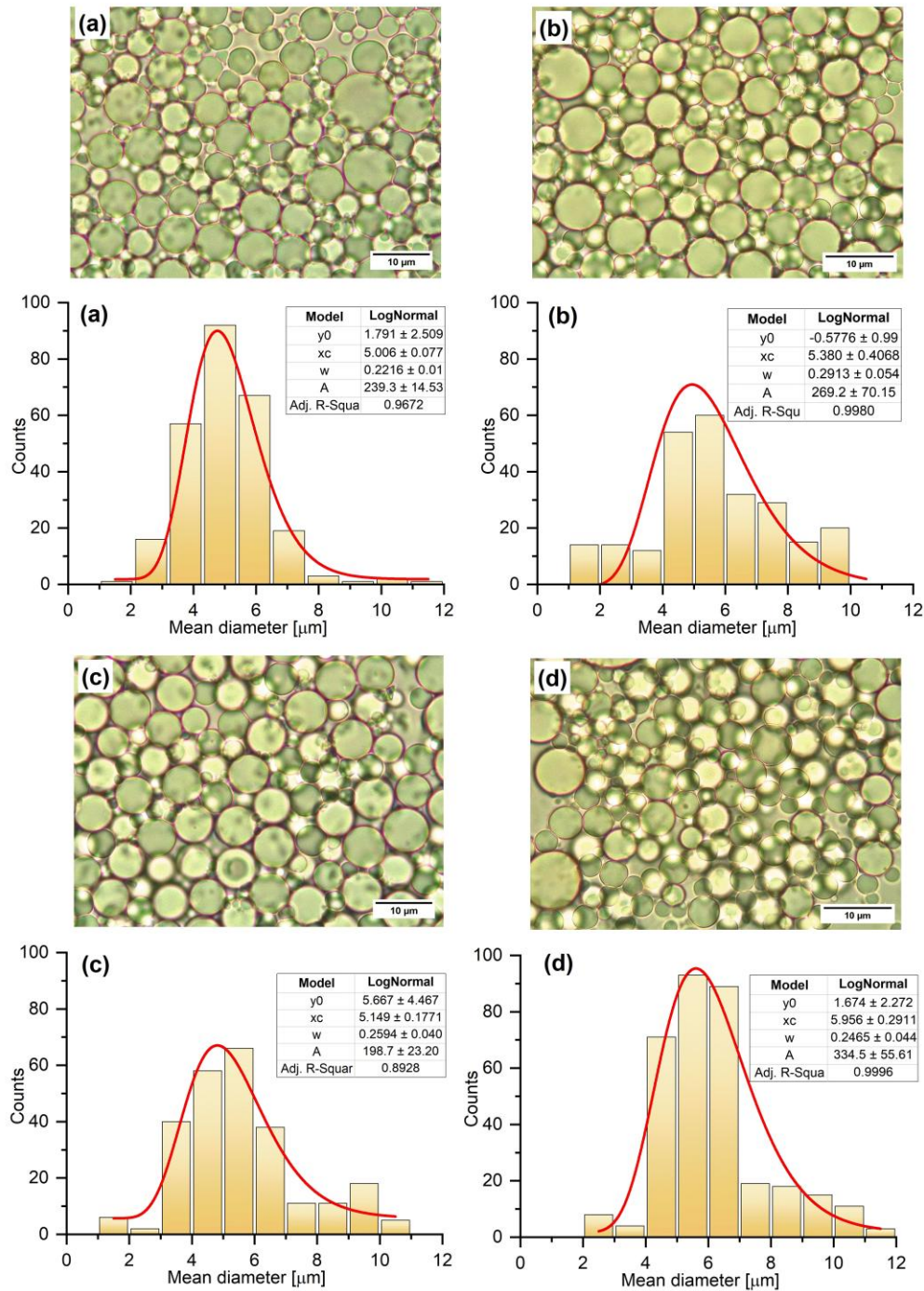
Por otro lado, también se ha abordado ampliamente en la literatura la posible acción sinérgica entre surfactantes y nanopartículas para mejorar la estabilidad, la reología y la estructura interfacial de las emulsiones Pickering (Wei et al., 2020), con un enfoque particular en sistemas estabilizados con partículas de sílice (Binks, Desforges, et al., 2007; Binks, Rodrigues, et al., 2007; Ghouchi Eskandar et al., 2007; Lan et al., 2007; Pichot et al., 2009). En este sentido, Binks, Desforges, et al. (2007) observaron que en emulsiones O/W estabilizadas con nanopartículas de sílice pirogénica amorfa (Aerosil 200) y un tensioactivo no iónico (alquilpolietileno(oxietileno) C_{12}E_7), la velocidad de cremado disminuía con el aumento de nanopartículas, especialmente a concentraciones intermedias de C_{12}E_7 (0.15-0.5 % p/p). En este caso, la adsorción del tensioactivo incrementó la hidrofobicidad de la sílice, reduciendo la tensión interfacial y mejorando la emulsificación. Sin embargo, la interacción entre nanopartículas y surfactante no es trivial, y se han reportado efectos antagónicos sobre la estabilidad, asociados a la adsorción competitiva en la interfase que puede generar la desorción de uno de los agentes (Katepalli & Bose, 2014; Ravera et al., 2006), así como al cambio en la humectabilidad de las partículas por la adsorción del surfactante en su superficie (Worthen et al., 2014; Zembyla et al., 2022). Por ejemplo, Pichot et al. (2010) reportó que en emulsiones O/W estabilizadas con nanopartículas de sílice hidrófila (1 % p/p) y surfactantes con un equilibrio hidrófilo-lipofílico (HLB) entre ~ 4 (hidrofílicos) y ~ 14.9 (hidrofobos), a concentraciones moderadas de surfactante hidrófobo ($\text{HLB} \geq 14$), se producía una competencia por la adsorción, lo que provocaba el desprendimiento de las partículas de la interfase. En contraste, con surfactantes hidrofílicos ($\text{HLB} \sim 4$), la estabilización Pickering se mantenía en todas las concentraciones. De manera similar, Katepalli & Bose (2014) estudiaron la estabilidad

de emulsiones O/W de dodecano en agua, estabilizadas con surfactantes de diferente naturaleza: dodecilsulfato de sodio (SDS; aniónico), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB; catiónico) y Triton X-100 (no iónico) ante la incorporación de partículas de sílice pirógena (Aerosil 200). La estabilidad dependió de las interacciones surfactante-partícula y las condiciones de mezcla: con SDS, las interacciones repulsivas no afectaron la emulsión; con CTAB, las interacciones atractivas indujeron la separación de fases y, a mayor concentración de partículas, la desorción del surfactante, dando lugar a gotas estabilizadas solo por partículas. Con Triton X-100, una agitación vigorosa permitió la estabilización conjunta por surfactantes y partículas. Sobre la base de estas discusiones y los resultados obtenidos, la sinergia entre nanopartículas y surfactantes en la estabilización de emulsiones está estrechamente modulada por los regímenes de concentración, la fase inicial de dispersión de cada agente y, fundamentalmente, sus propiedades fisicoquímicas, en particular el balance hidrofílico-lipofílico. Un control adecuado de estos factores favorece una adsorción complementaria de ambos agentes en la interfase, promoviendo así una red estructural estable en lugar de una interacción competitiva (Pichot, 2012).

La **Figura 4** presenta las micrografías ópticas y la correspondiente distribución del tamaño de gota para emulsiones estabilizadas con la mínima y máxima concentración de surfactante, así como con la concentración máxima de nanopartículas, tanto para hexadecilpiridinio como para Tergitol (E_{5000-y} ; $y=1.5,3.5$). Los resultados evidenciaron la formación de sistemas monomodales (con coeficientes de variación entre $\approx 4\%$ y 5%), caracterizados por una disposición de gotas estrechamente espaciada y con un buen ajuste a una distribución log-normal, la cual es ampliamente utilizada en la formulación de emulsiones obtenidas mediante un proceso de agitación único (Salager, 2000).

Figura 4.

Microscopía óptica y distribución del tamaño promedio de gota para los sistemas: (a) $E_{5000-3.5 H}$, (b) $E_{5000-1 H}$, (c) $E_{5000-3.5 T}$ y (d) $E_{5000-1 T}$.



Nota. Los datos se ajustaron a una distribución log-normal mediante la función: $y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}wx} e^{-\frac{(\ln x/xc)^2}{2w^2}}$

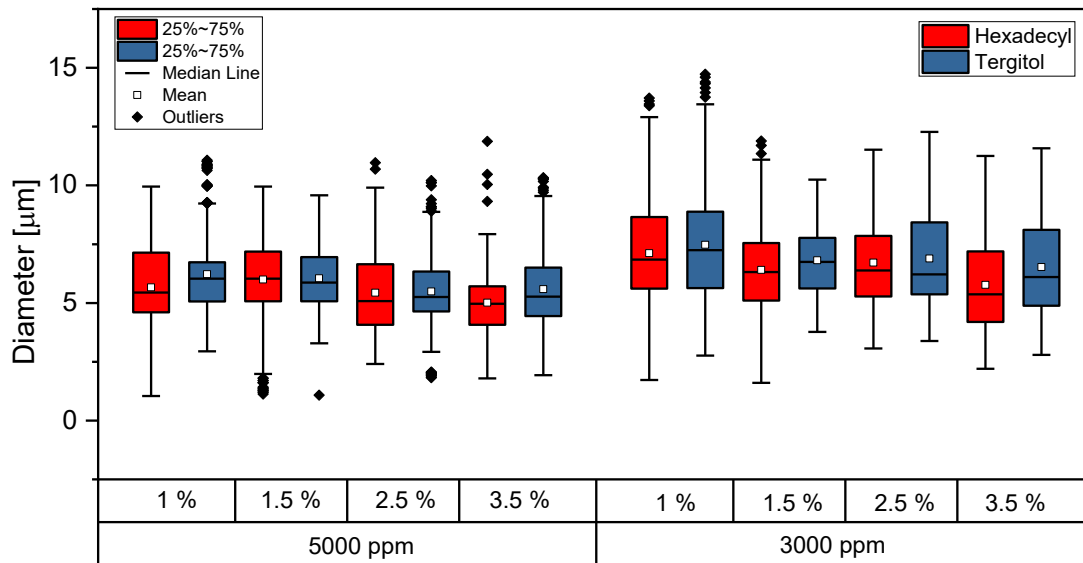
De acuerdo con esto, se observó que al aumentar la concentración de hexadecilpiridinio de 1 a 3.5 % p/v, el diámetro promedio de las gotas se redujo en $0.374 \pm 0.417 \mu\text{m}$ (**Figura 4 a-b**). En contraste, para el Tergitol, este incremento en la concentración produjo una disminución del diámetro promedio de $0.807 \pm 0.341 \mu\text{m}$ (**Figura 4 c-d**). La magnitud de esta reducción es consistente con un estudio previo (Gómez-Sanabria et al., 2024; Gómez Sanabria & Lucas Lancheros, 2022), donde un incremento del 5 % p/v en la concentración de Tergitol condujo a una disminución ligeramente mayor en el diámetro promedio de gota ($1.280 \pm 0.607 \mu\text{m}$). De igual forma, en la literatura se ha documentado que el tamaño de las gotas generalmente disminuye con el aumento del contenido de surfactante hasta alcanzar la concentración micelar crítica, más allá de la cual el tamaño permanece constante (Aveyard et al., 2003a; Wu & Ma, 2016). Teóricamente, una mayor concentración de surfactante reduce el tamaño promedio de las gotas al disminuir la tensión interfacial entre las fases, facilitando así el rompimiento de las gotas durante el proceso de emulsificación (Fernandez et al., 2004; Salager, 2007; Sjöblom, 2006; Tadros, 2016). En línea con esta tendencia, los tamaños promedio de gota registrados en el estudio previamente mencionado, para una concentración de 7.5 % p/v, fueron de $3.439 \pm 0.327 \mu\text{m}$ para hexadecilpiridinio y $2.520 \pm 0.0873 \mu\text{m}$ para Tergitol, valores inferiores a los obtenidos en el presente estudio con concentraciones más bajas de surfactante (Gómez-Sanabria et al., 2024; Gómez Sanabria & Lucas Lancheros, 2022).

De manera complementaria, la **Figura 5** muestra que no hay diferencias significativas en el tamaño promedio de gota en función del surfactante empleado, exhibiendo valores en un rango entre $\sim 5 \mu\text{m}$ y $7.3 \mu\text{m}$. Es importante destacar que el mayor tamaño de gota se registró en las emulsiones estabilizadas con la menor concentración tanto de surfactante como de nanopartículas (E_{3000-1}), con valores de $6.89 \pm 0.15 \mu\text{m}$ para el hexadecilpiridinio y de $7.29 \pm 0.71 \mu\text{m}$ para el Tergitol. Estos resultados indican que la concentración de nanopartículas también tiene un efecto directo sobre el tamaño de gota, similar al observado con la concentración de surfactantes. Pichot et al. (2009), reportaron que en emulsiones O/W estabilizadas con sílice, un aumento en la concentración de partículas de 0.2 al 2 % p/p, redujo el diámetro promedio de las gotas en aproximadamente un 63 %. Este efecto se atribuye al incremento en el gradiente de concentración de partículas de sílice, lo que actúa como fuerza impulsora que acelera su difusión hacia la interfase aceite-agua, favoreciendo la estabilización de gotas más pequeñas al ralentizar o incluso detener

la recoalescencia durante el proceso de emulsificación. Esta tendencia también ha sido reportada por otros autores (Aveyard et al., 2003b; Cifuentes Vergel, 2019; Q. Li et al., 2020; Worthen et al., 2014).

Figura 5.

Efecto de la concentración de nanopartículas y surfactante sobre el tamaño promedio de gota.

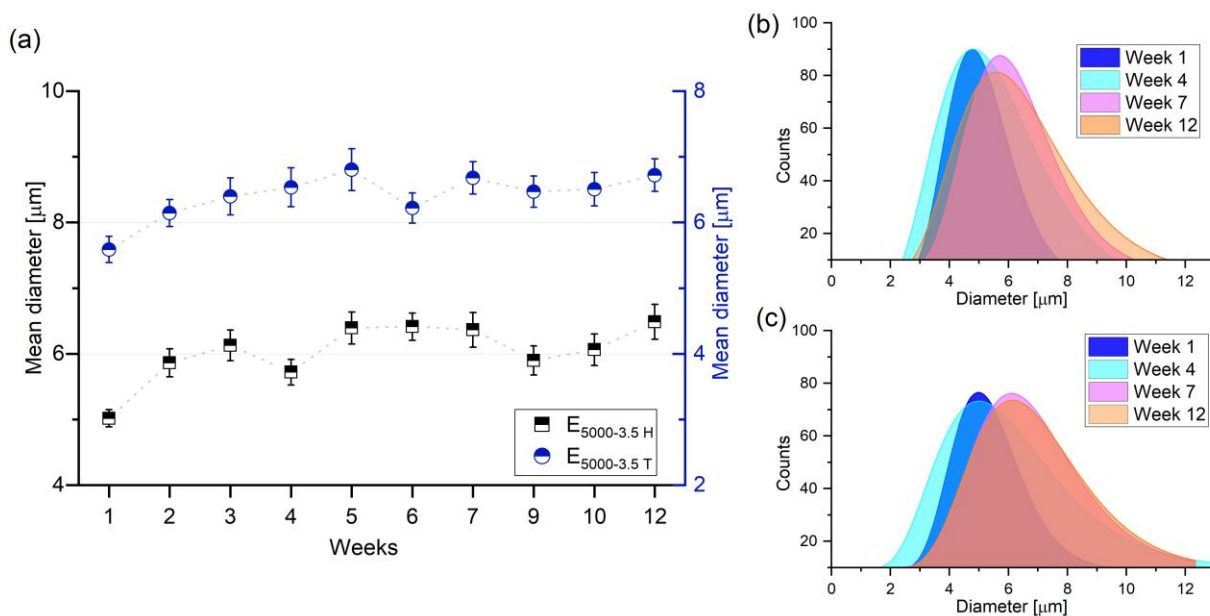


Por otro lado, al considerar los sistemas estabilizados simultáneamente con nanopartículas/surfactantes, diversos autores han concluido que los surfactantes desempeñan un papel más dominante en la reducción del tamaño de las gotas debido a su capacidad para reducir la tensión interfacial, mientras que las nanopartículas contribuyen principalmente a reducir la coalescencia al actuar como una barrera estérica en la interfase (Binks, Desforges, et al., 2007; Binks, Rodrigues, et al., 2007). En este contexto, Binks, Rodrigues, et al. (2007) observaron una reducción en el tamaño de las gotas de 60 µm a 15 µm en una emulsión O/W, al aumentar la concentración del surfactante catiónico (bromuro de cetrimonio-CTAB). Posteriormente, en presencia de una concentración de sílice del 2 % p/p, el tamaño de las gotas también disminuyó progresivamente a medida que se incrementó la concentración de CTAB, hasta alcanzar un máximo de 6×10^{-2} M. Sin embargo, en el sistema mixto, el tamaño de las gotas fue generalmente mayor en comparación con las emulsiones estabilizadas con surfactante. Esto se atribuyó a la disminución de la disponibilidad de surfactante libre para la adsorción en la interfase aceite-agua, ya que parte del surfactante se adsorbió en la superficie de las partículas. De manera similar, Binks,

Desforges, et al. (2007) formularon emulsiones O/W estabilizadas con surfactantes del tipo C_nE_m (éter polioxietilénico de alquilo, con $n=12$, $E=7$) y sílice hidrofílica, obteniendo tamaños promedio de gota entre 4 y 14 μm . Aunque no identificaron una tendencia clara en el diámetro promedio de las gotas al variar la concentración de los agentes estabilizantes, el mayor tamaño de gota (13.4 μm) lo obtuvieron con las concentraciones más bajas de surfactante (0.1 % p/p) y partículas (0.5 % p/p), como se evidenció en nuestro caso.

Figura 6.

Evolución temporal del tamaño promedio de gota: (a) Diámetro promedio de gota para los sistemas $E_{5000-3.5H}$ y $E_{5000-3.5T}$; (b) Variación de la distribución Log-normal para $E_{5000-3.5H}$ y (c) Variación de la distribución Log-normal para $E_{5000-3.5T}$.



A partir de los resultados previamente obtenidos, se llevó a cabo un seguimiento durante 12 semanas a las emulsiones estabilizadas con la máxima concentración de cada agente ($E_{5000-3.5}$). Los resultados mostraron emulsiones con un cambio moderado en el tamaño promedio de gota, con incrementos de $1.44 \pm 0.095 \mu\text{m}$ para el hexadecilpiridinio ($E_{5000-3.5H}$) y de $1.12 \pm 0.211 \mu\text{m}$ para el Tergitol ($E_{5000-3.5T}$) al finalizar el tiempo de evaluación. Si bien se observó un ligero incremento en la polidispersidad, reflejado en un ensanchamiento de la distribución de tamaños (**Figura 6b-c**), los sistemas conservaron su carácter monomodal. Este

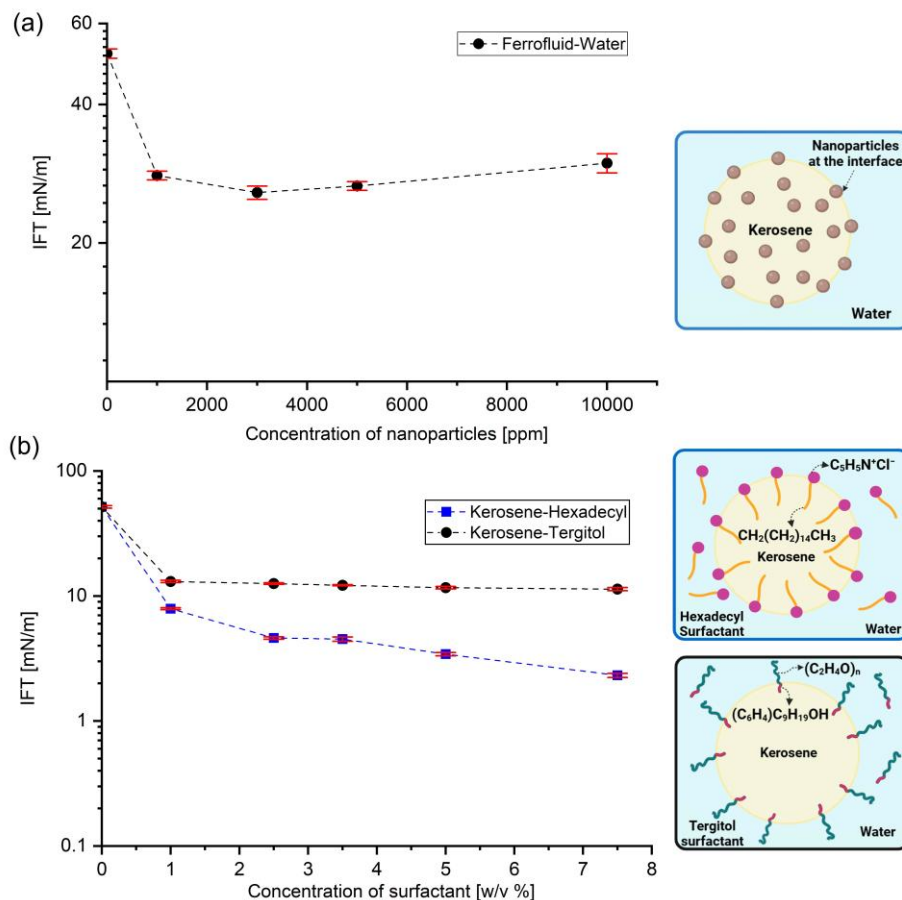
cambio podría atribuirse al fenómeno de maduración de Ostwald, en el cual la solubilidad finita de las fases provoca la dilución progresiva de las gotas más pequeñas, permitiendo que sus moléculas se difundan y se incorporen a gotas de mayor tamaño. Como resultado, la distribución de tamaños se modifica de manera gradual sin cambios abruptos en el diámetro promedio de las gotas (Tadros, 2016). Asimismo, es posible que haya ocurrido un proceso de coalescencia débil, dado que una coalescencia significativa provocaría un aumento considerable en el tamaño promedio de gota, así como la presencia macroscópica de aceite libre (Ver **Figura 2**), lo cual no se observó en los sistemas evaluados. Adicionalmente, la magnitud de este cambio es coherente con los valores reportados en la literatura, destacando que los estudios de estabilidad se han realizado en intervalos de tiempo más cortos, generalmente no superiores a un mes (Pal, 1996; Pichot et al., 2009; Sobhaninia et al., 2017).

Por último, se realizó un análisis complementario basado en mediciones de tensión interfacial, con el objetivo de determinar el mecanismo de estabilización predominante de las emulsiones en función de la naturaleza del surfactante. Para ello, se examinaron inicialmente los sistemas base, es decir, el sistema ferrofluido-agua sin surfactante (**Figura 7a**) y los sistemas solución de surfactante-keroseno, en ausencia de nanopartículas (**Figura 7b**). Estas mediciones permitieron analizar el efecto individual de cada agente sobre la tensión interfacial. De acuerdo con la **Figura 7a**, la tensión interfacial entre el keroseno y el agua es de 51.6 ± 1.2 mN/m, valor consistente con los valores reportados en la literatura (Johansen, 1924; Saien & Fadaei, 2018; Y. Zhang et al., 2021). Al incorporar las nanopartículas al keroseno (i.e, ferrofluido), la tensión interfacial disminuyó a 27.5 ± 0.5 mN/m, sin variaciones significativas para concentraciones superiores a 1000 ppm; lo que sugiere una actividad interfacial moderada de las nanopartículas funcionalizadas. En contraste, los surfactantes alcanzaron una reducción más significativa de la tensión interfacial; como se muestra en la **Figura 7b**. En particular, para el hexadecilpiridinio se observó una disminución proporcional con el incremento de su concentración, alcanzando un valor de 4.52 ± 0.18 mN/m a una concentración de 3.5 % p/v hasta un mínimo de 2.32 ± 0.09 mN/m al incrementar la concentración a 7.5 % p/v. Por su parte, el Tergitol mantuvo la tensión interfacial en aproximadamente 12.2 ± 0.1 mN/m, sin variaciones adicionales al aumentar su concentración. Estos resultados confirman que la reducción de la tensión interfacial se atribuye principalmente a la acción de los surfactantes, con contribuciones adicionales, aunque moderadas, por parte de las

nanopartículas funcionalizadas, las cuales pueden migrar hacia la interfase, como se ilustra en el esquema insertado en la **Figura 7a**.

Figura 7.

Mediciones de tensión interfacial de sistemas individuales: (a) sistema ferrofluido-agua, y (b) sistemas keroseno-solución surfactante. Los recuadros insertados muestran esquemas representativos de los mecanismos de estabilización: en el caso del hexadecilpiridinio, por interacciones electrostáticas, y en el del Tergitol, por impedimento estérico.

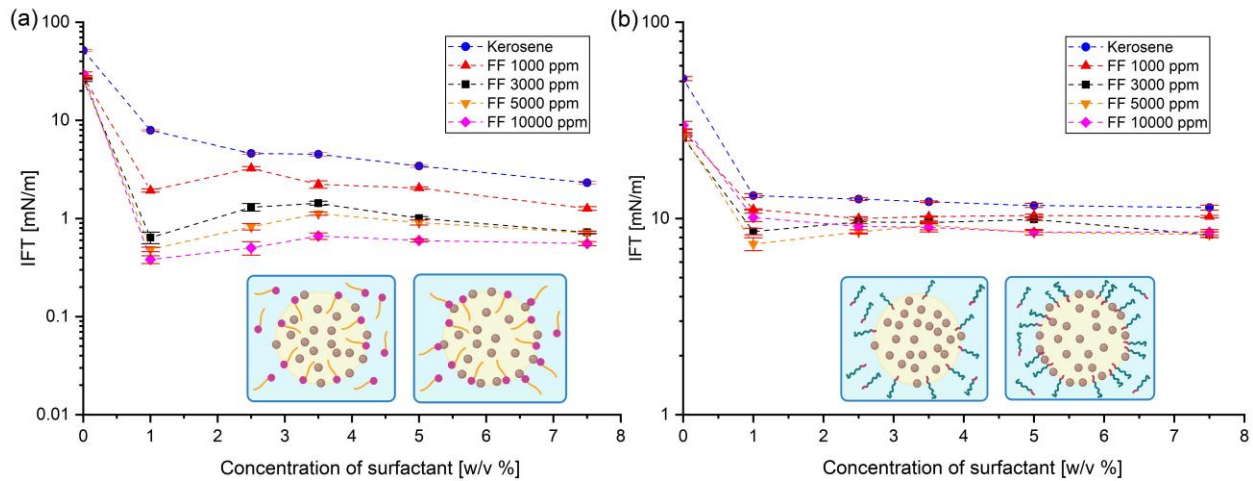


Al evaluar la tensión interfacial en los sistemas nanopartícula-surfactante, la **Figura 8** muestra variaciones relevantes en función del surfactante utilizado. En el caso del hexadecilpiridinio, se observó que un incremento de la concentración de nanopartículas promovió una reducción de la tensión interfacial en todas las concentraciones de surfactante, observándose los valores más bajos a la concentración más elevada de nanopartículas (10000 ppm). Cabe destacar que, en presencia de nanopartículas, el efecto de la concentración de surfactante no fue

tan pronunciado en comparación con el observado en su ausencia (i.e., sistema de solución acuosa de hexadecilpiridinio y keroseno, **Figura 7b**). Estos resultados sugieren dos posibles mecanismos: en primer lugar, un efecto competitivo entre las nanopartículas y el tensioactivo en la interfase aceite/agua, en la que una mayor concentración de nanopartículas podría inhibir la adsorción de hexadecilpiridinio en la interfase (véase el esquema insertado a la izquierda en la **Figura 8a**); en segundo lugar, una interacción entre las nanopartículas presentes en la interfase y la cabeza catiónica del hexadecilpiridinio, que reduciría la cantidad de tensioactivo libre disponible para adsorberse en la interfase debido a su adsorción previa sobre la superficie de las nanopartículas (véase el esquema insertado a la derecha en la **Figura 8a**). En contraste, en el caso del Tergitol, la presencia de nanopartículas no alteró significativamente la correlación entre la concentración de Tergitol y la tensión interfacial, siguiendo la misma tendencia que en ausencia de nanopartículas. Este comportamiento sugiere una menor probabilidad de interacción entre el Tergitol y las nanopartículas, lo cual puede atribuirse a la naturaleza no iónica del tensioactivo. En consecuencia, ambos agentes podrían adsorberse simultáneamente en la interfase a medida que aumenta su concentración, sin generar un efecto competitivo (véase el esquema inserto a la derecha en la **Figura 8b**). En este contexto, Pichot et al. (2012), reportaron un comportamiento similar en emulsiones O/W estabilizadas con Tween 60 y partículas de sílice. En ausencia de partículas, la tensión interfacial varió levemente con la concentración de surfactante, disminuyendo de 8 mN/m a 6 mN/m al incrementar la concentración de 0.2 a 1.4 % p/p. Es importante destacar que tanto Tween 60 como Tergitol son tensioactivos no iónicos con valores de HLB similares (14.9 y 17.8, respectivamente) (Pichot et al., 2012; Sigma-Aldrich), lo que podría explicar la tendencia comparable en la reducción limitada de la tensión interfacial. En presencia de partículas, se observó que a concentraciones iguales o superiores al 0.6 % p/p de Tween 60, la tensión interfacial fue similar con o sin partículas, lo que sugiere que el surfactante puede desplazar las partículas de la interfase o impedir su adsorción al saturar rápidamente la superficie durante el proceso de emulsificación.

Figura 8.

Mediciones de tensión interfacial de los sistemas nanopartícula-surfactante en función de la concentración de ambos agentes: (a) concentración de hexadecilpiridinio; (b) concentración de Tergitol. Los recuadros insertados representan esquemáticamente los mecanismos de estabilización.



1.2.2 Caracterización reológica

Con el objetivo de analizar el efecto de las variables de formulación (la naturaleza de los surfactantes) y composición (concentración de surfactante y nanopartículas) sobre la dinámica de flujo de las emulsiones, se realizaron curvas de flujo en estado estacionario ($\eta(\dot{\gamma})$ and $\tau(\dot{\gamma})$) de las formulaciones a todos los niveles de concentración, tanto para hexadecilpiridinio E_{x-yH} (**Figura 9**) como para Tergitol E_{x-yT} (**Figura 10**). Los resultados obtenidos evidenciaron un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento (*shear-thinning*) en todas las emulsiones formuladas, caracterizado por una disminución de la viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$). Varios estudios en este campo han demostrado que existe una transición del comportamiento newtoniano al no-newtoniano a medida que aumenta la fracción de volumen de la fase interna de la emulsión (ϕ) (Barnes, 1994; Derkach, 2009; Pal, 2000). En consecuencia, para emulsiones concentradas ($\phi > 0.2$) (Tadros, 2004; Tadros, 2016), como es en nuestro caso, este es un comportamiento típico (Katepalli et al., 2016; Pal, 2000; Pal, 1996; Yaghi, 2003).

Para explicar este comportamiento, se han propuesto mecanismos complementarios en la literatura. Por ejemplo, Tadros (2016), sugiere que la transición a un comportamiento no

newtoniano resulta principalmente de un equilibrio entre el movimiento browniano, las interacciones coloidales y las fuerzas hidrodinámicas. Las interacciones brownianas aleatorizan la posición de las gotas, mientras que las interacciones coloidales conducen a la formación de agregados transitorios. Sin embargo, las fuerzas hidrodinámicas, que van más allá de las interacciones coloidales, organizan las gotas en estructuras dispuestas en capas, interrumpiendo así los agregados transitorios y contribuyendo a la respuesta de adelgazamiento observada. Otros estudios han investigado los mecanismos y etapas de la deformación de gotas líquidas en flujos de cizalla. Se ha observado que las gotas inicialmente esféricas se deforman en elipsoides bajo cizallamiento, reduciendo su área de sección transversal en la dirección del flujo y, en consecuencia, la disminución de la viscosidad de la emulsión (Derkach, 2009; Foglino et al., 2018; Ishida & Matsunaga, 2020).

Figura 9.

Curva de flujo para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio en función de la concentración de surfactante y nanopartículas: (a-b) E_{5000-y_H} y (c-d) E_{3000-y_H} . Las líneas continuas corresponden a los modelos de ajuste.

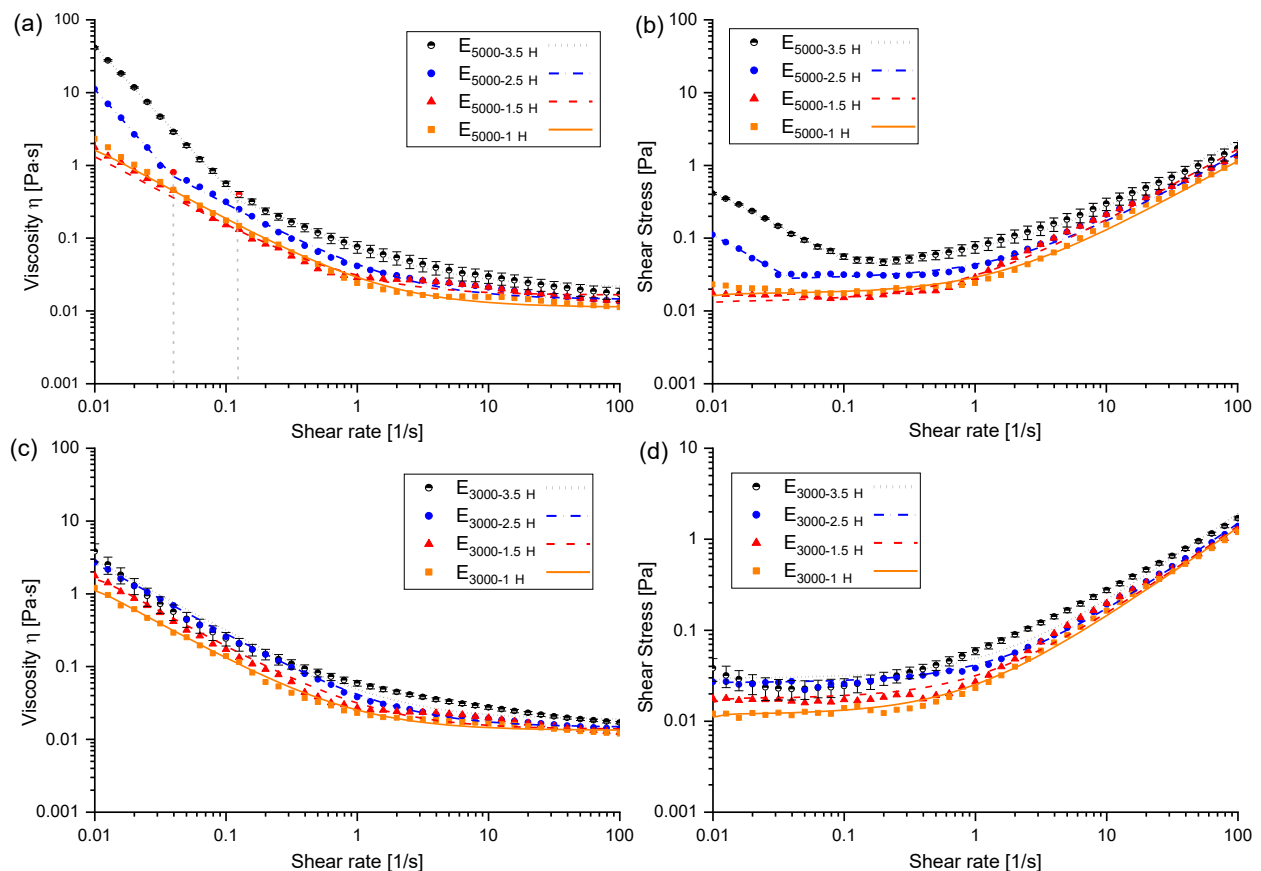
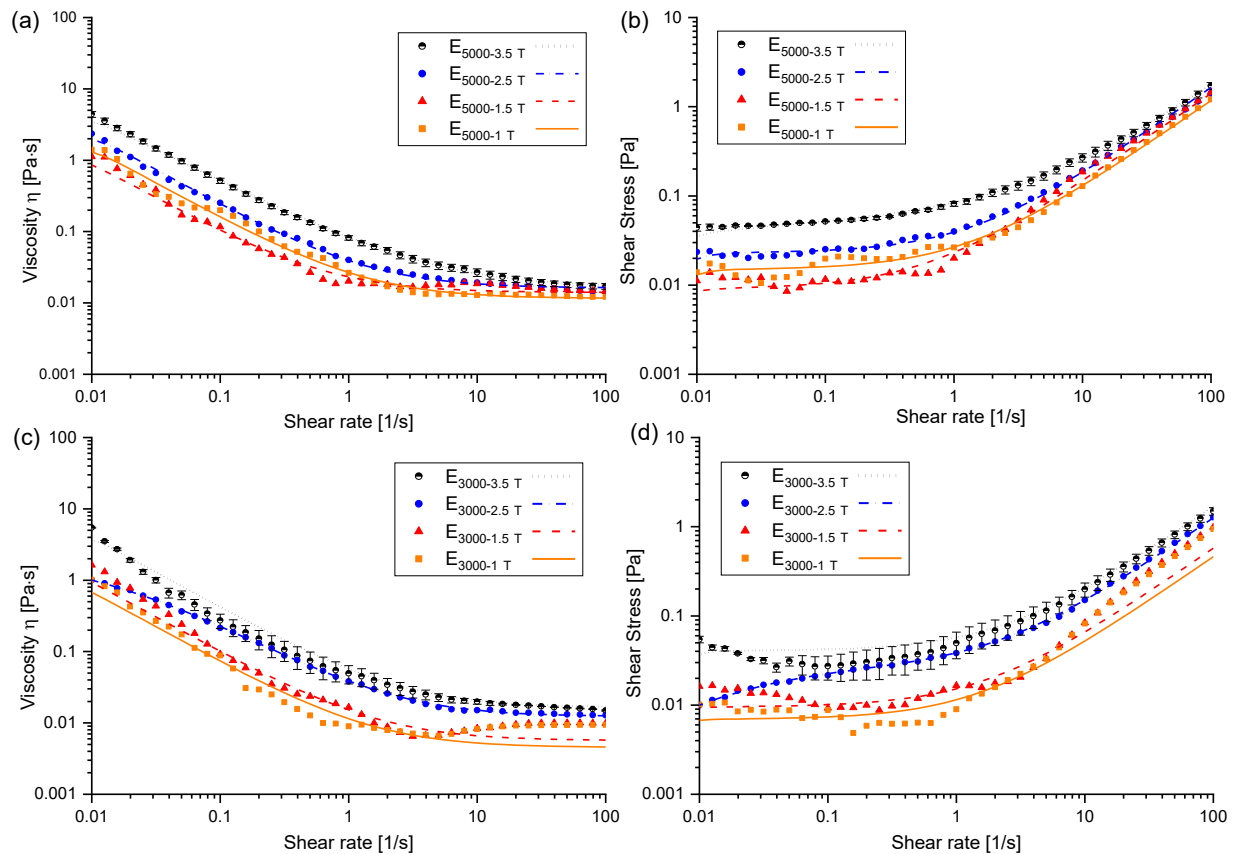


Figura 10.

Curva de flujo para emulsiones estabilizadas con Tergitol en función de la concentración de surfactante y nanopartículas: (a-b) $E_{5000-yT}$ y (c-d) $E_{3000-yT}$. Las líneas continuas corresponden a los modelos de ajuste.



Por otra parte, las **Figura 9** y **Figura 10**, evidencian que el efecto de la concentración de surfactante es más predominante que el de las nanopartículas, aunque su influencia sigue siendo moderada. A concentraciones elevadas de surfactante (2.5 y 3.5 % p/v), se evidencia un adelgazamiento por cizallamiento más pronunciado, así como una mayor viscosidad en todo el rango de cizallamiento aplicado, tanto para las emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio como con Tergitol. De acuerdo con la literatura, el cambio en la viscosidad de las emulsiones en función de la concentración de surfactante suele estar intrínsecamente correlacionado con modificaciones en el tamaño promedio de gota y su distribución, lo cual se ha explicado a través de diferentes planteamientos : (1) el tamaño de gota influye en la relación volumen/superficie, de modo que la viscosidad aumenta con la disminución del tamaño promedio de gota, siguiendo una

ley de potencia inversa (ver Ec.18 en Salager (2000))(Derkach, 2009; Tadros, 2016) (2) en relación con la primera, el espesor de la capa de surfactante adsorbido adquiere mayor relevancia a medida que disminuye el tamaño de la gota, debido al incremento del volumen de fase efectiva, es decir, el volumen ocupado por la gota incluyendo su capa estabilizadora (este volumen varía con la relación $\left(1 + \frac{\delta}{a}\right)^3$, donde a representa el diámetro de gota y δ el espesor de la capa de surfactante) (Barnes, 1994; Pal, 1996), (3) la polidispersidad de las gotas: para un mismo volumen de fase dispersa, en una emulsión monodispersa y estrecha, la distancia media entre gotas disminuye, lo que conduce a una mayor interacción hidrodinámica y, por ende, a un incremento de la viscosidad. Por el contrario, en emulsiones con una mayor polidispersidad, la viscosidad puede disminuir, ya que las gotas más pequeñas situadas entre las más grandes actúan como rodillos, facilitando el flujo y reduciendo la viscosidad de la emulsión (Barnes, 1994; Pal, 2000; Pal, 1996; Zhai et al., 2023).

En concordancia con estos planteamientos, y considerando los resultados obtenidos sobre el tamaño promedio de gota y su distribución (ver **Figura 4** y **Figura 5**), las moderadas variaciones en la viscosidad al incrementar la concentración de surfactante, en nuestro caso, parecen estar más asociadas a una distribución de tamaños más estrecha (por ejemplo, al comparar el aumento de concentración de 1 a 3.5 % p/v), dado que los cambios en el tamaño promedio de gota fueron reducidos ($\leq 1.5 \mu\text{m}$). De igual manera, este comportamiento resulta coherente con la similitud en la magnitud de la viscosidad observada para las emulsiones formuladas tanto con hexadecilpiridinio como con Tergitol, cuyas gotas presentaron tamaños promedio comparables.

Por otro lado, en el caso de los sistemas $E_{5000-3.5H}$ y $E_{5000-2.5H}$ se identificó una velocidad de cizallamiento crítica ($\dot{\gamma}_c$) de 0.126 y 0.0398 s^{-1} (**Figura 9a**), respectivamente, en la cual se evidencia una transición suave: la viscosidad disminuye marcadamente en un primer tramo, seguida de una reducción más progresiva. Esta disminución más pronunciada a bajas velocidades de deformación ($\leq \dot{\gamma}_c$) podría atribuirse a que, al aumentar la concentración de hexadecilpiridinio, la mayor carga superficial favorece repulsiones electrostáticas que se manifiestan con mayor intensidad en regímenes de cizallamiento bajo. A medida que se incrementa la velocidad de cizallamiento, el flujo hidrodinámico comienza a dominar el comportamiento reológico del sistema, reduciendo así la influencia de estas interacciones. En este contexto, las curvas de flujo

de estos sistemas se ajustaron a una función por partes, que integra el modelo de ley de potencia (Ecuación 1), empleado para describir específicamente la zona de dilución por cizallamiento (Tadros, 2016) ($\leq \dot{\gamma}_c$), y el modelo de Carreau-Yasuda (Ecuación 2) para describir el comportamiento posterior a la transición ($\geq \dot{\gamma}_c$).

$$\eta = \begin{cases} K\dot{\gamma}^{n-1} & \dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_c & (1) \\ \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) * (1 + (\lambda\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}} & \dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c & (2) \end{cases}$$

En la ecuación (1), K corresponde al índice de consistencia y n representa el índice de flujo, parámetro mediante el cual se puede caracterizar el comportamiento reológico del fluido: $n < 1$ indica un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento o reofluidizante (*shear-thinning*), $n = 1$ para fluidos newtonianos, y $n > 1$ para un comportamiento de engrosamiento por cizallamiento o reoespesante (*shear-thickening*) (Barnes, 2000; Tadros, 2016). En la ecuación (2), η_0 representa la viscosidad de cizalla cero, η_∞ la viscosidad infinita, λ es el tiempo de relajación a una deformación dada, n es el índice de flujo asociado al modelo de ley de potencia, y a es un parámetro que describe la suavidad de la transición entre la meseta newtoniana y la región de ley de potencia. Exceptuando estos dos sistemas ($E_{5000-3.5H}$ y $E_{5000-2.5H}$), las demás emulsiones se ajustaron únicamente al modelo de Carreau-Yasuda, el cual es ampliamente utilizado para describir el comportamiento característico de adelgazamiento por cizallamiento (Bird et al., 1987; Gallagher et al., 2019).

Las **Tablas 1 y 2** muestran los parámetros estimados para los sistemas $E_{5000-YH}$ y $E_{5000-YT}$, respectivamente, mientras que los parámetros correspondientes a los sistemas E_{3000-Y} se encuentran disponibles en el **Apéndice A**. Es importante destacar que solo se observa la meseta de viscosidad constante a altas velocidades de cizallamiento ($\dot{\gamma} > 10 \text{ s}^{-1}$), lo que permite validar el valor estimado de η_∞ con base en las curvas experimentales. En contraste, η_0 no es apreciable dentro del intervalo analizado. Aun así, el coeficiente de determinación (R^2) confirmó un ajuste preciso en todos los casos, respaldando la validez del modelo y el comportamiento característico de adelgazamiento por cizallamiento.

Tabla 1.

Parámetros estimados del modelo de ajuste (Ec.1 y Ec.2) para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio E_{5000-Y H}.

<i>Parámetro</i>	<i>E_{5000-3.5 H}</i>	<i>E_{5000-2.5 H}</i>	<i>E_{5000-1.5 H}</i>	<i>E_{5000-1 H}</i>
<i>K</i>	0.006032	0.001051		
<i>n</i>	-0.9283	-1.012		
<i>R²</i>	0.9985	0.9994		
<i>R²_{Adj}</i>	0.9983	0.9992		
<i>η₀ [Pa · s]</i>	0.4584	1.7017	2.859	2.504
<i>η_∞ [Pa · s]</i>	0.02123	0.01433	0.01651	0.01125
<i>λ [s]</i>	9.4966	61.32	216.3	145.7
<i>a</i>	2.185	3.484	3.407	3.603
<i>n</i>	0.06437	0.01508	0.01636	0.007991
<i>R²</i>	0.9888	0.9999	0.9893	0.9929
<i>R²_{Adj}</i>	0.9869	0.9999	0.9877	0.9919

Tabla 2.

Parámetros estimados del modelo de ajuste (Ec.1) para emulsiones estabilizadas con Tergitol E_{5000-Y T}.

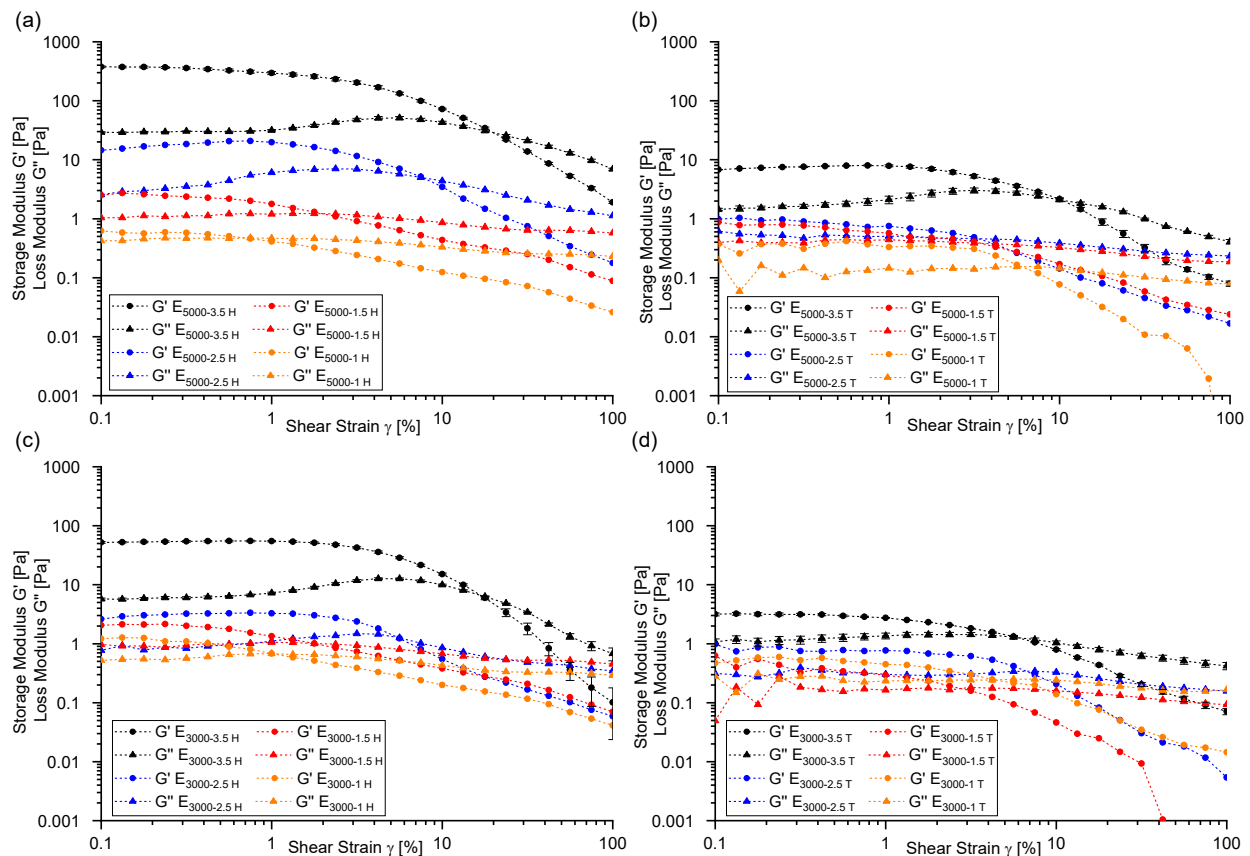
<i>Parámetro</i>	<i>E_{5000-3.5 T}</i>	<i>E_{5000-2.5 T}</i>	<i>E_{5000-1.5 T}</i>	<i>E_{5000-1 T}</i>
<i>η₀ [Pa · s]</i>	3.623	2.296	1.506	1.487
<i>η_∞ [Pa · s]</i>	0.01667	0.01619	0.01398	0.01155
<i>λ [s]</i>	94.73	99.82	164.8	99.85
<i>a</i>	9.590	4.359	2.902	5.190
<i>n</i>	0.1261	0.001685	0.003161	0.005123
<i>R²</i>	0.9936	0.9987	0.9851	0.9952
<i>R²_{Adj}</i>	0.9929	0.9985	0.9830	0.9945

La viscoelasticidad de las emulsiones se determinó mediante barridos de amplitud, evaluando las modificaciones en los módulos elástico (G') y viscoso (G''), en función de la concentración de nanopartículas y surfactante. De acuerdo con la **Figura 11**, todas las emulsiones formuladas exhibieron un comportamiento de sólido viscoelástico ($G' > G''$) a bajas deformaciones. Este predominio del módulo elástico puede ser atribuido, según lo señalado por Lee et al. (2022), al hecho de que la mayor parte de la energía se almacena elásticamente mediante la deformación de las gotas dispersas ante una fuerza aplicada. Por su parte, el componente viscoso está relacionado con la fricción interna de cada fase y la fricción interfacial entre fases,

responsables de la disipación de energía, especialmente en emulsiones con fracciones de volumen intermedias/altas. Por otro lado, en el contexto de emulsiones Pickering, diversos autores han señalado que estos sistemas exhiben una estructura tipo gel ($G' > G''$), debido a las fuertes interacciones atractivas entre partículas/gotas que facilitan la formación de puentes y agregados (French et al., 2015; Lee et al., 2012; Z. Li et al., 2020; Thareja & Velankar, 2007). Los estudios realizados por Cheng et al. (2023) y Lee et al. (2022) indican que, debido a estas interacciones, G' puede alcanzar valores hasta diez veces superiores que G'' .

Figura 11.

Barrido de amplitud a frecuencia angular $\omega=10$ rad/s para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio y Tergitol : (a) $E_{5000-yH}$, (b) $E_{5000-yT}$, (c) $E_{3000-yH}$, (d) $E_{3000-yT}$.

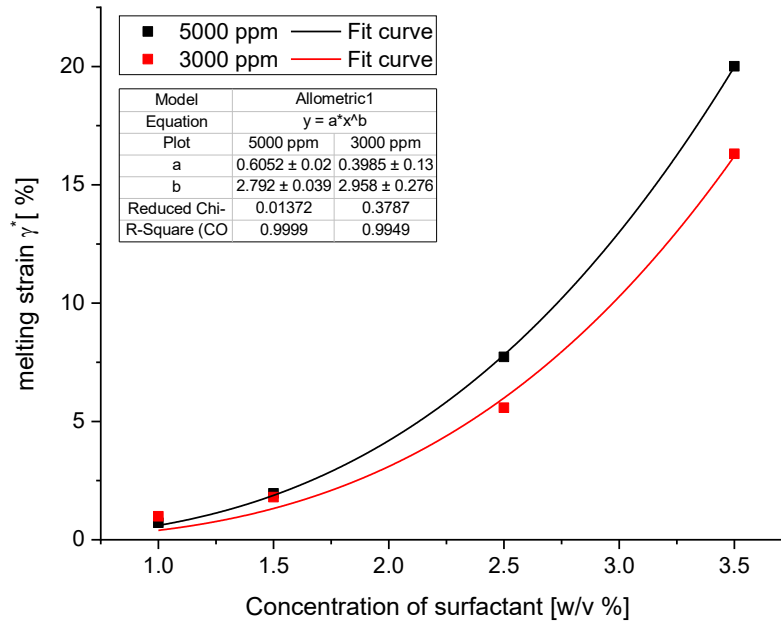


Los resultados mostraron que el comportamiento viscoelástico de las emulsiones está influenciado principalmente por el contenido de surfactante para ambos niveles de concentración de nanopartículas (E_{5000-y} ; E_{3000-y}). Por ejemplo, al incrementar la concentración de surfactante

de 1 % p/v a 3.5 % p/v, manteniendo constante la concentración de nanopartículas (E_{5000-y}), se observó un aumento de aproximadamente dos órdenes de magnitud en G' para el hexadecilpiridinio (**Figura 11a**) y de un orden de magnitud para el Tergitol (**Figura 11b**), lo cual sugiere un fortalecimiento de la rigidez estructural en estos sistemas (Mezger et al., 2014). Adicionalmente, en las emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio (**Figura 11a** y **Figura 11c**), se observó un aumento de la región viscoelástica lineal (LVE), definida como el intervalo dentro del cual G' y G'' son independientes de la deformación aplicada, así como un aumento en el punto de flujo (Mezger et al., 2014) o también denominado deformación de fusión ("*melting strain*"; γ^*) (Tadros, 2013). La deformación γ^* , corresponde a la deformación crítica, a partir de la cual se produce una transición del comportamiento tipo sólido ($G' > G''$) a un comportamiento tipo líquido viscoelástico ($G'' \geq G'$), y se considera un indicador cuantitativo de la ruptura de la estructura interna del sistema (Derkach, 2009; Tadros, 2013). En este contexto, se encontró que para los sistemas $E_{5000-yH}$ y $E_{3000-yH}$, γ^* sigue una dependencia potencial con la concentración de surfactante, como se muestra en la **Figura 12**. En contraste, aunque las emulsiones estabilizadas con Tergitol (**Figura 11b** y **Figura 11d**) también presentaron un incremento tanto en la región LVE como en γ^* , al incrementar la concentración de surfactante de 1 % p/v a 3.5 % p/v, esta tendencia fue menos definida. En general, una emulsión con una región LVE más amplia y un γ^* más alto, son indicativos de una mayor estabilidad estructural y resistencia a la deformación (Mezger et al., 2014).

Figura 12.

Variación de la deformación de fusión (γ^) en función de la concentración de hexadecilpiridinio.*



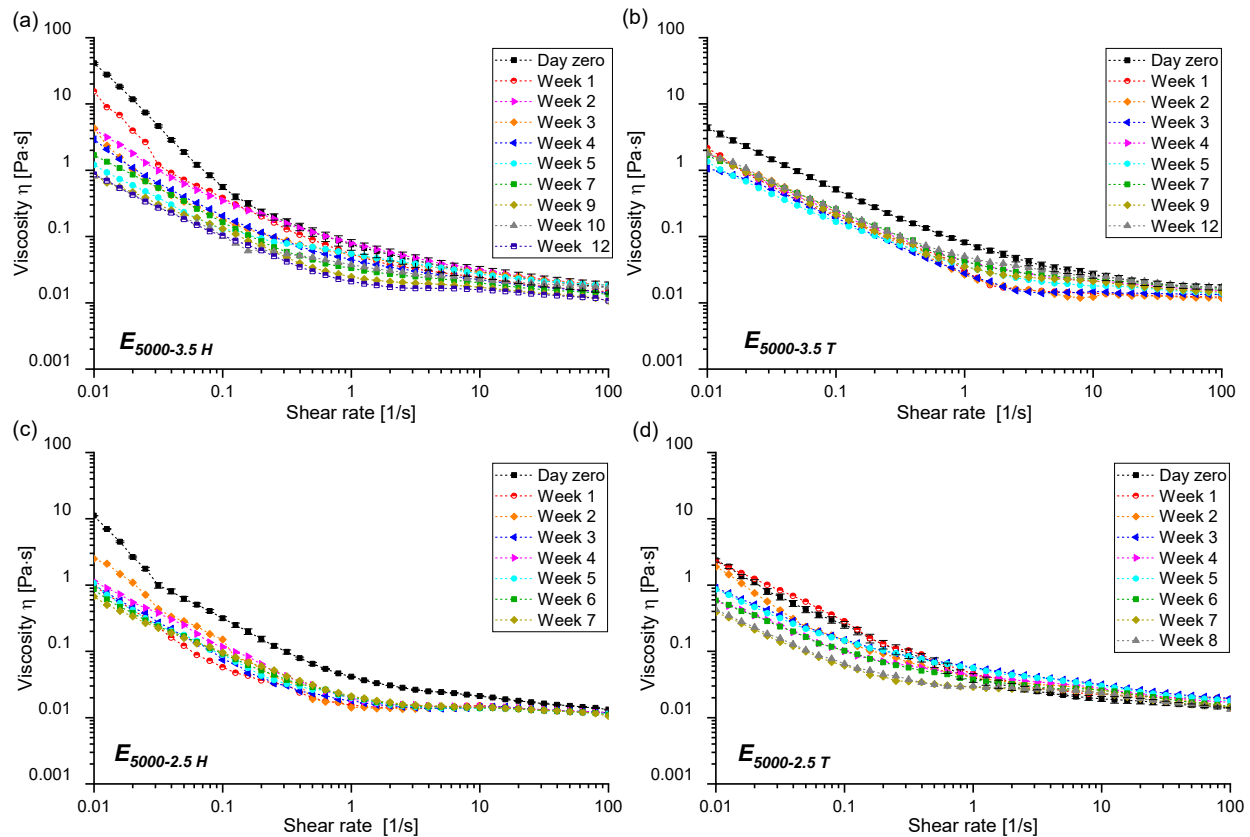
Por otra parte, el efecto de la concentración de nanopartículas se manifestó principalmente al comparar los sistemas a la concentración máxima de surfactante ($E_{x-3.5}$), donde se observó un incremento de G' de ≈ 53 Pa a 360 Pa en el sistema $E_{x-3.5H}$ al aumentar la concentración de nanopartículas de 3000 a 5000 ppm y de 3.25 Pa a 7.7 Pa para el sistema $E_{x-3.5T}$. En un contexto comparable, Q. Li et al. (2020) documentaron que la incorporación de nanopartículas de Fe_3O_4 en emulsiones O/W reforzó la membrana interfacial, dando lugar a un aumento de G' a concentraciones moderadas de nanopartículas (3-6 %p/p), en comparación con emulsiones estabilizadas únicamente con dodecilmencenosulfonato sódico (SDBS). De manera similar, Velandia et al. (2021) concluyeron que la adición de partículas incrementó la elasticidad interfacial al promover la formación de una red estructural más fuerte, producto de las interacciones entre las gotas y las partículas. En este escenario, al analizar el efecto sinérgico de nanopartículas y surfactante, se observó que para las emulsiones estabilizadas a la máxima concentración de cada agente ($E_{5000-3.5H}$ y $E_{5000-3.5T}$) se presentaba un ligero rebasamiento (“overshoot”) en G'' previo a la ruptura final de la estructura interna ($< \gamma^*$). Según Mezger et al. (2014), este fenómeno puede atribuirse al desplazamiento relativo de estructuras móviles que no están firmemente integradas dentro de la red inicial, lo que conduce a una mayor disipación de energía debido a procesos de fricción interna. Esto puede interpretarse como un colapso progresivo de la red, posiblemente causado por la formación de microfisuras, las cuales retrasan la ruptura estructural completa de la

emulsión. Este fenómeno también ha sido reportado por otros autores en emulsiones concentradas y atractivas, indicando que las redes formadas por gotas son inherentemente débiles, ya que los agregados comienzan a ceder antes de la ruptura global de la emulsión (Datta et al., 2011; Kim & Mason, 2017).

Una vez caracterizado el comportamiento reológico de las emulsiones, se realizó un monitoreo temporal de estas mediciones con el propósito de complementar la evaluación de estabilidad, pero a un nivel microestructural. Esta estrategia se fundamenta en los planteamientos de Tadros (2004), quien establece que las mediciones reológicas permiten anticipar la estabilidad a largo plazo de las emulsiones, incluso en ausencia de fenómenos macroscópicos de desestabilización. Como se observa en la **Figura 13**, la viscosidad de las emulsiones disminuyó durante la primera semana de almacenamiento, tiempo tras el cual, las variaciones fueron menos significativas. Este comportamiento es consistente con los cambios moderados en el tamaño promedio de gota y su distribución (Figura 6), lo que explica la reducción marginal de la viscosidad durante el período de estudio. De manera similar, Tadros (2004) reportó una disminución de la viscosidad inicial en emulsiones O/W estabilizadas con un surfactante no iónico (Arlatone V-100) tras una semana de almacenamiento, seguida de una reducción menos pronunciada, atribuida a ligeros aumentos en el tamaño de gota. Asimismo, Pal (1996) observó una disminución marginal de la viscosidad de emulsiones O/W, como consecuencia del envejecimiento, sin embargo, no evidenció cambios significativos en el tamaño promedio de gota al comparar las micrografías obtenidas. En el **Apéndice A** se presenta la comparación para los sistemas formulados con hexadecilpiridinio y Tergitol a menor concentración de nanopartículas ($E_{3000-3.5}$), en los cuales se aprecia la misma tendencia.

Figura 13.

Variación de las curvas de flujo en función del tiempo para las emulsiones: (a) $E_{5000-3.5 H}$, (b) $E_{5000-3.5 T}$, (c) $E_{5000-2.5 H}$, (d) $E_{5000-2.5 T}$.



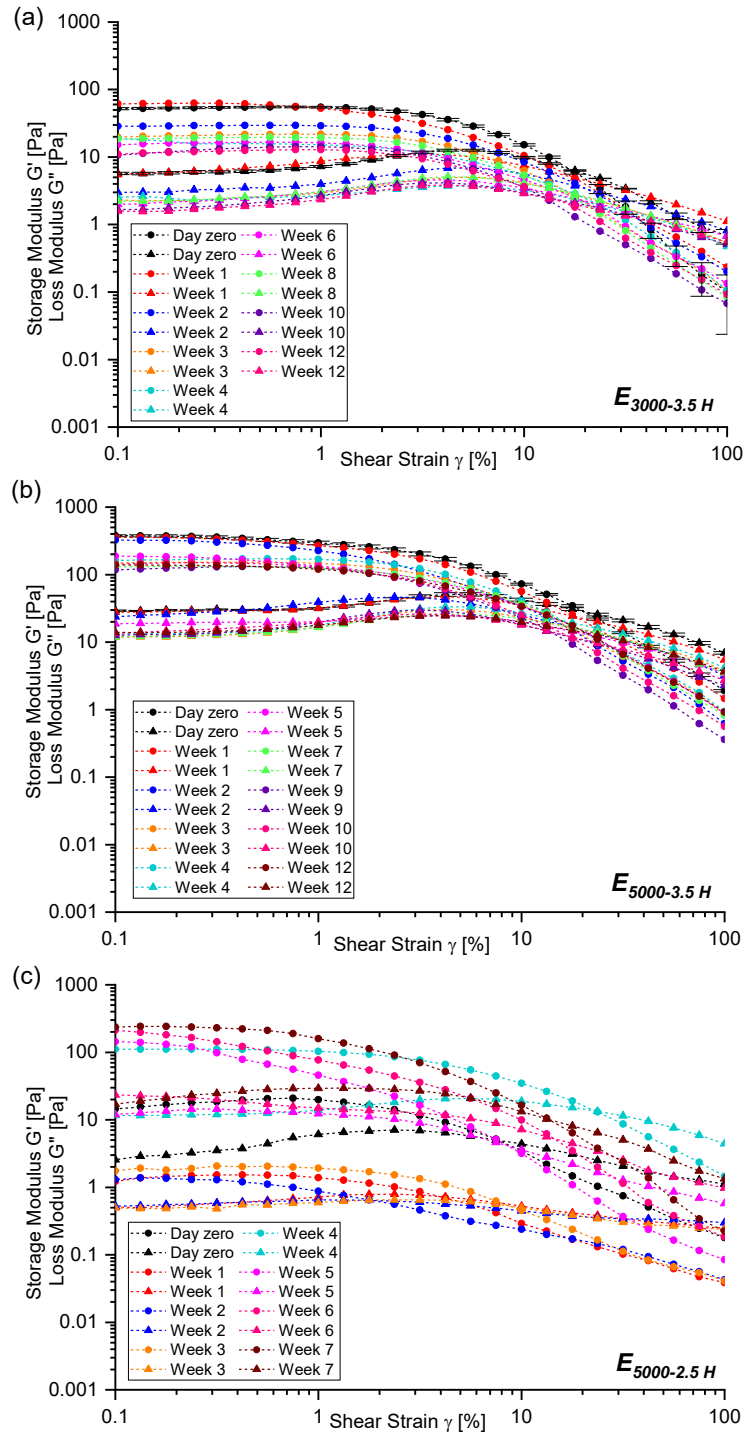
Por otra parte, en relación con la evolución temporal de los parámetros viscoelásticos, se observó que en las emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio (**Figura 14**), los sistemas $E_{3000-3.5H}$ y $E_{5000-3.5H}$, experimentaron una disminución relativa de G' de 69.68% y 43.25%, respectivamente, después de la segunda semana. Sin embargo, posterior a este tiempo, los módulos G' y G'' , la región LVE y la deformación de fusión (γ^*) permanecieron aproximadamente constantes hasta por 12 semanas. En cuanto a las emulsiones estabilizadas con Tergitol, mostraron una misma tendencia, caracterizada por una disminución inicial de G' seguida de estabilización estructural (véase **Apéndice A**). Un comportamiento comparable fue reportado por Tadros (2004) en emulsiones O/W estabilizadas con un copolímero de bloque (Synperonic PEF127), donde G' disminuyó tras dos semanas de almacenamiento aproximadamente un 82% a concentraciones de 2 % p/p de surfactante, atenuándose a 20-40% al incrementar la concentración (>3 % p/p) (ver Figura 28 en Tadros (2004)). Este proceso se asoció con un aumento en el diámetro promedio de gota de hasta un 40 %, como resultado de la coalescencia débil entre ellas. Varios autores han señalado que esta disminución de G' , después de un tiempo finito, generalmente entre 1 y 2 semanas, responde a un reordenamiento de la estructura percolada de las gotas hasta alcanzar un

equilibrio estructural, a partir del cual el sistema permanece estable (Cheng et al., 2023; Diftis et al., 2005; Hayati et al., 2007). En contraste, un aumento de G' en el tiempo se ha vinculado con la formación de flóculos irregulares, sensibles a la tensión aplicada. La estructura de estos flóculos retiene una cantidad significativa de fase continua, lo que genera un aumento aparente en la fracción volumétrica de la emulsión y, en consecuencia, un incremento en G' (Tadros, 2004).

Adicionalmente, en el sistema $E_{5000-2.5H}$ (**Figura 14**) no se observó una tendencia clara en los módulos a lo largo del tiempo, registrándose una disminución durante las primeras semanas, seguido de un crecimiento en las semanas posteriores, lo cual sugiere, a nivel microestructural, un sistema inestable. Aunque no se detectaron fenómenos de inestabilidad macroscópica durante el seguimiento fotográfico (65 días), esta se hizo evidente a los seis meses de almacenamiento. Estos resultados respaldan las afirmaciones de Tadros (2004), quien sostiene que la caracterización reológica constituye una herramienta sensible para predecir la estabilidad a largo plazo de las emulsiones, dado que los fenómenos de desestabilización macroscópica pueden requerir períodos prolongados para manifestarse.

Figura 14.

Evolución temporal de los barridos de amplitud para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio: (a) $E_{3000-3.5H}$, (b) $E_{5000-3.5H}$, (c) $E_{5000-2.5H}$.



1.2.3 Caracterización magnetoreológica

Con base en los resultados de las secciones anteriores, se seleccionaron las emulsiones estabilizadas con las concentraciones más altas de surfactante (E_{5000-y} , E_{3000-y} ; $y=2.5, 3.5$) para la caracterización magnetoreológica. En primer lugar, se realizaron curvas de flujo transitorio (i.e.,

viscosidad vs. tiempo), mediante una prueba segmentada en tres intervalos, todos a una velocidad de cizallamiento constante de 10 s^{-1} : (I) medición de la viscosidad en ausencia de campo magnético, (II) medición de la viscosidad bajo una densidad de flujo magnético (B) uniforme y perpendicular a la dirección de flujo de 328.13 mT durante cinco minutos, y (III) medición de la viscosidad posterior a la eliminación del campo, con el objetivo de evaluar la recuperación estructural del sistema.

Los resultados presentados en la **Figura 15** y la **Figura 16** evidencian que todas las emulsiones exhibieron una clara respuesta magnetoreológica durante el segundo intervalo, caracterizada por un aumento súbito y continuo de la viscosidad a lo largo del tiempo de exposición al campo. A partir del incremento relativo en la viscosidad $\left(\frac{\Delta\eta}{\eta_0}\right)$ (eje vertical derecho), se observa que la magnitud de la respuesta magnetoreológica de las emulsiones guarda mayor similitud con la de los MRFs que con la de los ferrofluidos, en concordancia con los resultados experimentales reportados por otros autores (Aruna et al., 2020; Chand et al., 2014; Shah et al., 2012). Si bien, no es posible hacer una comparación directa debido a la dependencia del cambio de viscosidad relativa con la concentración de partículas y la velocidad de cizallamiento, es importante señalar que, en los MRFs se han reportado incrementos promedio superiores a ~ 5 veces η_0 , mientras que en ferrofluidos comerciales dichos incrementos suelen ser del orden de ~ 0.4 veces η_0 (Odenbach & Thurm, 2002).

Figura 15.

Curvas de viscosidad transitoria $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio: (a) $E_{5000-yH}$, (b) $E_{3000-yH}$, divididas en tres intervalos: (I) en ausencia de un campo magnético, (II) bajo el efecto de una densidad de flujo magnético de 328.13 mT durante 5 min, y (III) después de eliminar el campo magnético.

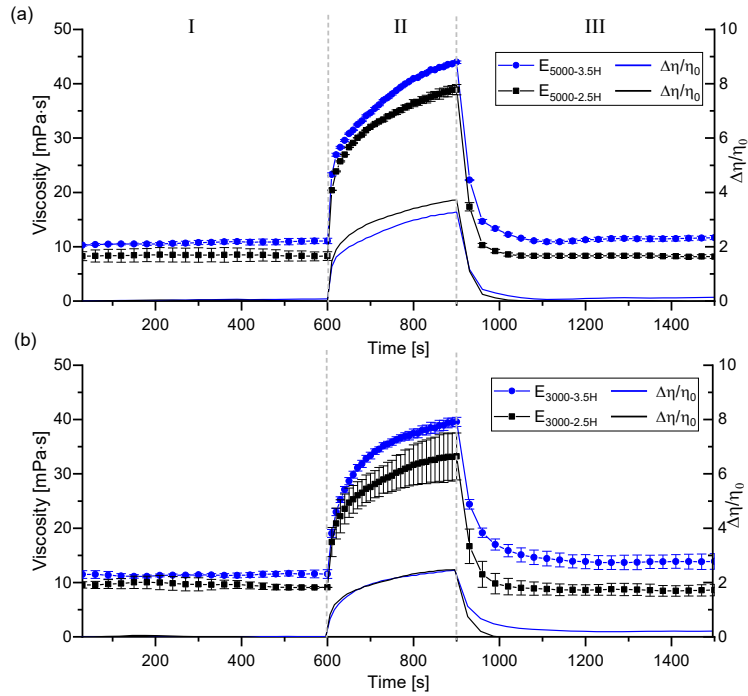
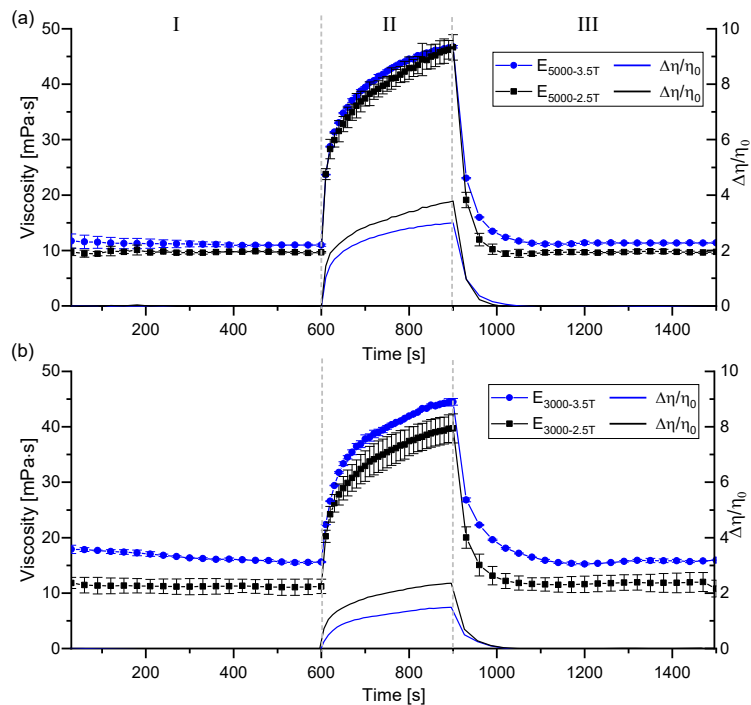


Figura 16.

Curvas de viscosidad transitoria $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ para emulsiones estabilizadas con Tergitol: (a) $E_{5000-yT}$, (b) $E_{3000-yT}$, divididas en tres intervalos: (I) en ausencia de un campo magnético, (II) bajo el efecto de una densidad de flujo magnético de 328.13 mT durante 5 min, y (III) después de eliminar el campo magnético.



Al realizar un análisis comparativo en función de la concentración de surfactante y de nanopartículas, se evidencia que ambas variables influyen en el comportamiento magnetoviscoso, aunque de manera opuesta: un incremento en la concentración de surfactante disminuye el cambio relativo en la viscosidad, mientras que un aumento en la concentración de nanopartículas lo incrementa. Sin embargo, el efecto de la concentración de nanopartículas es más dominante. Particularmente, los sistemas $E_{5000-\gamma H}$ (**Figura 15a**), mostraron incrementos relativos máximos en la viscosidad $\left(\frac{\Delta\eta}{\eta_0}\right)$ de 3.72 y 3.28 veces la viscosidad inicial η_0 (i.e., η en ausencia de campo magnético) para concentraciones de 2.5 y 3.5 % p/v, respectivamente. En contraste, una reducción en la concentración de nanopartículas $E_{3000-\gamma H}$ (**Figura 15b**), generó un cambio relativo en la viscosidad de 2.45 veces, independientemente de la concentración de surfactante.

Asimismo, las emulsiones estabilizadas con Tergitol mostraron una tendencia comparable. En los sistemas $E_{5000-\gamma T}$ (**Figura 16a**), se registró un incremento relativo de 3.79 veces η_0 a una concentración de 2.5 % p/v, el cual disminuyó a 2.99 al aumentar la concentración a 3.5 % p/v. Por su parte, en los sistemas $E_{3000-\gamma T}$ (**Figura 16b**), se observó la contribución tanto de la disminución de nanopartículas como de surfactante, con un cambio relativo de 2.36 y 1.49 veces η_0 a concentraciones de 2.5 y 3.5 % p/v, respectivamente. Esta correlación inversa entre el efecto magnetoviscoso y la concentración de surfactante, aunque en este escenario fue moderada, debido a que el incremento en la concentración de surfactante fue únicamente del 1 %, es coherente con un estudio realizado previamente, en el que observamos una disminución del cambio relativo en la viscosidad de hasta un 79.41 % al aumentar la concentración de surfactante de 2.5 a 7.5 % p/v (Gómez-Sanabria et al., 2024; Gómez Sanabria & Lucas Lancheros, 2022). Si bien los resultados de tensión interfacial (**Figura 8**), sugieren una posible interacción entre la cabeza catiónica del hexadecilpiridinio y las nanopartículas (lo cual podría limitar su capacidad de respuesta frente al campo magnético al modificar sus propiedades superficiales), en el caso del Tergitol, los cambios observados en la tensión interfacial no son lo suficientemente marcados como para establecer una relación directa. No obstante, la reducción del efecto magnetoviscoso en ambos casos podría estar más vinculada al aumento de repulsiones electrostáticas y/o estéricas a medida que se incrementa la concentración de surfactante. Estas interacciones podrían dificultar la formación de cadenas y agregados inducidos por el campo magnético, limitando así la respuesta magnetoreológica del sistema. Adicionalmente, cabe destacar que, al analizar la recuperación de

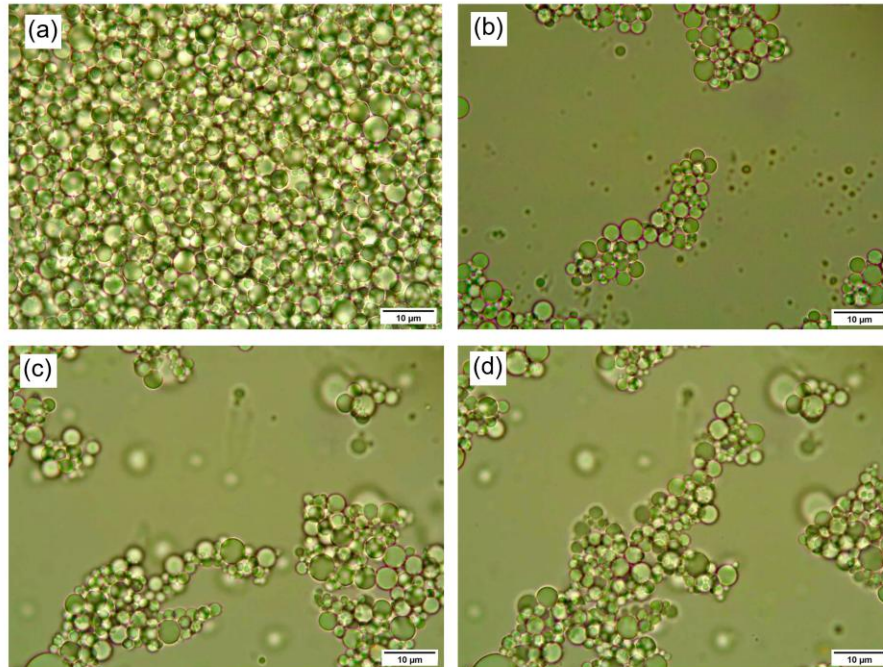
todos los sistemas durante el intervalo III, se observó que estos restablecieron completamente su estructura tras retirar el campo magnético, alcanzando aproximadamente su viscosidad inicial en un tiempo inferior a 150 s.

En este contexto, el comportamiento observado en las emulsiones puede explicarse a partir de dos efectos principales. En primer lugar, en ausencia de campo magnético, las gotas de la emulsión, que suelen corresponder al fluido magnético, independientemente del tipo de emulsión: O/W (Bibette, 1993; Chernobai & Yarmol'chik, 1993; Ivey et al., 2001; Qiao et al., 2012; Wu & Yao, 1999), W/O (Park, Chin, et al., 2001) y O/O (Jameel et al., 2023), presentan una morfología esférica y se encuentran uniformemente dispersas en el fluido portador. Sin embargo, al aplicar un campo magnético, las gotas se alargan a lo largo de las líneas del campo, adoptando una forma elipsoidal como resultado del balance entre las fuerzas magnéticas y las fuerzas de tensión interfacial (Chernobai & Yarmol'chik, 1993; Ivanov et al., 2013; Zakinyan & Dikansky, 2011). En segundo lugar, el campo magnético (orientado perpendicular a la dirección del flujo) puede inducir interacciones dipolo-dipolo entre las gotas, las cuales conducen a la formación y crecimiento progresivo de estructuras anisotrópicas alineadas a lo largo de la dirección del campo magnético, lo que aumenta la resistencia hidrodinámica y, en consecuencia, incrementa la viscosidad de la emulsión (Bashtovoi & Yarmolchik, 1994; Chernobai & Yarmol'chik, 1993; Liu et al., 1995; Qiao et al., 2012).

Con el objetivo de evidenciar esta posible reestructuración inducida por el campo magnético, se realizó microscopía óptica en presencia de dos imanes N35 planos circulares ($\varnothing = 1.54$ in), los cuales generaban un campo magnético orientado horizontalmente respecto al plano de observación. La **Figura 17** muestra que, en ausencia de campo, la emulsión presenta una distribución típica, sin embargo, en presencia de campo se observa la formación de gotas interconectadas en forma de cadenas y estructuras anisotrópicas en la dirección del campo. Si bien el control experimental sobre la formación de un mayor número de estructuras o el seguimiento de su evolución temporal resulta limitado, las imágenes proporcionan una representación cualitativa clara del fenómeno. Este comportamiento es consistente con lo reportado por Q. Li et al. (2020) en emulsiones Pickering de crudo, empleando un protocolo experimental similar (ver Figura 5 Q. Li et al. (2020)).

Figura 17.

Microscopía óptica del sistema $E_{5000-3.5H}$: (a) en ausencia de campo magnético, (b-d) bajo la acción de un campo magnético.

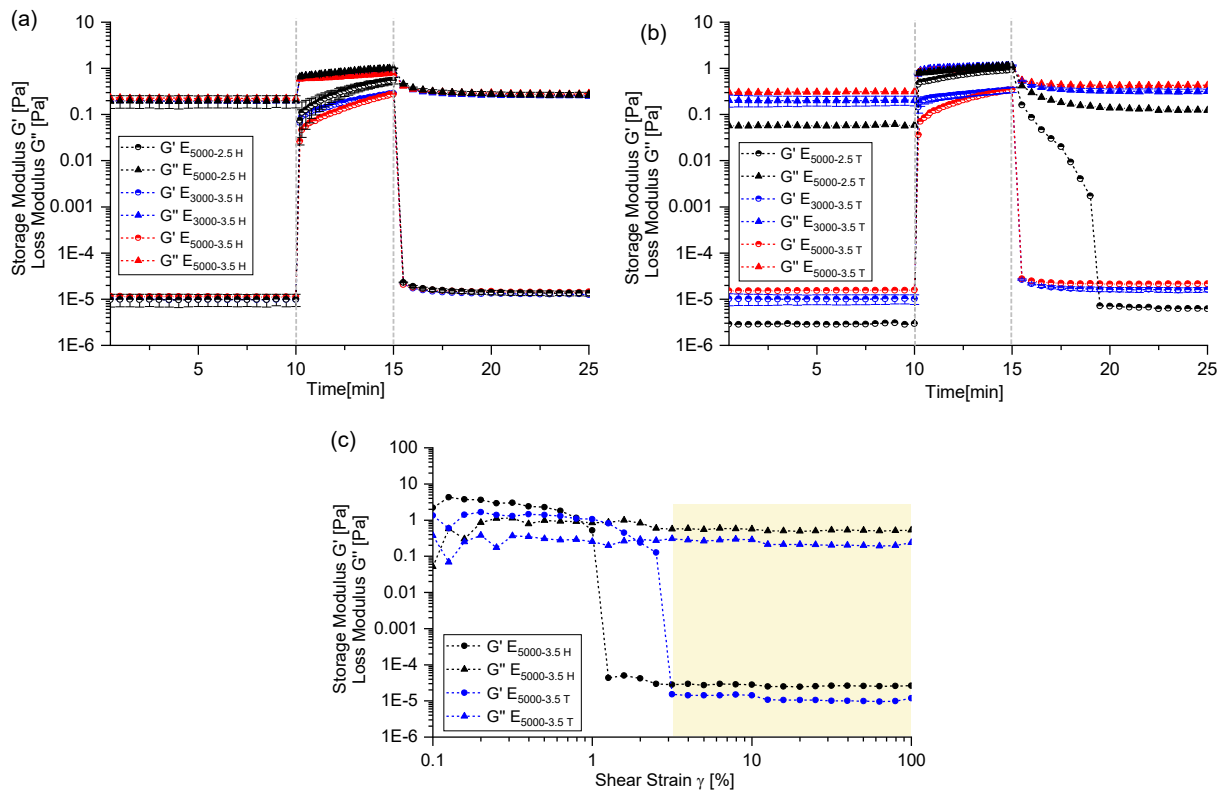


Los resultados anteriores se complementaron mediante mediciones reológicas oscilatorias, aplicando el mismo protocolo de tres intervalos a una frecuencia angular constante de $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ y una deformación de $\gamma=10\%$. De manera general, la **Figura 18** muestra que la aplicación del campo magnético provocó un aumento en ambos módulos dinámicos, sin embargo, este incremento fue significativamente mayor en el caso del módulo elástico G' , el cual aumentó hasta aproximadamente 5 órdenes de magnitud. Cabe destacar que los sistemas exhiben un comportamiento del tipo líquido viscoelástico ($G'' > G'$), debido a que las mediciones se realizaron a una deformación mayor que la deformación de fusión (γ^*), cómo se evidencia en los barridos de amplitud realizados en ausencia de campo (**Figura 18c**). A partir del análisis del comportamiento de G' y G'' , es posible inferir con mayor precisión que la aplicación del campo magnético favorece la formación de estructuras anisotrópicas, conformadas por redes de gotas fuertemente interconectadas, lo cual se refleja en el aumento significativo de G' . Por su parte, el incremento observado de G'' , podría atribuirse a una mayor disipación de energía como consecuencia de la fricción entre gotas; sin embargo, el efecto predominante está claramente asociado a la formación de dichas estructuras. Adicionalmente, en el intervalo III, se evidenció

una recuperación completa de la estructura viscoelástica con excepción del sistema $E_{5000-2.5T}$, en el cual, el campo magnético probablemente indujo cambios irreversibles en las gotas, como su subdivisión en gotas más pequeñas, lo que resultó en un incremento de los módulos dinámicos respecto al intervalo I (Cunha et al., 2018a; Cunha, 2018; Dikanskii et al., 2006).

Figura 18.

Módulos dinámicos transitorios G' y G'' a una frecuencia angular $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ y $\gamma=10\%$, dividido en tres intervalos: (I) ausencia de campo magnético, (II) bajo una densidad de flujo magnético de 328.13 mT durante 5 minutos, y (III) después de eliminar el campo magnético. Se muestran los datos para las emulsiones: (a) E_{x-yH} y (b) E_{x-yT} . La figura (c) muestra la variación de los módulos G' y G'' en función de γ , en ausencia de campo magnético, medidos con la celda MRD170/1T.



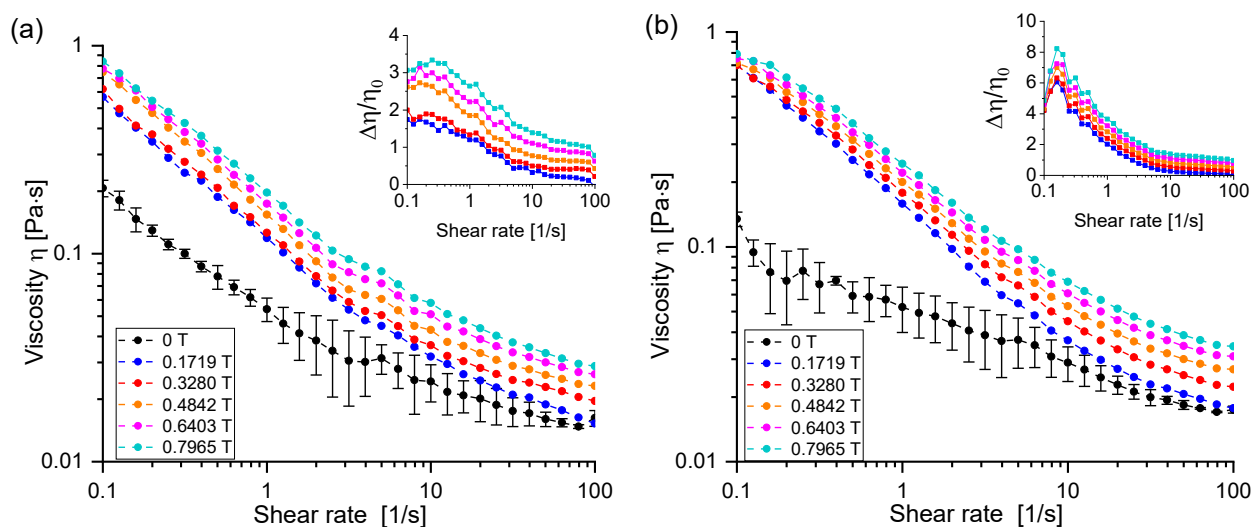
Cabe destacar que, hasta la fecha, los estudios experimentales sobre ensayos oscilatorios en emulsiones magnéticas bajo la influencia de un campo magnético son limitados. Sin embargo, los experimentos de deformación dinámica realizados por Qiao et al. (2012) bajo densidades de flujo magnético constantes (0, 0.11 y 0.22 T) y una frecuencia de $\omega = -1$ a 2 rad/s, demostraron que las fuertes atracciones magnéticas entre gotas inducidas por el campo magnético favorecen la

formación y fortalecimiento de la red estructural del sistema, lo cual se reflejó en el aumento lineal de G' con el incremento del campo, mientras que G'' no presentó variaciones significativas.

Con el objetivo de analizar la dependencia del efecto magnetoviscoso respecto a las fuerzas hidrodinámicas, se realizaron curvas de flujo en un rango de velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ de 0.1 a 100 s^{-1} en ausencia y bajo la aplicación de diferentes densidades de flujo magnético. La **Figura 19** muestra, en primer lugar, que la presencia del campo magnético no modifica el comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento previamente observado (ver **Figura 9** y **Figura 10**). Por otro lado, se observa un aumento en la viscosidad a lo largo de todo el rango de deformación aplicado en presencia del campo magnético, siendo este efecto más significativo a bajas velocidades de deformación ($\dot{\gamma} < 5 \text{ s}^{-1}$), como lo indica el cambio relativo en la viscosidad (ver figuras insertadas en la **Figura 19**). Es importante señalar que la configuración experimental empleada, favorece el predominio de las fuerzas hidrodinámicas, lo que limita la formación de estructuras alineadas en la dirección del campo magnético y explica las leves diferencias observadas entre las distintas densidades de flujo magnético. Asimismo, no se evidenciaron variaciones significativas atribuibles al tipo de surfactante utilizado. Las curvas de flujo correspondientes a los demás sistemas se presentan en el **Apéndice A**.

Figura 19.

Curvas de flujo en presencia de diferentes densidades de campo magnético para las emulsiones: (a) $E_{5000-3.5 H}$, (b) $E_{5000-3.5 T}$.



Para dilucidar con mayor precisión la dependencia del efecto magnetoviscoso, se llevó a cabo el ensayo experimental inverso, es decir, se fijaron tres velocidades de deformación constantes $\dot{\gamma}$ (1, 10, 25 s⁻¹) y se incrementó progresivamente la densidad de flujo magnético (0-0.7967 T). Los resultados obtenidos se ilustran en la **Figura 20** y **Figura 21** para los sistemas $E_{5000-yH}$ y $E_{5000-yT}$, respectivamente. Adicionalmente, en el **Apéndice A** se incluyen los resultados correspondientes a una menor concentración de nanopartículas, para los sistemas $E_{3000-yH}$ y $E_{3000-yT}$.

En todos los casos evaluados, el mayor incremento relativo en la viscosidad se registró a $\dot{\gamma}=1$ s⁻¹, con aumentos de 8.25 y 6.45 veces para los sistemas $E_{5000-3.5H}$ y $E_{5000-3.5T}$, respectivamente. La **Tabla 3**, resume la comparación entre sistemas, confirmando la relación inversa entre el efecto magnetoviscoso y $\dot{\gamma}$, en concordancia con lo observado en la **Figura 19**. Este comportamiento ha sido reportado tanto en estudios experimentales (Bashtovoi & Yarmolchik, 1994; Chernobai & Yarmol'chik, 1993; Jameel et al., 2023; Qiao et al., 2012), como en simulaciones numéricas (V. G. e. Abicalil et al., 2021; Cunha et al., 2020; Cunha, 2018), donde se señala que la formación de cadenas y estructuras inducidas por las interacciones entre gotas bajo la influencia del campo magnético se ve limitada por el incremento de las fuerzas hidrodinámicas, las cuales promueven la ruptura de estos agregados y, en consecuencia, reducen el efecto magnetoviscoso. En este contexto, Bashtovoi & Yarmolchik (1994) llevaron a cabo un experimento similar, en el que observaron un incremento de hasta 15 veces en la viscosidad bajo la aplicación de campos magnéticos moderados (0–80 mT) a una velocidad de cizallamiento de $\dot{\gamma}=42$ s⁻¹. Sin embargo, observaron que las emulsiones formuladas presentaban una estabilidad limitada, atribuida a su gran tamaño de gota, que oscilaba entre 0.1 y 0.3 mm.

Tabla 3.

Comparación del efecto magnetoviscoso para los sistemas E_{5000-y} , a partir del cambio relativo en la viscosidad evaluado a velocidad de deformación constante.

$\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]	$Max\left(\frac{\Delta\eta}{\eta_0}\right)$			
	$E_{5000-3.5H}$	$E_{5000-2.5H}$	$E_{5000-3.5T}$	$E_{5000-2.5T}$
1	8.2534	9.3541	6.4500	8.1658
10	0.5401	4.3087	3.0667	4.1957
25	0.9801	2.2600	2.4176	3.6826

Por otra parte, al comparar los resultados en función de la concentración de surfactante (Tabla 3), se observó una tendencia coherente con las pruebas de viscosidad transitoria (Figura 15 y Figura 16), en las que una menor concentración de surfactante resultó en un mayor cambio relativo en la viscosidad, comportamiento que se mantuvo consistente en las tres velocidades de deformación evaluadas. Este fenómeno también fue reportado por Desai et al. (2005) en emulsiones compuestas por un fluido magnético y soluciones acuosas de CTABr a diferentes concentraciones (0.01, 0.03 y 0.05 M). Aunque los autores no especifican la velocidad de deformación aplicada, bajo un campo magnético creciente (0–50 mT) observaron que un mayor contenido de micelas inhibe el efecto magnetoviscoso. En particular, a una concentración de 0.01 M, registraron el mayor incremento relativo de la viscosidad, con un valor aproximado de 0.05 veces. Sin embargo, aunque los autores señalan que este comportamiento carece de una explicación concluyente, podría estar atribuido a las complejas interacciones entre partículas inducidas por el campo magnético, así como al predominio de repulsiones electrostáticas a medida que aumenta la concentración de surfactante.

Figura 20.

Evaluación del efecto magnetoviscoso a diferentes velocidades de cizallamiento $\dot{\gamma}$ (1, 10, 25 s⁻¹) para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio: (a) $E_{5000-3.5 H}$, (b) $E_{5000-2.5 H}$.

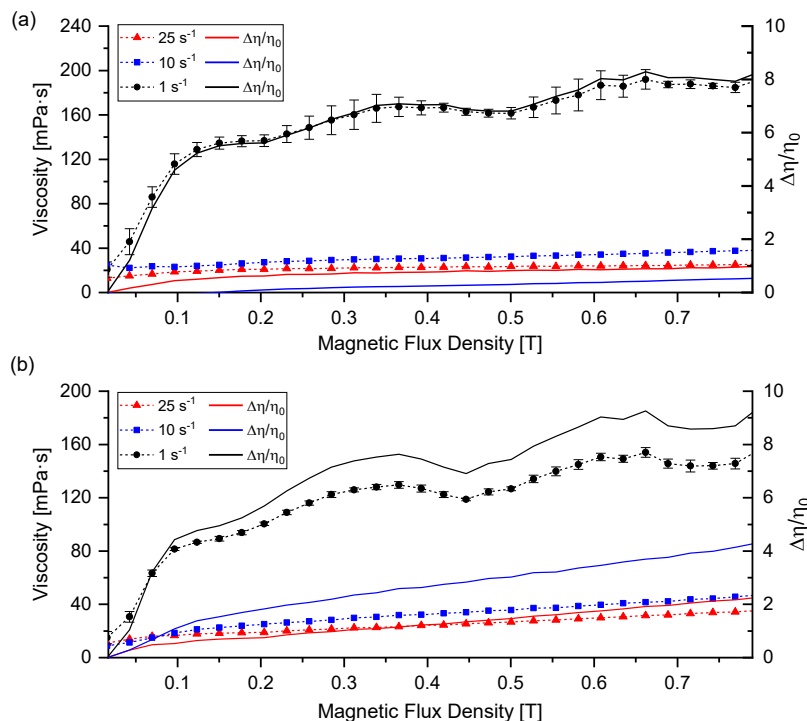
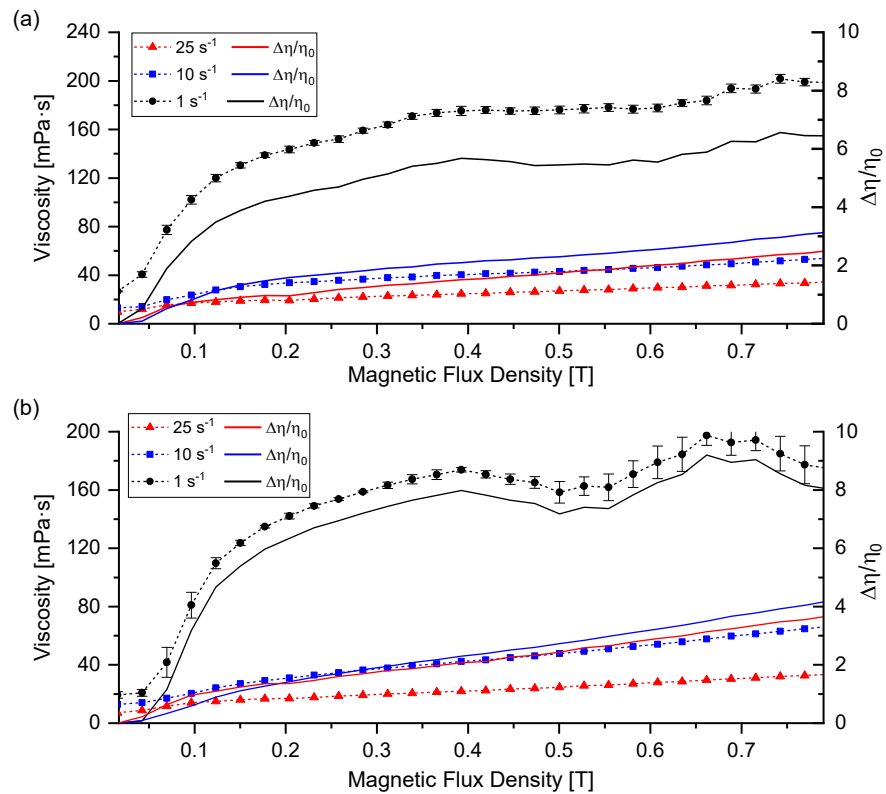


Figura 21.

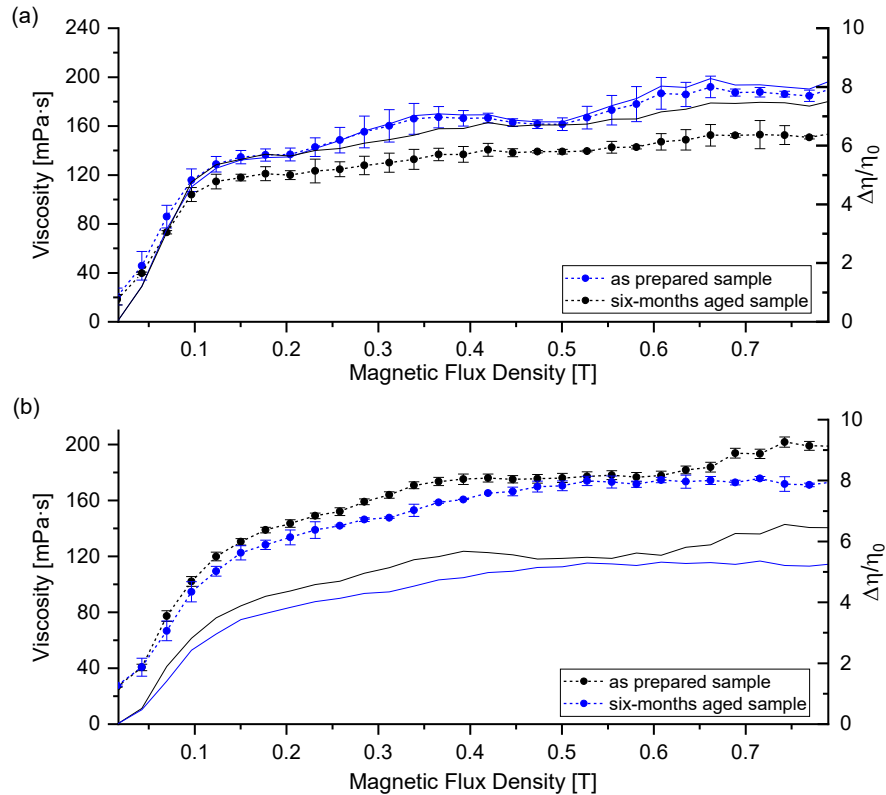
Evaluación del efecto magnetoviscoso a diferentes velocidades de cizallamiento $\dot{\gamma}$ (1, 10, 25 s⁻¹) para emulsiones estabilizadas con Tergitol: (a) $E_{5000-3.5 T}$, (b) $E_{5000-2.5 T}$.



Adicionalmente, con la finalidad de evaluar la persistencia del efecto magnetoviscoso a largo del tiempo, se replicó la misma prueba para las emulsiones $E_{5000-3.5 H}$ y $E_{5000-3.5 T}$ a $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, tras un periodo de almacenamiento de seis meses. De acuerdo con la **Figura 22**, la respuesta magnetoviscosa se mantuvo sin variaciones significativas para ambos sistemas. En particular, para el sistema de $E_{5000-3.5 H}$ (**Figura 22a**), el cambio relativo de la viscosidad disminuyó levemente de 8.25 a 7.55, mientras que en el sistema $E_{5000-3.5 T}$ (**Figura 22b**), se redujo de 6.54 a 5.27. Estos resultados destacan el notable potencial de estos sistemas, evidenciando no solo su elevada estabilidad coloidal, sino también la persistencia de sus propiedades magnetorreológicas en el tiempo. Hasta la fecha y en nuestro conocimiento, no se han reportado estudios experimentales que documenten la persistencia del efecto magnetoviscoso en emulsiones de ferrofluidos durante largos periodos de tiempo.

Figura 22.

Variación del efecto magnetoviscoso a $\dot{\gamma} = 1\text{s}^{-1}$ después de 6 meses envejecimiento para las emulsiones: (a) $E_{5000-3.5H}$, (b) $E_{5000-3.5T}$

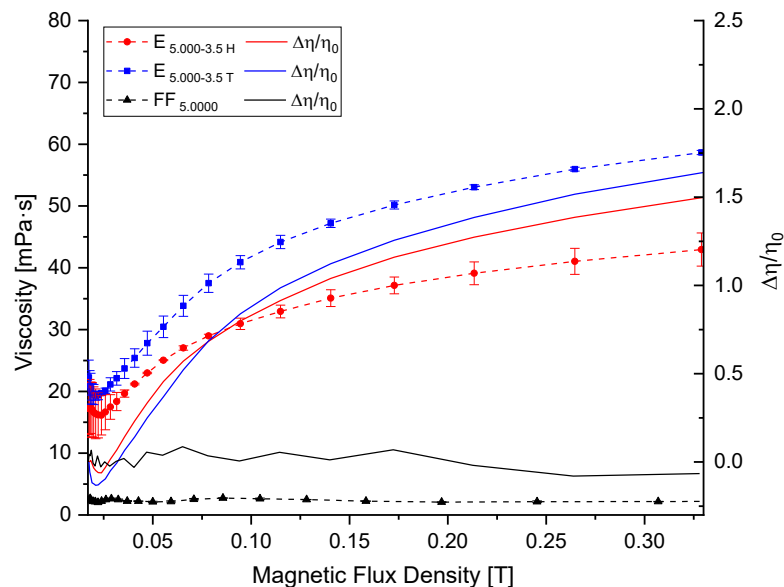


Finalmente, uno de los resultados más relevantes hasta este punto corresponde a la validación de la hipótesis según la cual, mediante la formulación de *emulsiones estables de ferrofluido*, es posible potenciar el efecto magnetoviscoso en comparación con el ferrofluido puro. Esta hipótesis se validó mediante una prueba comparativa de cambio de viscosidad entre un ferrofluido a una concentración de 5000 ppm y emulsiones preparadas con el mismo ferrofluido, empleando soluciones acuosas de surfactante de hexadecilpiridinio y Tergitol a una concentración de 3.5 p/v%. La **Figura 23** muestra la medición de la viscosidad en función de una rampa logarítmica de densidad de flujo magnético (0-0.3T) a una velocidad de cizallamiento constante $\dot{\gamma}$ de 5s^{-1} . Los resultados muestran que, en presencia del campo magnético, la viscosidad del ferrofluido no presentó una respuesta significativa a la aplicación del campo magnético; sin embargo, al incorporarlo como fase dispersa en una emulsión, se observaron incrementos relativos en la viscosidad de aproximadamente 1.49 y 1.64 para los sistemas $E_{5000-3.5H}$ y $E_{5000-3.5T}$,

respectivamente. Este comportamiento también se observó al reducir la concentración de surfactante, $E_{5000-2.5}$ (ver Apéndice A). Esta mejora en la respuesta magnetorreológica es consistente con lo descrito por Ivey et al. (2001), donde se establece que, en una emulsión de ferrofluido O/W, la acción de un campo magnético externo puede inducir un momento dipolar magnético elevado en cada gota, atribuible a la alta concentración interna de partículas de magnetita (~ 1000). Del mismo modo, Desai et al. (2005) reportaron que emulsiones compuestas de fluido magnético emulsionado con una solución de CTABr presentaron cambios de viscosidad aproximadamente diez veces mayores que los observados en el fluido magnético puro.

Figura 23

Comparación del efecto magnetoviscoso ($\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$) entre un ferrofluido con una concentración de 5000 ppm y emulsiones a la misma concentración, estabilizadas con hexadecilpiridinio y Tergitol ($E_{5000-3.5 \text{ H}}$; $E_{5000-3.5 \text{ T}}$).



1.3 Conclusiones del capítulo

En cuanto a la formulación de las emulsiones, se identificó un umbral mínimo de estabilidad a partir de una concentración de surfactante de 2.5 % p/v, por debajo de la cual no es posible obtener sistemas estables. No obstante, a concentraciones de 3.5 % p/v y 5000 ppm se encontró una mayor estabilidad física (> 6 meses), así como un menor tamaño de partícula ($\sim 5 \mu\text{m}$) y una distribución más uniforme, independientemente del surfactante empleado. Las

mediciones de tensión interfacial confirmaron que el mecanismo de estabilización primario corresponde a la reducción de la tensión interfacial inducida tanto por el hexadecilpiridinio como por el Tergitol, con una contribución secundaria de las nanopartículas en este proceso.

Las mediciones reológicas, tanto en régimen rotacional como en cizallamiento oscilatorio en régimen lineal (SAOS), demostraron que todos los sistemas presentan un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento y propiedades de sólido viscoelástico ($G' > G''$), respectivamente. En este contexto, el aumento de la concentración de ambos agentes favoreció la rigidez estructural, lo que se refleja en módulos de mayor magnitud, una mayor región LVE y una mayor deformación de fusión (γ^*). Adicionalmente, se observaron diferencias significativas entre el hexadecilpiridinio y el Tergitol, donde las emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio exhiben un G' dos órdenes de magnitud superior al del Tergitol. El seguimiento de los parámetros reológicos, como viscosidad y módulos dinámicos G' y G'' , confirmaron la estabilidad microestructural en el tiempo de los sistemas estabilizados a la máxima concentración de ambos agentes (> 12 semanas). Cabe resaltar que, debido a la actividad interfacial de las nanopartículas, se pueden formar microestructuras complejas que dependen tanto de la concentración como de la naturaleza del surfactante. En este sentido, en el caso del hexadecilpiridinio, es más probable que el surfactante pueda adsorberse en la superficie de las nanopartículas, aunque también puede ocurrir un efecto competitivo por la interfase, fenómeno que también puede manifestarse con el Tergitol. Sin embargo, a las concentraciones máximas evaluadas para cada agente (3.5 % p/v y 5000 ppm), los sistemas evidenciaron una sinergia que favoreció una mayor estabilidad estructural, tanto con hexadecilpiridinio como con Tergitol, posiblemente asociada a una adsorción no competitiva de ambos agentes en la interfase.

En presencia de un campo magnético estático, uniforme y perpendicular al flujo, los sistemas exhibieron una significativa respuesta magnetoviscosa. En particular, al aplicar una densidad de flujo magnético linealmente creciente (0-796.73 mT) a una velocidad de cizallamiento constante de 1 s^{-1} , la viscosidad se incrementó hasta 8.25 y 6.45 veces en las emulsiones estabilizadas con 5000 ppm de nanopartículas y 3.5 % p/v de hexadecilpiridinio y Tergitol, respectivamente. Es importante resaltar que la respuesta magnetoviscosa mostró una notable estabilidad temporal, sin presentar cambios significativos tras seis meses de almacenamiento. Adicionalmente, se demostró cuantitativamente que, mediante la incorporación de un ferrofluido

como fase dispersa en una emulsión O/W, es posible potenciar el efecto magnetoviscoso en comparación con el ferrofluido puro a la misma concentración. De este modo, se registraron incrementos de hasta 1.49 y 1.64 veces la viscosidad, a una velocidad de cizallamiento constante de 5 s^{-1} , para las emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio y Tergitol, respectivamente. En contraste, el ferrofluido puro exhibió una variación prácticamente despreciable en su viscosidad.

Considerando los resultados obtenidos en términos de estabilidad, así como la caracterización reológica y magnetoreológica, se seleccionó la emulsión estabilizada con hexadecilpiridinio a 3.5 % p/v y 5000 ppm para su evaluación en el sistema de flujo, lo cual será abordado en siguiente capítulo. Esta formulación fue elegida por exhibir un balance óptimo entre estabilidad física y microestructural, junto con una respuesta magnetoviscosa significativa.

2. Evaluación del flujo de emulsiones magnéticas en presencia de un campo magnético estático/oscilatorio linealmente creciente.

El control del comportamiento dinámico de fluidos magnéticos mediante la aplicación campos magnéticos de intensidad moderada, ha suscitado un notable interés en diversos campos, abarcando tanto la investigación de fenómenos ferrohodinámicos, los cuales dependen de las características de los componentes del fluido magnético y de la configuración del campo magnético (Odenbach & Thurm, 2002); así como el desarrollo de nuevas aplicaciones en las que estos fluidos se puedan implementar en sistemas de control compactos, confiables y sencillos, por ejemplo, en el ámbito biomédico, microfluídico y/o electrónico (Kurtoğlu et al., 2012; Mao et al., 2011). En el capítulo anterior se introdujo la definición de ferrofluido y se describieron algunas de sus propiedades fundamentales. En el presente capítulo se profundiza en los aspectos teóricos y técnicos que rigen su comportamiento y respuesta frente a diferentes configuraciones de campo magnético, con especial énfasis en su potencial aplicación en sistemas de transporte y control de flujo.

En primer lugar, las propiedades fluidodinámicas de los ferrofluidos en presencia de un campo magnético externo están condicionadas por la relación funcional entre la magnetización (M) del sistema y la intensidad del campo aplicado (H) (Torres-Díaz & Rinaldi, 2014). En términos generales, se reconocen dos mecanismos principales de relajación magnética que determinan la dinámica de respuesta de las nanopartículas ante la aplicación de un campo magnético. El primer mecanismo, denominado relajación browniana (τ_B)³, supone que las partículas son magnéticamente duras, es decir, que su momento magnético permanece fijo respecto a la estructura cristalina, lo que implica una rotación física de la partícula en la dirección del campo. En contraste, cuando la relajación es producto de la rotación interna del momento magnético en relación al eje fácil de magnetización sin desplazamiento físico de esta, el mecanismo se denomina relajación de Neel (τ_N)⁴, resaltando que para que este proceso ocurra, la

³ $\tau_B = \frac{3\bar{V}\eta_0}{k_B T}$, donde η_0 es la viscosidad del fluido portador y \bar{V} corresponde al volumen hidrodinámico de la partícula.

⁴ $\tau_N = \frac{1}{f_0} \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right)$, donde K representa la constante anisotrópica del material y f_0 la frecuencia de Larmor, cuyo valor es $\approx 10^9 \text{ s}^{-1}$.

energía térmica ($k_B T$) debe ser lo suficientemente grande para superar la barrera energética de la anisotropía cristalográfica (KV), permitiendo inducir fluctuaciones dentro de la partícula (Odenbach & Thurm, 2002; Rosensweig, 1987). Tanto la relajación browniana (τ_B) como la relajación de Néel (τ_N) presentan una dependencia del volumen de partícula, en el caso de τ_B , del volumen hidrodinámico, mientras que τ_N depende de manera exponencial del volumen del núcleo magnético; esto implica que en partículas pequeñas domina el mecanismo de relajación de Néel mientras que en partículas grandes, el mecanismo de relajación browniano. En este sentido y considerando una suspensión ideal monodispersa, la relajación de magnetización se rige por el mecanismo con el tiempo de relajación más corto; lo que conlleva a la existencia de un diámetro crítico (d_{crit}) a partir del cual uno de los mecanismos domina respecto al otro. De acuerdo con Odenbach & Thurm (2002), para un ferrofluido con nanopartículas de Fe_3O_4 ($K = 14 \frac{kJ}{m^3}$), con un recubrimiento de surfactante $s = 2$ nm, dispersas en agua ($\eta = 10^{-2} \frac{kg}{ms}$), este d_{crit} es del orden de 18 nm, lo que implica que para nanopartículas menores a este diámetro domina la relajación de Neel ($\tau_B > \tau_N$). En contraste, para nanopartículas de Co ($K = 485 \frac{kJ}{m^3}$), el d_{crit} disminuye a 5 nm y aumenta ligeramente a 6 nm cuando el medio portador se sustituye por aceite ($\eta = 10^{-1} \frac{kg}{ms}$). Estos resultados evidencian que d_{crit} depende tanto de las propiedades de las partículas (K y s) como de la viscosidad del fluido portador. Por otro lado, al considerar que los ferrofluidos no presentan un tamaño único de partículas, sino una distribución de tamaños, es posible que ambos mecanismos de relajación contribuyan simultáneamente al proceso de relajación magnética, el cual puede describirse mediante un tiempo de relajación efectivo (τ_{eff} ⁵) que depende tanto de τ_B como de τ_N (Odenbach & Thurm, 2002; Torres-Diaz et al., 2014).

Los estudios teóricos y experimentales orientados a estudiar la influencia del campo magnético sobre la viscosidad en condiciones de flujo hidrodinámico, desde el trabajo pionero de Shliomis (1972) en ferrofluidos diluidos, asumen que, el tiempo de relajación browniano es significativamente menor que el de Neel ($\tau_B \ll \tau_N$). Esta premisa ha sido ampliamente adoptada y mantenida en la literatura para interpretar diversos fenómenos reológicos inducidos

⁵ de modo que, $\frac{1}{\tau_{eff}} = \left(\frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N} \right)$

magnéticamente, asociados con el efecto de la dirección y del tipo de campo magnético aplicado (e.g., estático, oscilante, rotativo) (Larachi & Desvigne, 2006; Odenbach & Thurm, 2002; Schumacher et al., 2003; Zeuner et al., 1998).

En este contexto, cuando el ferrofluido fluye en ausencia del campo magnético, las nanopartículas rotan a una velocidad angular local ($\boldsymbol{\omega}$) igual a la velocidad angular local del fluido o vorticidad ($\boldsymbol{\Omega} \equiv \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v}$), por lo cual no hay un cambio en la viscosidad del fluido. Por el contrario, cuando el ferrofluido fluye bajo un campo magnético orientado paralelo a la dirección del flujo ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{v}$) y perpendicular a la vorticidad ($\mathbf{H} \perp \boldsymbol{\Omega}$), las nanopartículas no pueden girar libremente debido a un par magnético ($\mu_o \mathbf{M} \times \mathbf{H}$) que tiende a alinear los vectores \mathbf{M} y \mathbf{H} (superparamagnetismo), haciendo que $\boldsymbol{\omega} < \boldsymbol{\Omega}$ y generando una fricción adicional entre las nanopartículas y el fluido portador; lo que se traduce en un incremento de la viscosidad efectiva del ferrofluido o fluido magnético. Este fenómeno se conoce como viscosidad rotacional ($\Delta\eta > 0$) (Shliomis, 1972). En contraste, cuando el campo magnético se aplica de manera colineal a la vorticidad ($\mathbf{H} \parallel \boldsymbol{\Omega}$), no hay desalineación entre el momento y el campo, por lo que las partículas pueden rotar libremente y por tanto no hay un efecto sobre la viscosidad (Larachi & Desvigne, 2006; McTague, 1969; Odenbach & Thurm, 2002; Rosensweig, 1987). Por su parte, Shliomis (1972), obtuvo expresiones para la viscosidad rotacional de ferrofluidos diluidos, diferenciando dos regímenes: para $\Omega\tau_B \ll 1$, obtuvo una expresión analítica que es independiente de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$); mientras que para $\Omega\tau_B \geq 1$, desarrollo una solución más general que muestra un comportamiento no newtoniano del ferrofluido, en el cual la viscosidad rotacional se convierte en una función no lineal de $\dot{\gamma}$. Esta última predicción, concuerda con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo (ver **Figura 19**).

Por otra parte, Shliomis & Morozov (1994) fueron los primeros en plantear la posibilidad de disminuir la viscosidad efectiva de un ferrofluido mediante la acción de un campo magnético alternante linealmente polarizado, fenómeno conocido como “*viscosidad negativa*” ($\Delta\eta < 0$). Este comportamiento se manifiesta cuando a determinadas frecuencias ($\boldsymbol{\omega}_f$) e intensidad del campo magnético (\mathbf{H}_o), la velocidad angular de las partículas ($\boldsymbol{\omega}$) supera la velocidad angular del fluido ($\boldsymbol{\Omega}$), lo que permite que parte del momento angular interno de las partículas se transmita al fluido circundante, favoreciendo el flujo, y en consecuencia, provocando una disminución de la

viscosidad efectiva del fluido (Bacri et al., 1995; Larachi & Desvigne, 2006; Shliomis & Morozov, 1994). Sin embargo, a medida que la frecuencia del campo incrementa, el momento magnético de la partícula experimenta una mayor dificultad para seguir el movimiento oscilatorio del campo, lo que conduce a una disminución del efecto de viscosidad negativa hasta el régimen asintótico $\omega_f \tau_B \rightarrow \infty$, donde el efecto del campo magnético sobre las nanopartículas se vuelve insignificante. Cabe destacar que $\omega_f \tau_B$, puede ser interpretado como la razón entre el tiempo requerido para que la nanopartícula rote para alinearse con la dirección del campo magnético, y el periodo de oscilación de dicho campo. En esta misma línea, Shliomis & Morozov (1994), también desarrollaron una expresión analítica para la viscosidad negativa en el límite de campo débil ($H_o \rightarrow 0$), así como una solución numérica para valores arbitrarios de intensidad del campo magnético, a partir del sistema de ecuaciones ferrohodinámicas, que incluye los balances de momento lineal y momento angular interno, la ecuación de magnetización y las ecuaciones de Maxwell en el límite magneto cuasi-estático.

Por otra parte, Bacri et al. (1995), fueron los primeros en validar experimentalmente los resultados teóricos de Shliomis & Morozov (1994). Para ello, emplearon un tubo capilar ($d=1$ mm) dispuesto horizontalmente dentro de un solenoide que generaba un campo magnético alternante paralelo a la dirección del flujo con H_o de hasta de 1 kOe y con ω_f entre 0 y 1 kHz. Para las mediciones emplearon un ferrofluido acuoso de ferrita de cobalto ($d_p=10$ nm; $K=2 \times 10^6$ erg/cm³) con una fracción volumétrica del 20%. Al comparar los resultados experimentales con las predicciones teóricas, se identificaron discrepancias importantes. Las soluciones analíticas predecían un máximo en la dependencia de la viscosidad negativa con respecto a la intensidad de campo para $\omega_f \tau_B < 1$, pero no un mínimo para $\omega_f \tau_B > 1$, en contraste con las observaciones experimentales. Este problema fue corregido por Bacri et al. (1995), al reemplazar la ecuación de magnetización propuesta por Shliomis (1972) por la ecuación de magnetización propuesta por Martsenyuk et al. (1974), derivada a partir de un análisis microscópico basado en la ecuación cinética de Fokker-Planck y el método de campo efectivo (Chaves-Guerrero et al., 2017). A partir de esta modificación, su análisis predijo el cambio de signo de $\Delta\eta$ alrededor de $\omega_f \tau_B \sim 1$ de la siguiente forma: para $\omega_f \tau_B < 1$, $\Delta\eta > 0$ (incremento de la viscosidad) y para $\omega_f \tau_B \geq 1$, $\Delta\eta < 0$ (reducción de la viscosidad), alcanzado una disminución máxima de hasta un 25%. Las predicciones de viscosidad negativa, tanto cualitativas como cuantitativas, presentaron una buena

concordancia con los resultados experimentales, incluso cuando el modelo propuesto asumía un sistema de partículas no interactuantes, en contraste con la naturaleza concentrada del ferrofluido empleado.

Adicionalmente, Zeuner et al. (1998), empleando una configuración experimental similar y un ferrofluido EMG 705 concentrado (20% vol.), identificaron una dependencia de τ_B de la frecuencia, la cual podría estar asociada a factores como la variación en el espesor de la capa superficial de las partículas, la presencia de agregados que pueden reducir su tamaño a altas frecuencias y la distribución de tamaño de partícula en el sistema. De manera análoga, este comportamiento también ha sido reportado en condiciones de flujo turbulento por Schumacher et al. (2003), así como en presencia de campos magnéticos co-rotantes y contra-rotantes, mediante la medición del par de torsión de un husillo sumergido en una geometría cilíndrica tipo Couette (Chaves et al., 2006; Rinaldi et al., 2005).

En este contexto también es importante considerar el trabajo de Krekhov et al. (2005) sobre el comportamiento del flujo de ferrofluidos en tubería bajo un campo magnético alternante. En primer lugar, los autores señalan que, para el caso de ferrofluidos diluidos, donde se supone no hay agregados, los diámetros de partículas típicos son de 10 nm, y por lo tanto τ_B es muy pequeño en el orden de $10^{-7} - 10^{-6}$ s por lo cual se cumple casi siempre que $\Omega\tau_B \ll 1$, es decir, el efecto de las fuerzas fluidodinámicas es despreciable sobre la viscosidad efectiva de la suspensión y, por lo tanto, se comporta como un fluido newtoniano en presencia del campo. Sin embargo, al considerar un escenario más realista, en el que los ferrofluidos están compuestos de agregados y/o cadenas de partículas, τ_B puede incrementarse hasta $\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ s, haciendo que $\Omega\tau_B$ deje de ser pequeño y que la viscosidad negativa dependa de la velocidad del flujo. Adicionalmente, destacan que los análisis realizados en una geometría de Couette no son directamente aplicables al flujo en tubería, ya que en el primero, el perfil de velocidad es lineal y por tanto la vorticidad es constante, mientras que en el segundo, la vorticidad depende de la componente radial $\mathbf{\Omega} = \Omega_\theta(r)\mathbf{i}_\theta$ siendo nula en el centro del tubo y máxima en la pared, lo que modifica tanto el perfil de velocidad como el flujo volumétrico. Para corroborar estas hipótesis, los autores desarrollaron una expresión para la viscosidad rotacional en el límite de campo débil, así como una solución numérica que considera la formación de cadenas, permitiendo obtener perfiles de velocidad, viscosidad y flujo para valores arbitrarios de intensidad, frecuencia del campo y vorticidad. Sus resultados mostraron

que el cambio en el flujo volumétrico, definido como $\Delta Q/Q_o \equiv (Q_H - Q_o)/Q_o$ donde Q_H es el flujo volumétrico con campo y Q_o el flujo volumétrico sin campo puede ser negativo, cero o positivo dependiendo principalmente de la frecuencia. Adicionalmente, observaron que la frecuencia crítica que delimita las regiones de viscosidad positiva y negativa incrementa conforme con la vorticidad del flujo. Particularmente, para valores de vorticidad adimensional ($\Omega_o \tau_B$) aproximadamente entre 0 y 1.5, su efecto sobre $\frac{\Delta Q}{Q_o}$ resulta poco significativo. Asimismo, identificaron una dependencia compleja de $\frac{\Delta Q}{Q_o}$ respecto a $\Omega_o \tau_B$, la cual, muestra de manera general que el incremento del flujo ocurre en una región limitada a $\omega_f \tau_B \geq 4$ y valores entre 0 y 8 de $\Omega_o \tau_B$.

Fuerza de cuerpo magnética

En el contexto del transporte y control de ferrofluidos, Rosensweig (1987) destaca la importancia de considerar las fuerzas magnéticas de cuerpo, en particular las fuerzas de Kelvin⁶, generadas por la heterogeneidad del campo magnético. Estas fuerzas, análogas a la gravedad, representan una estrategia potencial para incrementar el flujo de fluidos magnéticos. Este concepto ha sido previamente abordado en el ámbito de la magnetohidrodinámica, donde se han investigado las fuerzas tipo Lorentz en fluidos conductores de electricidad, como lo son los metales líquidos; sin embargo, su aplicabilidad resulta limitada debido a la necesidad de emplear campos magnéticos del orden de varias Teslas (Kolesnikov & Thess, 2011; Thess et al., 2007).

De acuerdo con Odenbach & Thurm (2002), gradientes de campo magnético del orden de 20 kA/m, pueden inducir en un ferrofluido comercial estándar (7% volumen de Fe₃O₄), una fuerza magnética del orden de 14 kN/m³, valor comparable a la fuerza gravitacional (13 kN/m³). Este efecto fue abordado mediante un enfoque numérico por Yang et al. (2022), quienes resolvieron las ecuaciones ferrohídrodinámicas con la ecuación de magnetización de Fokker-Planck en una configuración de Couette-Poiseuille sujeta a un gradiente de campo magnético aplicado perpendicularmente a las paredes del canal. Los resultados numéricos mostraron disminución del flujo volumétrico para un campo magnético estático uniforme dependiente de la intensidad del

⁶ $F_K = \mu_0 \int M \nabla H dV$, donde $\mu_0 = 1.2566 \times 10^{-6}$ Vs/Am corresponde a la permeabilidad magnética de vacío, ∇H el gradiente de campo magnético y M la magnetización del fluido.

campo. Para el caso de campo magnético estático no uniforme, el análisis numérico predice un valor crítico del gradiente de campo magnético adimensional $G_H \equiv \frac{h}{H_0} \frac{dH_y}{dx} \approx 5$, bajo del cual el flujo disminuye y por encima del cual el flujo incrementa. En las condiciones más favorables, obtuvieron incrementos de hasta un 35 % en la velocidad y un 24 % en el caudal volumétrico del ferrofluido en el microcanal, confirmando la relevancia de la fuerza de cuerpo inducida como mecanismo para potenciar el transporte del fluido.

Por otro lado, Rosa et al. (2016), evaluaron el efecto de una fuerza tipo Kelvin para el flujo en tubería (flujo de Poiseuille magnético). A diferencia del análisis de Yang et al. (2022), su estudio se desarrolló bajo fuertes simplificaciones con el propósito de obtener soluciones analíticas. En particular, en la primera solución analítica, ellos suponen que $\mathbf{M} = \mathbf{M}_{eq}$ y, en la segunda (solución asintótica), suponen que la magnetización es independiente del tiempo pero que es afectada por la vorticidad del fluido: $(U\tau_{eff}/L_{ch})(\tilde{\mathbf{v}} \times \tilde{\mathbf{v}}) \times \tilde{\mathbf{M}} = \tilde{\mathbf{M}} - \tilde{\mathbf{M}}_{eq}$. Esto implica que el proceso de magnetización del ferrofluido se da de manera instantánea haciendo colineales los vectores de magnetización y de campo magnético, lo que conlleva a que no se generen torques dentro del ferrofluido, es decir, $\mu_0 \mathbf{M} \times \mathbf{H} = \mathbf{0}$. Asimismo, demostraron que la aplicación de un gradiente de campo magnético axial, alineado con el gradiente de presión, en una tubería en régimen laminar y con un $Re_{mag}^{-1} = 3 \times 10^{-3}$ conduce a un aumento de la velocidad del flujo, como resultado de una disminución de hasta el 50 % en el factor de fricción (f_w). Estos resultados ponen de manifiesto la eficacia de las fuerzas magnéticas de cuerpo como mecanismo para optimizar el transporte de fluidos.

En el ámbito experimental, las investigaciones orientadas al uso de fluidos magnéticos en aplicaciones de transporte se han enfocado, en gran medida, a la implementación de ferrofluidos en esquemas de microbombeo (Doganay et al., 2017; Hatch et al., 2001; Kumamaru et al., 2010; Kurtoğlu et al., 2012). En estos sistemas, el ferrofluido actúa como un émbolo o “tapón” que desplaza un segundo líquido, no magnético e inmiscible. Sin embargo, este enfoque presenta limitaciones técnicas relevantes, como la difusión de nanopartículas hacia el líquido secundario, la necesidad de imanes permanentes de gran volumen con accionamiento mecánico, y la obtención de bajos caudales volumétricos ($\sim 1-130 \mu\text{L}/\text{min}$) (Doganay et al., 2017; Mao et al., 2011).

Por otro lado, se han explorado otras alternativas como el bombeo ferrohodinámico, empleando campos magnéticos de onda viajera (Mao et al., 2011; Mao & Koser, 2005; Zahn & Greer, 1995; Zahn & N. Wainman, 1993). Uno de los referentes más relevantes en esta área, corresponde al trabajo realizado por Mao et al. (2011), quienes demostraron experimentalmente el bombeo de un ferrofluido comercial ($d=12.1$ nm; 7.7%vol), mediante un sistema compuesto por bobinas electromagnéticas multifásicas accionadas con corrientes eléctricas alternas sinusoidales (de hasta 12 A pico a pico), que generaban un campo magnético que se desplazaba axialmente dentro de una sección lineal de un sistema de flujo en bucle cerrado. De acuerdo con el modelo matemático derivado de las ecuaciones ferrohodinámicas, el campo magnético no uniforme genera dos componentes de la fuerza magnética: una en dirección radial y otra en dirección axial, siendo esta última la responsable de impulsar el flujo. Asimismo, se genera un torque magnético en dirección azimutal, lo que induce una componente de velocidad angular en las nanopartículas del ferrofluido en esa misma dirección. Bajo estas condiciones, se alcanzó un caudal volumétrico máximo de 0.69 mL/s al aplicar una corriente de 12 A a una frecuencia de 1 kHz. Adicionalmente, los autores observaron ciertas desviaciones entre los resultados experimentales con las simulaciones numéricas, las cuales atribuyeron a la posible formación de dímeros o clústeres, los cuales contribuyen a la relajación magnética de las partículas a través de mecanismos brownianos.

Basado en los antecedentes mencionados y la limitada evidencia experimental sobre la evaluación de campos magnéticos no uniformes, se propone emplear un sistema de flujo a escala de laboratorio que permita integrar campos magnéticos estáticos y oscilantes linealmente crecientes en la dirección axial. Este estudio también se fundamenta en un trabajo previo desarrollado en nuestro grupo de investigación FIRST (Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte), en el que dicha configuración experimental permitió lograr una aceleración de un ferrofluido (0.87 % vol.) bajo condiciones específicas (400 Hz y 0.117 A). A partir de los resultados presentados en el capítulo anterior, donde se evidenció que las emulsiones magnéticas presentaban una alta estabilidad y un efecto magnetoviscoso superior al de los ferrofluidos a igual concentración bajo un campo magnético estático y uniforme, se considera pertinente evaluar el comportamiento de flujo de las emulsiones magnéticas en este sistema, con el objetivo de identificar las condiciones de campo magnético (corriente, frecuencia y presión de entrada) que permitan modificar el flujo volumétrico de la emulsión. Este estudio constituye un aporte experimental relevante, ya que, hasta donde se tiene conocimiento, es el primero en evaluar

emulsiones magnéticas sometidas a campos magnéticos no uniformes, tanto estáticos como oscilatorios.

2.1 Metodología

2.1.1 *Materiales*

Con base en los resultados experimentales presentados en el capítulo anterior sobre la estabilidad y la respuesta magnetoviscosa de las emulsiones, se seleccionó la formulación $E_{5000-3.5H}$ para su evaluación en el sistema de flujo. La emulsión se preparó siguiendo el mismo protocolo descrito previamente (sección 1.1.2); sin embargo, debido a la necesidad de disponer de 2 litros de emulsión para todas las pruebas, la preparación se llevó a cabo en cuatro lotes de 500 mL. Para adaptar el proceso a esta nueva escala, se reemplazó el rotor empleado en los ensayos anteriores, en los cuales se homogenizaban volúmenes de 50 mL por formulación (diámetro estator/rotor: 10/7.5 mm), por un dispersor de mayor capacidad (diámetro estator/rotor: 25/17 mm). Esta modificación tuvo como objetivo mantener las condiciones de cizallamiento requeridas, con el fin de evitar alteraciones en el tamaño de gota, en particular la generación de gotas de mayor diámetro. Es relevante señalar que la misma emulsión fue recuperada y utilizada en la totalidad de los ensayos propuestos.

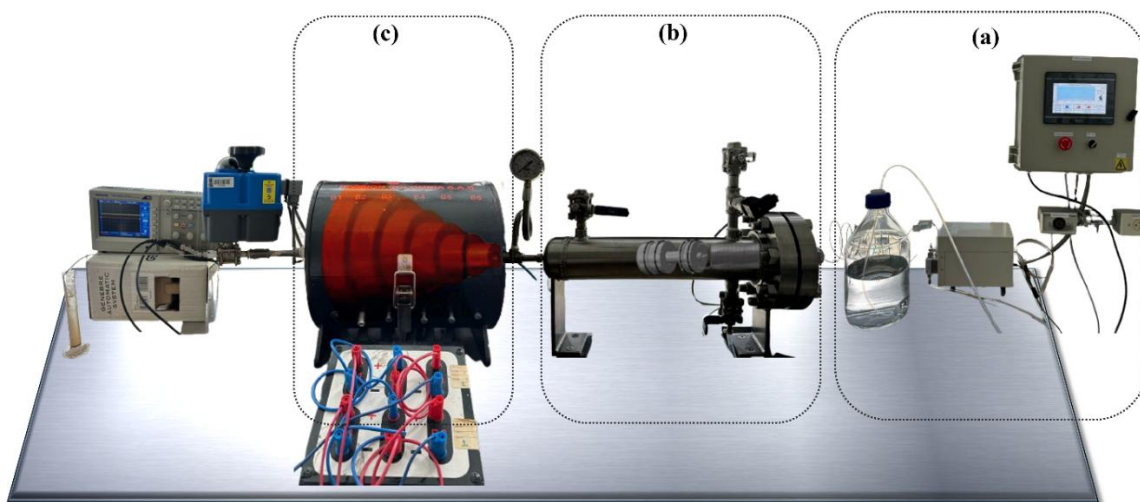
2.1.2 *Descripción del sistema de flujo*

La operación del sistema de flujo se lleva a cabo bajo una configuración de presión constante, considerando como variable de respuesta las variaciones en el flujo volumétrico de la emulsión. En la **Figura 24** se ilustra un esquema general del sistema de flujo. Como se observa, el sistema está compuesto por una cámara cilindro-pistón, que genera el desplazamiento de la emulsión mediante el movimiento inducido del pistón. El pistón es accionado por una bomba de desplazamiento positivo (Azura P4.1s), que inyecta etanol (EMSURE® ACS, ISO, Reag) en la segunda cámara del cilindro-pistón. El control de presión se lleva a cabo mediante un sistema PLC, que regula el caudal de la bomba en función de la señal emitida por un transductor de presión (MBS 3000), limitando las fluctuaciones a un máximo de ± 0.1 bar. La cámara cilindro-pistón está conectada a una tubería de acero inoxidable (1/4"-SCH 10) lo que implica un diámetro interno del tubo de 1.04 cm, alrededor de la cual se dispone un sistema de embobinado compuesto por seis bobinas conectadas en serie, con diámetros que aumentan linealmente en la dirección axial. La

generación de los campos magnéticos se realiza mediante un conjunto de dispositivos electrónicos que incluye un generador de señales (Rigol DG1022), dos amplificadores (AE TECHRON 7224), un osciloscopio (Tektronix TBS1062) y dos multímetros digitales (Tektronix DMM4020). Este sistema permite operar variando el tipo de corriente (DC o AC), así como la intensidad y la frecuencia del campo magnético. Para información detallada sobre el procedimiento experimental, consulte el **Apéndice B**.

Figura 24.

Sistema de flujo: (a) bomba y sistema de control PLC, (b) cámara cilindro-pistón, (c) sistema de embobinado.



- **Caracterización del campo magnético del sistema de flujo.** El análisis de la densidad de flujo magnético a lo largo del eje axial de la tubería, así como su variación bajo configuraciones de corriente continua (DC) y alterna (AC), fue realizada en un trabajo previo dentro del marco del mismo proyecto (Saavedra Niño & Gelvis Rodríguez, 2023). Para ello, se empleó un sistema de medición compuesto por un tubo de PLA impreso en 3D (60 cm de longitud, 8.40 mm de diámetro interno y 13.40 mm de diámetro externo) con una escala graduada de 5 mm. El sensor Hall de un gaussímetro (GM-2, ALPHALAB INC.) fue insertado en el interior de la tubería para registrar la densidad de flujo magnético a lo largo del eje longitudinal, con un espaciamiento regular de 1 cm. Este procedimiento permitió la construcción de perfiles del campo magnético en función de la distancia (Z).

2.1.3 Evaluación de la estabilidad de la emulsión

Considerando que se empleó la misma emulsión ($E_{5000-3.5H}$) en la totalidad de los ensayos, se llevó a cabo un monitoreo de su estabilidad para descartar que las variaciones en el flujo volumétrico fueran consecuencia de cambios en sus propiedades fisicoquímicas. Se determinó la viscosidad de la emulsión mediante un viscosímetro rotacional ViscoQC 100 Anton Paar, con un tiempo de medición de 10 minutos y una velocidad de deformación de 12 rpm. Las mediciones se realizaron previo a cada ensayo, en condiciones específicas ($B \neq 0$) en el transcurso de la prueba, e inmediatamente después de la recolección de la emulsión del sistema de flujo. Para asegurar la representatividad de los datos, se efectuaron cuatro mediciones por punto, empleando diferentes alícuotas extraídas del volumen total de emulsión. Adicionalmente, se realizó un seguimiento semanal de la distribución del tamaño de gotas mediante microscopía óptica (Leica DM500, 100x con medio de inmersión). El procesamiento de las imágenes se llevó a cabo mediante el software ImageJ, analizando cuatro alícuotas distintas en cada medición para la obtención de las micrografías.

2.1.4 Evaluación del flujo de la emulsión

2.1.4.1 Evaluación del flujo de la emulsión en ausencia de campo magnético.

Se evaluó el efecto de la presión de entrada sobre el tiempo requerido para alcanzar la estabilización del sistema, así como la capacidad del lazo de control para minimizar las fluctuaciones que pudieran comprometer el régimen estacionario del flujo. Para ello, se emplearon tres niveles de presión: 1, 1.5 y 2 bar. Se registraron los valores de presión en función del tiempo para monitorear su estabilidad durante la prueba, y se construyeron gráficas de volumen [ml] recolectado de emulsión en función del tiempo [s]. La medición se llevó a cabo mediante un cronómetro y probetas de 25 ml, registrando el tiempo requerido para llenar 5 ml en cada intervalo. Adicionalmente, se realizaron réplicas a presiones de 1.5 y 2 bar, con el fin de evaluar la reproducibilidad del sistema y emplear estas mediciones como sistema de referencia para analizar el efecto del campo magnético sobre el flujo de la emulsión.

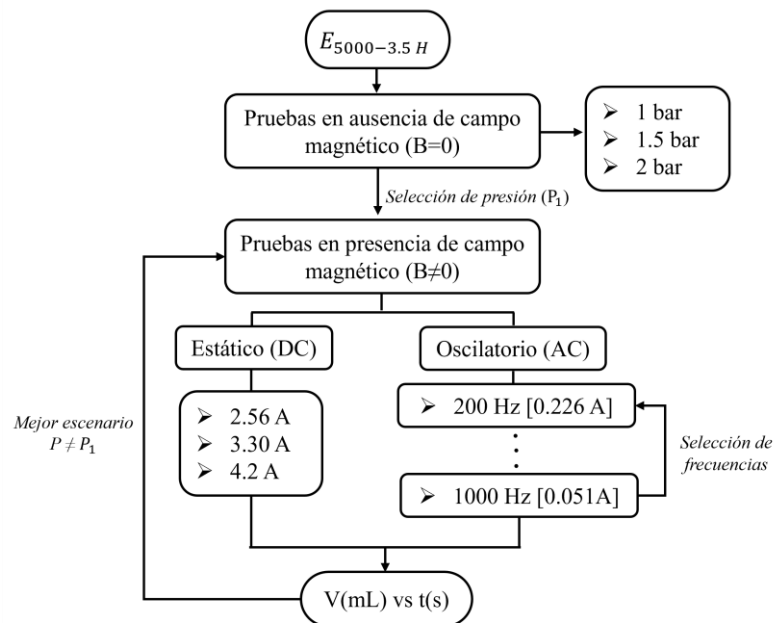
2.1.4.2 Evaluación del flujo de la emulsión en presencia de campo magnético.

Se evaluaron las modificaciones en el flujo volumétrico de la emulsión en presencia de un campo magnético linealmente creciente, empleando configuraciones de corriente directa (DC) y corriente

alterna (AC). En la **Figura 25** se presentan las condiciones experimentales bajo la aplicación del campo magnético, establecidas a partir de un estudio previo en el sistema de flujo con un ferrofluido y ajustadas con base en pruebas preliminares realizadas con la emulsión magnética. Para las pruebas, se empleó una presión constante de 1.5 bar, y la configuración experimental de campo que generó las mayores modificaciones en el flujo volumétrico fue seleccionada para evaluar el efecto de la presión a 1 y 2 bar. La adquisición de datos siguió el mismo protocolo de medición descrito previamente en ausencia de campo magnético.

Figura 25.

Configuración experimental del sistema de flujo.



2.2 Resultados y discusiones

2.2.1 Caracterización del campo magnético

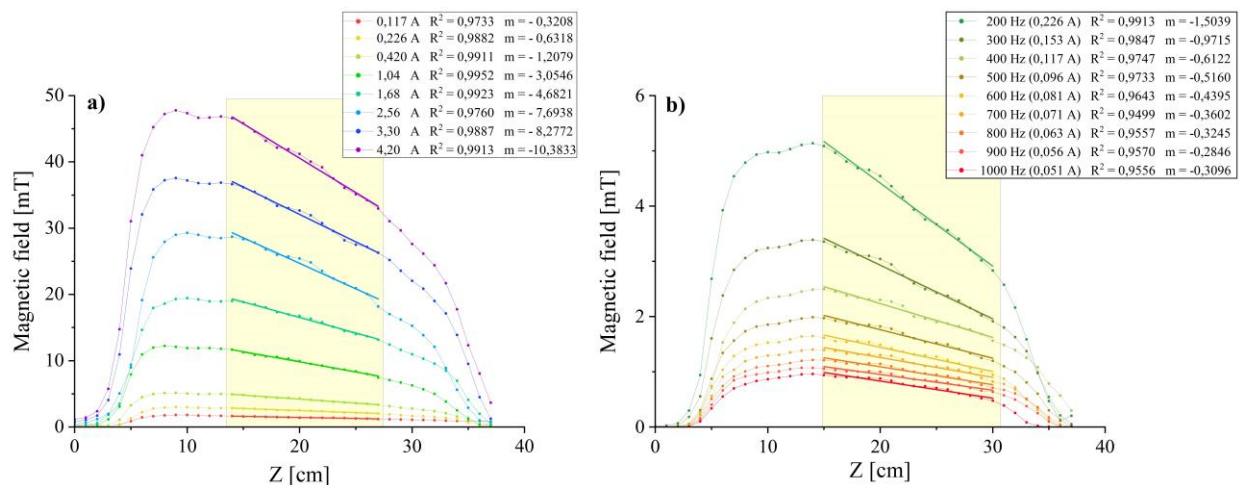
La **Figura 26** muestra la distribución de la densidad de flujo magnético a lo largo del eje axial del bobinado considerando tanto un campo magnético estático, generado mediante una corriente directa (DC) (**Figura 26a**), como un campo magnético oscilatorio (**Figura 26b**), inducido por una corriente alterna (AC). Los resultados evidencian que la configuración experimental empleada genera efectivamente un campo magnético espacialmente no uniforme, con un comportamiento linealmente creciente en la dirección axial ($15 \text{ cm} < Z \leq 30 \text{ cm}$) para ambas

configuraciones de campo magnético. Adicionalmente, se observa que la magnitud del campo magnético inducido mediante corriente directa (DC) alcanza un valor máximo de aproximadamente 46 mT al aplicar una corriente de 4.2 A. Cabe destacar que esta magnitud representa únicamente un $\sim 5.8\%$ del campo magnético estático y uniforme empleado previamente durante la caracterización magnetoreológica. En contraste, bajo la aplicación de corriente alterna (AC), los campos magnéticos generados resultan aproximadamente nueve veces menores en comparación con los obtenidos mediante DC, registrándose un valor máximo de 5 mT a una frecuencia de 200 Hz y una corriente de 0.226 A.

Por otra parte, es importante destacar que los campos magnéticos generados bajo las condiciones experimentales de este estudio presentan magnitudes inferiores en comparación con las reportadas en la literatura. Por ejemplo, Kamiyama et al. (1983) informó sobre campos magnéticos estáticos no uniformes en un rango de 100 a 600 mT, aplicando corrientes entre 5 y 20 A. En el caso de campos magnéticos oscilatorios, la mayoría de los trabajos reportan magnitudes ≥ 100 mT, con frecuencias que varían entre ≤ 1000 Hz (Bacri et al., 1995; Schumacher et al., 2003), hasta incluso $\leq 22\,000$ Hz (Zeuner et al., 1998). No obstante, hay que enfatizar que en los trabajos presentados en la literatura el diámetro del tubo es del orden de 1 mm, mientras que el tubo usado en este trabajo es de 1 cm, lo que implica una dificultad mayor para obtener intensidades del campo altas, especialmente bajo campos magnéticos dependientes del tiempo.

Figura 26.

Caracterización del campo magnético: (a) corriente directa (DC), (b) corriente alterna (AC).



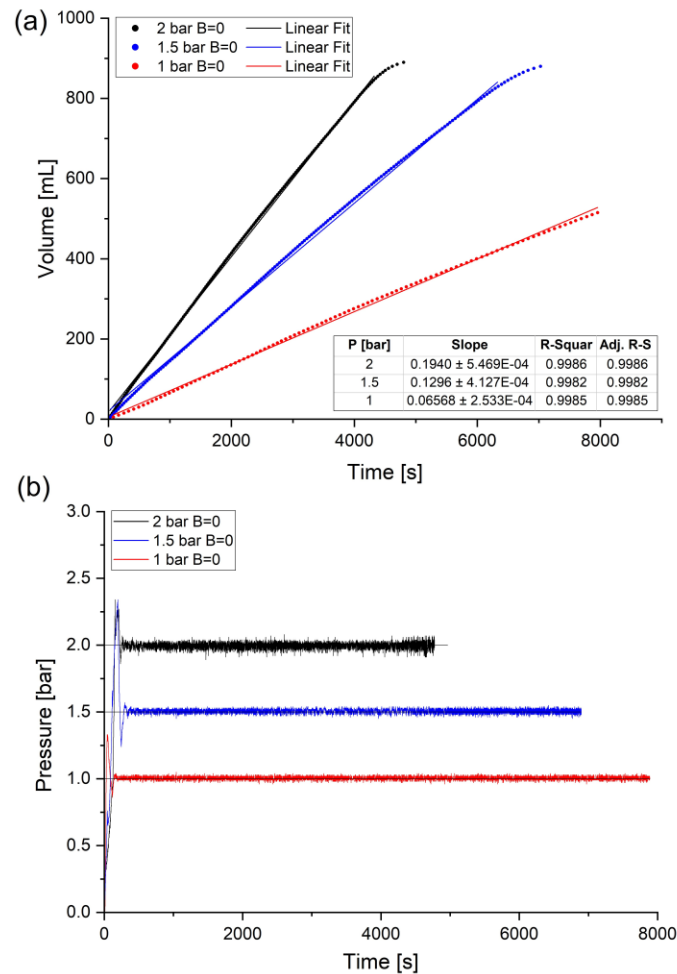
Nota: Tomado de Saavedra Niño & Gelvis Rodríguez (2023)

2.2.2 Evaluación del flujo de la emulsión en ausencia de campo magnético

En primer lugar, se evaluó el comportamiento de flujo de la emulsión magnética en ausencia de campo magnético y en función de la presión de entrada. De acuerdo con la **Figura 27**, se observa una relación lineal entre el volumen desplazado de emulsión y el tiempo, donde la pendiente de la recta corresponde a la tasa de flujo o caudal volumétrico (dV/dt). El comportamiento de caudal constante observado es coherente con la configuración experimental empleada, la cual está diseñada para mantener una presión constante a lo largo de toda la prueba (**Figura 27b**), evitando así fluctuaciones en el flujo. En consecuencia, se espera que las variaciones en el caudal se manifiesten únicamente al comparar diferentes condiciones experimentales, como modificaciones en la presión de entrada o la aplicación de un campo magnético. Por otra parte, cabe resaltar que la leve curvatura registrada al final de cada recta se asocia con la desaceleración del fluido, producto de que el pistón ha alcanzado el límite de su desplazamiento dentro de la cámara, razón por la cual los ajustes se realizaron únicamente en la región lineal.

Figura 27.

Comportamiento del flujo de la emulsión en función de la presión y en ausencia de campo magnético ($B=0$): (a) volumen en función del tiempo, (b) presión en función del tiempo.

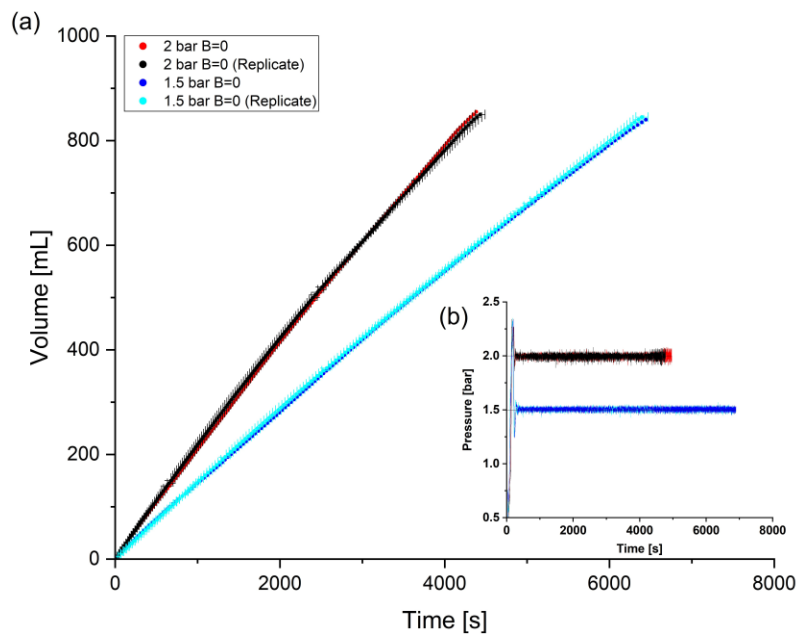


Al comparar el caudal volumétrico bajo diferentes condiciones de presión, se evidencia una reducción significativa al disminuir la presión aplicada (**Figura 27a**). En particular, al disminuir la presión de 2 a 1.5 bar, se observó una reducción del flujo volumétrico de la emulsión en un $33.20 \pm 0.37 \%$, y una disminución del $66.14 \pm 0.36 \%$ cuando la presión se redujo a 1 bar. Este comportamiento puede explicarse de manera general y simplificada mediante la ecuación clásica de Hagen-Poiseuille ($\Delta P = \frac{8\mu L Q}{\pi r^4}$; donde μ representa la viscosidad del fluido, L y r , la longitud y radio de la tubería, respectivamente), en la cual, el caudal volumétrico del fluido es directamente proporcional a la diferencia de presión aplicada ($Q \propto \Delta P$), de modo que un incremento en la presión del sistema, genera una mayor fuerza impulsora que favorece el transporte del fluido (Ostadfar, 2016). Esta aproximación resulta válida considerando que, incluso a la mayor presión evaluada (2 bar) el régimen de flujo se mantiene en condiciones laminares ($Re \approx 10$).

Por otro lado, respecto al comportamiento de la presión durante el desarrollo de la prueba (**Figura 27b**), se observó que el sistema requiere aproximadamente 200 s para alcanzar la presión deseada, momento a partir del cual se mantiene sin fluctuaciones. Este tiempo de estabilización no se vio afectado por variaciones en la presión de entrada. Es relevante destacar que los datos de volumen se registraron únicamente una vez que el sistema alcanzó dicho estado estable de presión, el cual fue monitoreado durante la totalidad de la prueba. Adicionalmente, para evaluar la reproducibilidad del sistema, se replicó la prueba bajo condiciones de 2 bar y 1.5 bar, lo que evidenció, como se muestra en la **Figura 28**, la correcta operación del sistema, al presentar un perfil prácticamente idéntico en ambas condiciones.

Figura 28.

Evaluación de la reproducibilidad del sistema de flujo en ausencia de campo magnético ($B=0$): (a) volumen en función del tiempo, (b) presión en función del tiempo.



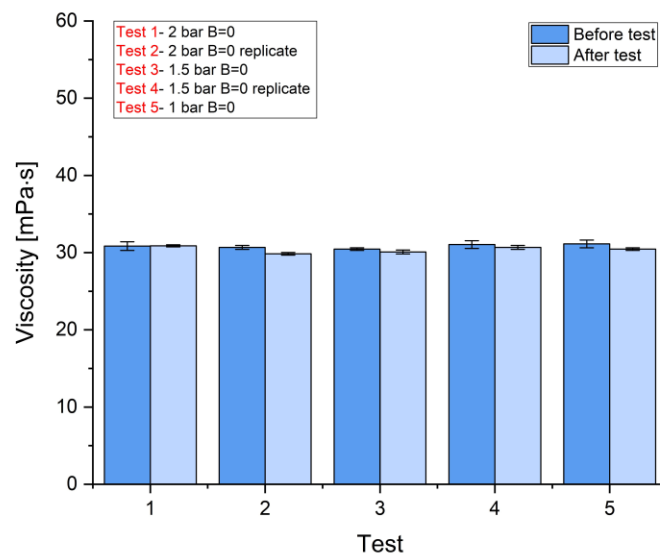
Adicionalmente, se realizó un seguimiento de la viscosidad antes y después de cada ensayo, con el propósito de verificar que la estabilidad de la emulsión no se viera comprometida por la acción del flujo hidrodinámico. Tal como se muestra en la **Figura 29**, la viscosidad se mantuvo prácticamente constante a lo largo de todas las pruebas en ausencia de campo magnético, con un valor promedio de 30.612 ± 0.40 mPa·s. Este resultado corrobora que la emulsión $E_{5000-3.5 H}$,

presenta una elevada estabilidad cinética, como se discutió en el capítulo anterior, ya que no se observó influencia alguna de la presión aplicada sobre la viscosidad y, en consecuencia, tampoco sobre el tamaño de gota ni su distribución, lo que sugiere que no se produjeron procesos de coalescencia y ruptura de las gotas.

Es importante señalar que, aunque existen pocos estudios experimentales sobre el comportamiento de flujo de emulsiones en tuberías en ausencia de campo magnético, la mayoría de los trabajos se han enfocado en el análisis de la reducción de la fricción en función de la composición fisicoquímica de la emulsión. En este sentido, se ha observado que, en emulsiones inestables (i.e., ausencia de surfactante) se presenta un valor del factor de fricción menor respecto al predicho por las ecuaciones de Hagen-Poiseuille y Blasius. Este fenómeno se atribuye a la supresión de la turbulencia en la fase continua, inducida por los procesos de ruptura dinámica y coalescencia de las gotas. No obstante, en emulsiones estables (i.e., presencia de surfactante), no se observa un efecto significativo sobre la reducción del coeficiente de fricción, dado que la ausencia de estos procesos dinámicos hace que el fluido se comporte como un medio homogéneo (Cengel et al., 1962; Omer & Pal, 2013; Pal, 1993; Pal & Rhodes, 1989).

Figura 29.

Monitoreo de la viscosidad de la emulsión antes y después de cada prueba, en ausencia de campo magnético.



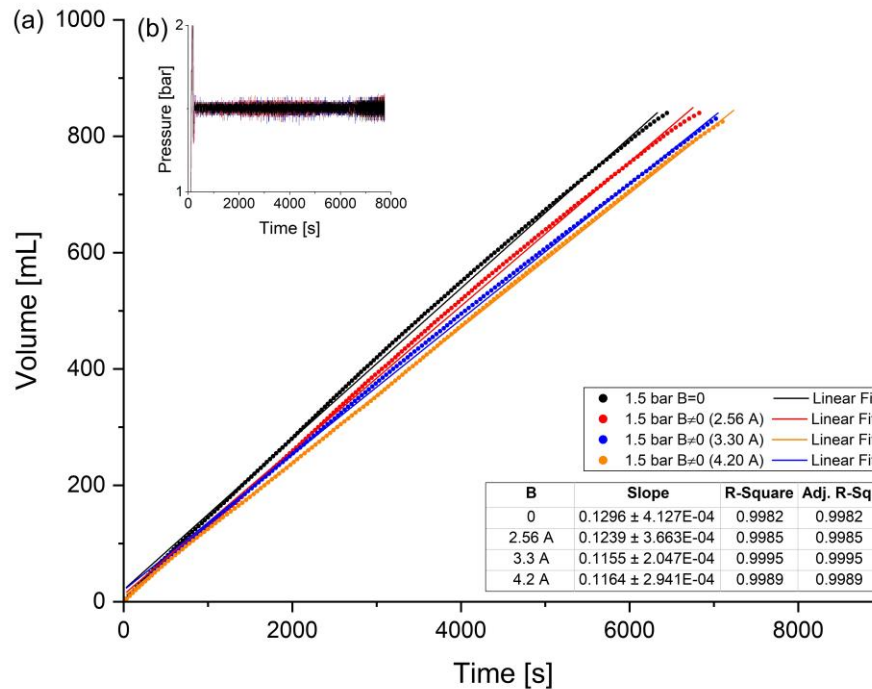
2.2.3 *Evaluación del flujo de la emulsión en presencia de campo magnético*

Se evaluó el comportamiento de flujo de la emulsión magnética en presencia de un campo magnético estático (DC) no uniforme, variando la intensidad de corriente a una presión intermedia de 1.5 bar. La **Figura 30** muestra que, bajo la acción de un campo magnético estático no uniforme, se induce una desaceleración progresiva del flujo de la emulsión en comparación con el sistema en ausencia de campo, efecto que se intensifica con el aumento de la intensidad del campo aplicado. En particular, se registraron reducciones del caudal volumétrico del 4.40 ± 0.43 % con 2.56 A, 10.88 ± 0.36 % con 3.3 A y 10.19 ± 0.39 % con 4.2 A, en relación con el caudal registrado en ausencia de campo magnético. Asimismo, se verificó que la presión del sistema permaneció constante a lo largo de los ensayos (**Figura 30b**), lo que indica que los cambios observados en el caudal no se deben a variaciones de presión sino al efecto directo del campo magnético sobre la estructura interna del fluido.

Este comportamiento es consistente con lo reportado en la literatura, tanto en ferrofluidos concentrados como, de manera más específica, en emulsiones magnéticas expuestas a campos magnéticos estáticos y uniformes (Bashtovoi & Yarmolchik, 1994; Ivey et al., 2001). Tal como se ha discutido previamente, la aplicación de un campo magnético puede inducir interacciones dipolo-dipolo entre las gotas magnetizadas, favoreciendo la formación y el crecimiento progresivo de estructuras anisotrópicas alineadas en la dirección del campo. La presencia de estas microestructuras incrementa la resistencia hidrodinámica del sistema, lo cual se manifiesta en un aumento de la viscosidad aparente de la emulsión y, en consecuencia, en una disminución del caudal, en concordancia con los resultados experimentales obtenidos en este estudio (Bashtovoi & Yarmolchik, 1994; Chernobai & Yarmol'chik, 1993; Liu et al., 1995; Qiao et al., 2012). Adicionalmente, este efecto fue corroborado experimentalmente, como se presentó en el Capítulo 1, mediante la caracterización magnetoreológica de las emulsiones empleando la celda magnetoreológica (MRD170/1T) acoplada al reómetro MCR 302. Por ejemplo, en el caso de la emulsión $E_{5000-3.5H}$ (**Figura 15**), se observó un efecto magnetoviscoso positivo bajo la aplicación de un campo magnético estático de 328.13 mT, con un incremento de la viscosidad relativa de aproximadamente 3.28 veces, respecto a la viscosidad en ausencia de campo magnético.

Figura 30.

Comportamiento del flujo de la emulsión bajo la acción de un campo magnético estático (DC) a una presión de 1.5 bar: (a) volumen en función del tiempo, (b) presión en función del tiempo.



Adicionalmente, con el propósito de evaluar la influencia de la presión de entrada, considerada como un parámetro determinante en la magnitud de las fuerzas hidrodinámicas, se efectuaron ensayos de flujo a presiones de 1 y 2 bar, manteniendo constante la intensidad de corriente en 4.2 A. De acuerdo con **Figura 31**, a medida que disminuye la presión de entrada, el efecto del campo magnético (evidenciado por la desaceleración del flujo) se vuelve más pronunciado. En particular, a 1 bar se registra una desaceleración considerable en todo el rango evaluado. Este comportamiento es coherente con los resultados previamente obtenidos para el efecto magnetoviscoso en función de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) (**Figura 20**). En este caso, un mayor gradiente de presión genera un incremento en la velocidad del flujo, lo cual resulta análogo a un aumento en $\dot{\gamma}$ en particular, los valores estimados para $\dot{\gamma}$ van de 10.2 s^{-1} a 0.3 s^{-1} para la presión de 2 bar sin campo y la presión de 1 bar con campo de 4.2 A. Bajo estas condiciones, las interacciones entre gotas y la formación de estructuras anisotrópicas alineadas con el campo magnético se ven obstaculizadas por el predominio de las fuerzas hidrodinámicas, las cuales favorecen la ruptura de los agregados y, en consecuencia, reducen el efecto magnetoviscoso. Es importante resaltar que, a diferencia de

lo observado a 1.5 y 2 bar, a una presión de 1 bar se evidencia un modesto aumento aproximadamente lineal del caudal, el cual podría atribuirse a la posible inducción de una fuerza de cuerpo tipo Kelvin, que puede originarse como consecuencia del gradiente axial del campo magnético presente en la configuración experimental (Rosensweig, 1987). No obstante, la confirmación de este efecto a presiones inferiores no es viable, debido a las limitaciones impuestas por el diseño robusto del cilindro-pistón empleado, el cual no permite el flujo por debajo de 1 bar.

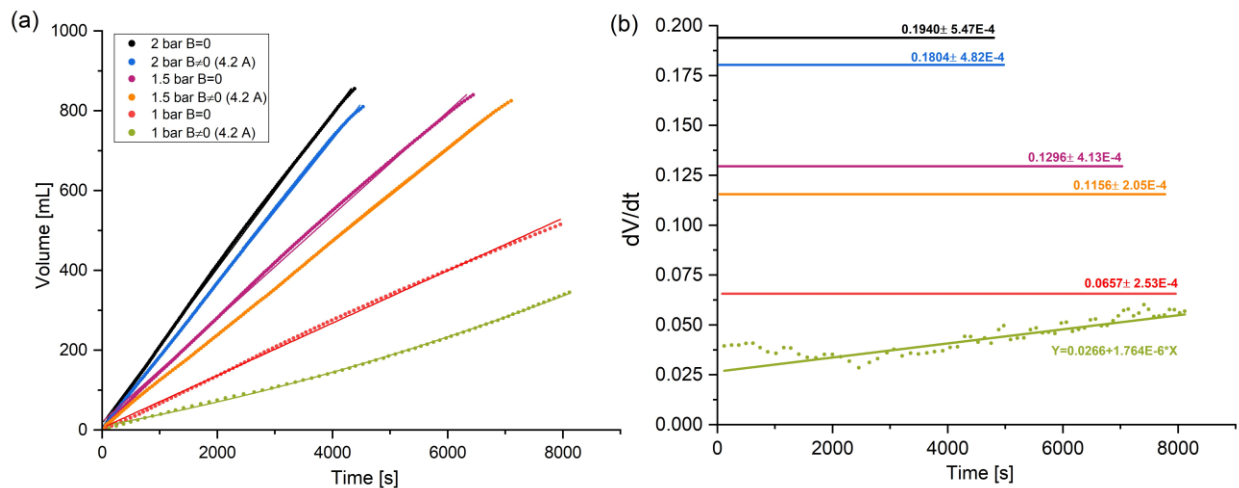
En este contexto, aunque resulta complejo establecer comparaciones rigurosas con estudios previamente reportados en la literatura, debido a las diferencias tanto en la naturaleza de los fluidos empleados como en las particularidades inherentes a las configuraciones experimentales, cabe destacar que el trabajo de Bashtovoi & Yarmolchik (1994) constituye uno de los pocos estudios experimentales en los cuales se ha abordado el flujo de emulsiones en tuberías bajo la influencia de un campo magnético, aunque la descripción metodológica no es detallada. En dicho estudio, se evaluó el comportamiento de una emulsión O/W (20 % v/v de fluido magnético- Fe_3O_4) circulando por una tubería ($l = 0.4$ m; $d = 0.08$ m) sometida a un campo magnético estático perpendicular al flujo, generado mediante dos bobinas de Helmholtz. Aunque el objetivo principal era determinar la variación efectiva de la viscosidad a partir de las pérdidas de presión, se observó que, bajo un campo de 25.3 mT, las gotas del fluido magnético se alargaban y se organizaban en estructuras de cadena orientadas perpendicularmente al flujo, las cuales se desplazaban como unidades. A medida que aumentaba la velocidad del flujo, estas estructuras comenzaban a romperse de la siguiente manera: en el centro del tubo las cadenas se movían paralelas al flujo, mientras que cerca de las paredes permanecían bajo un cierto ángulo de alineación. Posteriormente, las cadenas se desintegraban progresivamente en gotas individuales cada vez más pequeñas, como resultado del predominio de los efectos hidrodinámicos sobre las interacciones magnéticas, fenómeno que, como mencionamos, también se manifiesta en nuestro estudio al incrementar la presión de entrada del sistema.

De igual forma, el efecto del régimen de flujo también fue abordado por Kamiyama et al. (1983), en un estudio que resulta especialmente relevante debido a la similitud en la configuración del campo magnético, aunque difiera la naturaleza del fluido empleado. En su investigación, se analizó el comportamiento de fluidos magnéticos concentrados (20 % p/p Fe_3O_4) dispersos en agua o keroseno, circulando por un canal expuesto a un campo magnético estático transversal no

uniforme. Los resultados indicaron que, bajo régimen laminar, el coeficiente de resistencia se incrementaba con la intensidad del campo magnético, mientras que en régimen turbulento este efecto era insignificante debido al predominio de las fuerzas hidrodinámicas. Asimismo, observaron desviaciones respecto a las predicciones numéricas, las cuales fueron atribuidas a fenómenos de aglomeración de partículas, especialmente cuando el fluido portador era agua.

Figura 31.

Comparación del comportamiento del flujo de la emulsión bajo un campo magnético estático (DC) de 4.2 A a diferentes presiones de entrada: (a) volumen en función del tiempo, (b) caudal (dV/dt) en función del tiempo.

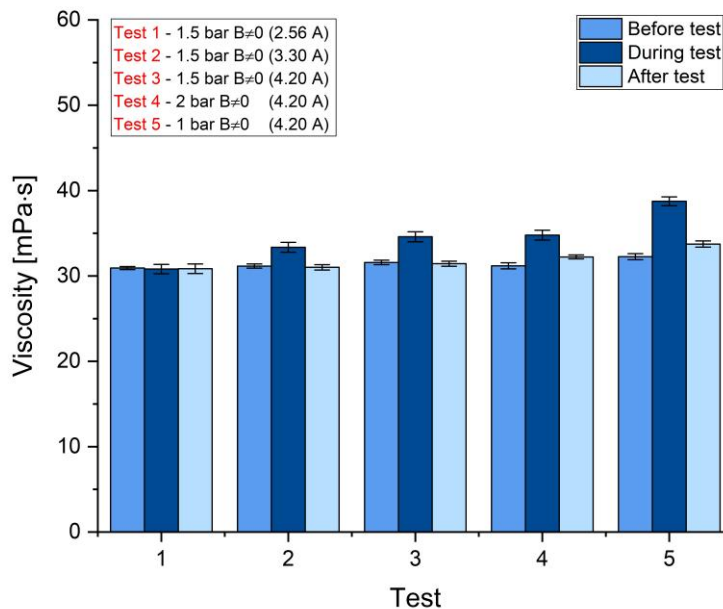


Por otra parte, los resultados obtenidos fueron complementados con mediciones de viscosidad realizadas antes, durante y tras la finalización de la prueba ($\approx 4000-8000$ s), lo cual permitió corroborar la presencia del efecto magnetoviscoso positivo. Durante la aplicación del campo magnético estático (DC), se registró un leve incremento en la viscosidad, el cual fue medido inmediatamente a la salida del sistema de flujo (**Figura 32**). Por ejemplo, para una presión de 1.5 bar y una intensidad de corriente de 4.2 A, la viscosidad inicial fue de 31.58 ± 0.26 mPa·s, aumentó a 34.59 ± 0.58 mPa·s durante la prueba y posteriormente retornó a 31.44 ± 0.30 mPa·s. Este comportamiento sugiere que los agregados inducidos por el campo magnético persisten transitoriamente tras salir del sistema, lo que se refleja en un leve aumento de la viscosidad. No obstante, al finalizar la prueba, la viscosidad retorna a su valor inicial, lo que indicaría una reorganización homogénea nuevamente de las gotas en la fase continua. Cabe destacar que, a una presión de 1 bar, tal como se evidenció en la **Figura 31**, el efecto del campo magnético fue más

pronunciado, alcanzando un incremento de la viscosidad de hasta 38.75 ± 0.51 mPa·s durante la prueba. No obstante, bajo esta condición, es probable que la acción combinada de las fuerzas hidrodinámicas y del campo magnético haya provocado la formación de gotas de menor tamaño, como se discutirá más adelante, lo que podría explicar el leve aumento permanente en la viscosidad a un valor de 33.74 ± 0.36 mPa·s.

Figura 32.

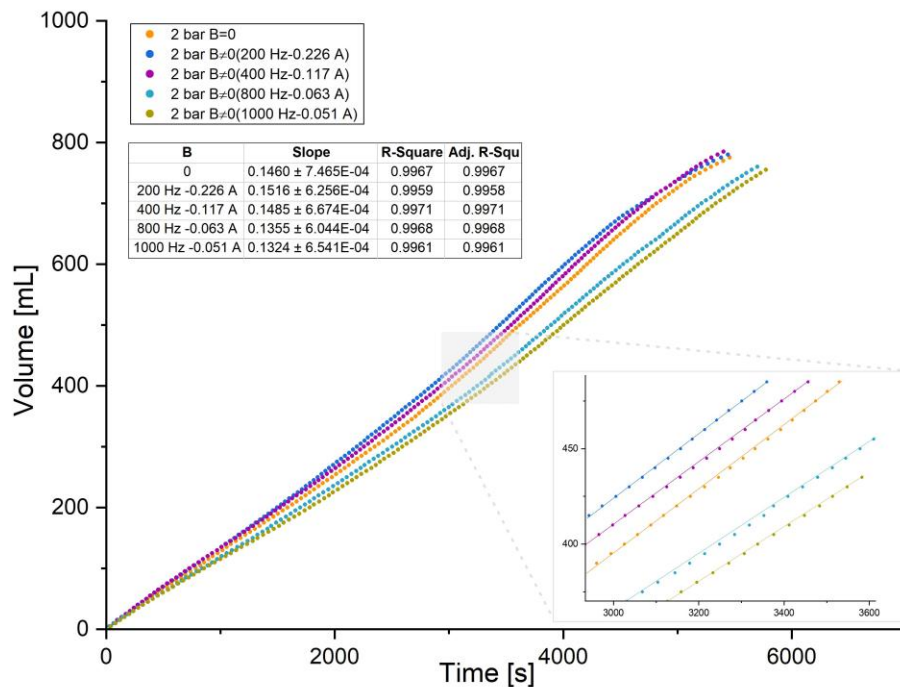
Seguimiento de la viscosidad de la emulsión durante las pruebas de flujo en presencia de un campo magnético estático (DC).



Posteriormente, se evaluó el efecto de un campo magnético oscilatorio (AC) con intensidad linealmente creciente sobre el flujo de la emulsión, dado que la configuración con campo magnético estático (DC), como se demostró anteriormente, no permitió inducir una aceleración del fluido respecto a la condición sin campo, prácticamente en ninguno de los escenarios analizados. Cabe destacar que, las pruebas se realizaron únicamente a presiones de 1.5 y 2 bar, debido a las limitaciones operativas del sistema cilindro-pistón, cuyo desgaste progresivo impidió continuar experimentos confiables por debajo de 1.5 bar. Asimismo, se repitieron las pruebas de referencia en ausencia de campo magnético para cada condición de presión, con el fin de garantizar una comparación válida del efecto inducido por el campo magnético AC.

Figura 33.

Comportamiento del flujo de la emulsión bajo la acción de un campo magnético oscilante (AC) a una presión de 2 bar.

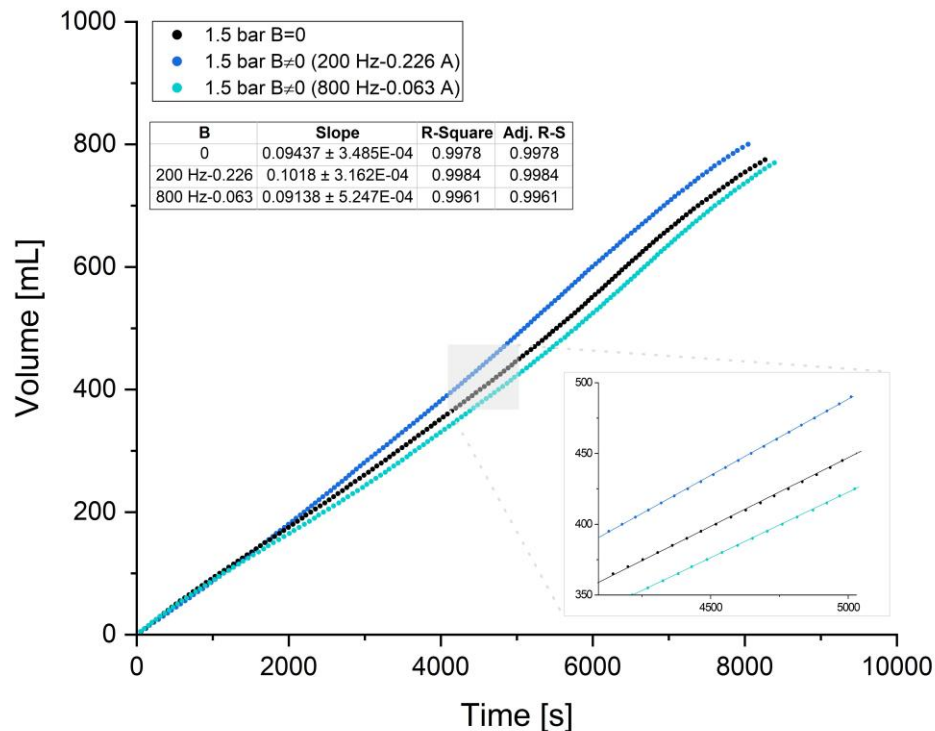


La **Figura 33** presenta los resultados de las pruebas de flujo para la emulsión magnética a una presión de 2 bar, en función de la frecuencia e intensidad del campo magnético aplicado. Con base en la caracterización del campo magnético (**Figura 26**), se seleccionaron como condiciones iniciales los extremos de la caracterización, es decir, 200 Hz–0.226 A y 1000 Hz–0.051 A, correspondientes a la mayor y menor intensidad de campo magnético, respectivamente. Como se observa, bajo la condición de 200 Hz–0.226 A, se logró una aceleración del flujo, con un incremento del caudal de $0.1460 \pm 7.47 \times 10^{-4}$ mL/s a $0.1516 \pm 6.26 \times 10^{-4}$ mL/s, lo que representa aproximadamente un 3.84 ± 0.67 %. Este efecto fue evidente a partir de los 2000 s de prueba y se mantuvo hasta su finalización, en comparación con la referencia en ausencia de campo magnético. En contraste, a un campo de 1000 Hz–0.051 A, se observó una desaceleración del flujo, con una disminución del caudal del 9.32 ± 0.68 %. A partir de estos resultados, se evaluaron condiciones intermedias, encontrando que a 400 Hz–0.117 A, también se registró una aceleración moderada, con un incremento del caudal de 1.71 ± 0.69 %. Sin embargo, en el rango de altas frecuencias (800

Hz-0.063 A), se siguió observando la tendencia de la disminución del flujo volumétrico de la emulsión.

Figura 34.

Comportamiento del flujo de la emulsión bajo la acción de un campo magnético oscilante (AC) a una presión de 1.5 bar.



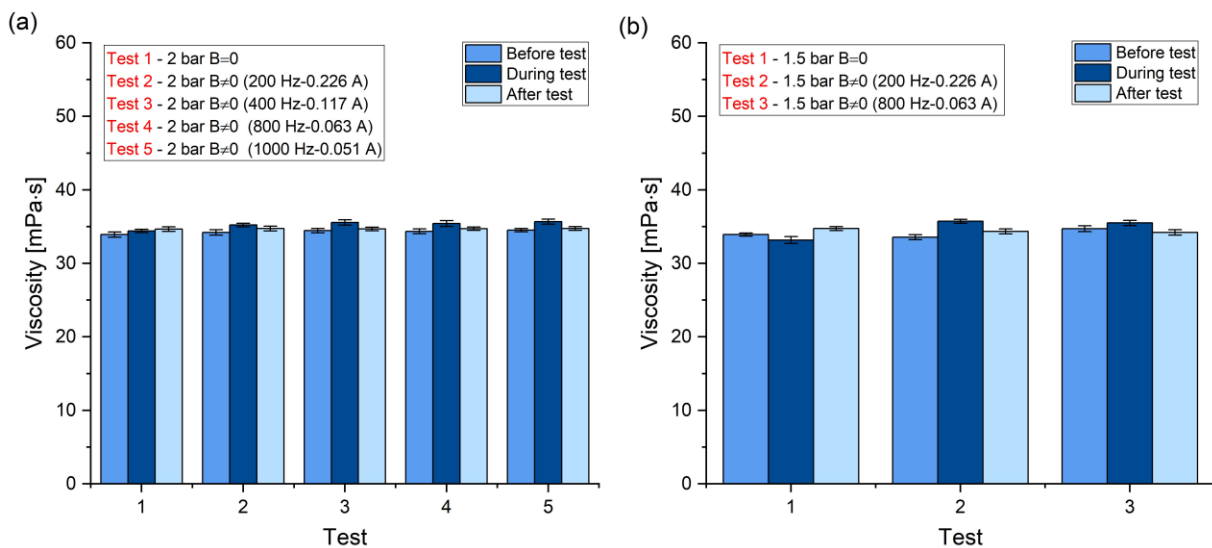
Considerando los resultados obtenidos, se realizaron pruebas utilizando la condición de campo magnético que presentó la mayor aceleración del flujo (200 Hz–0.226 A) y otra en la que se observó el efecto opuesto (800 Hz–0.063 A), a una presión menor, con el objetivo de evaluar si era posible inducir un efecto más significativo por la acción del campo. Como se observa en la **Figura 34**, después de 2000 segundos, el caudal de la emulsión presentó un aumento del caudal volumétrico del $7.87 \pm 0.50 \%$ a un campo de 200 Hz–0.226. En contraste, para la otra condición se mantuvo la tendencia de desaceleración a frecuencias elevadas, en concordancia con lo observado previamente.

Este incremento en el caudal volumétrico podría atribuirse al fenómeno de *viscosidad negativa*, el cual, conforme a lo evidenciado en el presente estudio y a la revisión de la literatura, se manifiesta exclusivamente bajo condiciones específicas de frecuencia e intensidad del campo magnético oscilatorio, las cuales dependen de manera significativa tanto de la composición microestructural del fluido como de la configuración experimental aplicada, lo que dificulta la comparación directa entre distintos estudios. En este contexto, diversos investigadores han adoptado una configuración experimental opuesta a la empleada en el presente estudio, en la cual se mantiene constante el caudal volumétrico y se cuantifica la caída de presión inducida por la aplicación de un campo magnético oscilante sobre un capilar dispuesto dentro de un solenoide. Por ejemplo, Zeuner et al. (1998), reportó una reducción aproximada del 1 % en la viscosidad de un ferrofluido concentrado (EMG 705; ~20 % v/v) dentro de un intervalo restringido de intensidad del campo magnético (3–6 kA/m) y a frecuencias elevadas (9191–22321 Hz). En contraste, para frecuencias menores e intensidades de campo superiores a 6 kA/m, se observó un efecto magnetoviscoso positivo. De manera similar Schumacher no identificó la presencia de viscosidad negativa al evaluar un ferrofluido acuoso (EMG-206) bajo campos magnéticos entre 0 y 100.61 kA/m y frecuencias en un rango de 0 a 1000 Hz, concluyendo que las condiciones experimentales empleadas no se encontraban dentro del intervalo específico en el que este fenómeno se manifiesta para dicho sistema. Cabe resaltar que, de manera general, el efecto de viscosidad negativa en ferrofluidos se ha presentado típicamente a frecuencias elevadas, donde la velocidad angular impuesta por el campo magnético oscilante es lo suficientemente alta para superar la velocidad angular del fluido, provocando que las partículas giren más rápido que el flujo y transfieran energía cinética a este, lo que se traduce en una reducción aparente de la viscosidad (Bacri et al., 1995; Odenbach & Thurm, 2002). Sin embargo, en el presente estudio, se evidenció una aceleración del flujo en la emulsión magnética a frecuencias bajas, comportamiento que podría estar asociado no solo a la configuración experimental, particularmente, al carácter no uniforme y linealmente creciente del campo magnético aplicado, sino también a fenómenos adicionales propios del sistema emulsificado, como la elongación de las gotas en la dirección del campo, lo cual altera la dinámica interna del sistema y dificulta la comprensión de los mecanismos responsables de la transferencia de energía hacia el flujo. En consonancia con lo anterior, resulta pertinente destacar el estudio previamente realizado por Saavedra Niño & Gelvis Rodríguez (2023), quienes emplearon el mismo sistema de flujo utilizado en el presente trabajo, aunque con un ferrofluido moderadamente

concentrado (0.87 % v/v) como medio de estudio. En dicho trabajo, se observó igualmente una aceleración del flujo a una frecuencia de 400 Hz-0.117 A sometido a una presión de 1 bar; sin embargo, este efecto desapareció al incrementar la presión a 1.5 bar, lo que evidencia la marcada sensibilidad del fenómeno frente a las condiciones operativas y a la configuración espacial del campo magnético aplicado.

Figura 35.

Seguimiento de la viscosidad de la emulsión en presencia de un campo magnético oscilatorio (AC) variando la presión de entrada: (a) 2 bar ,(b) 1.5 bar.

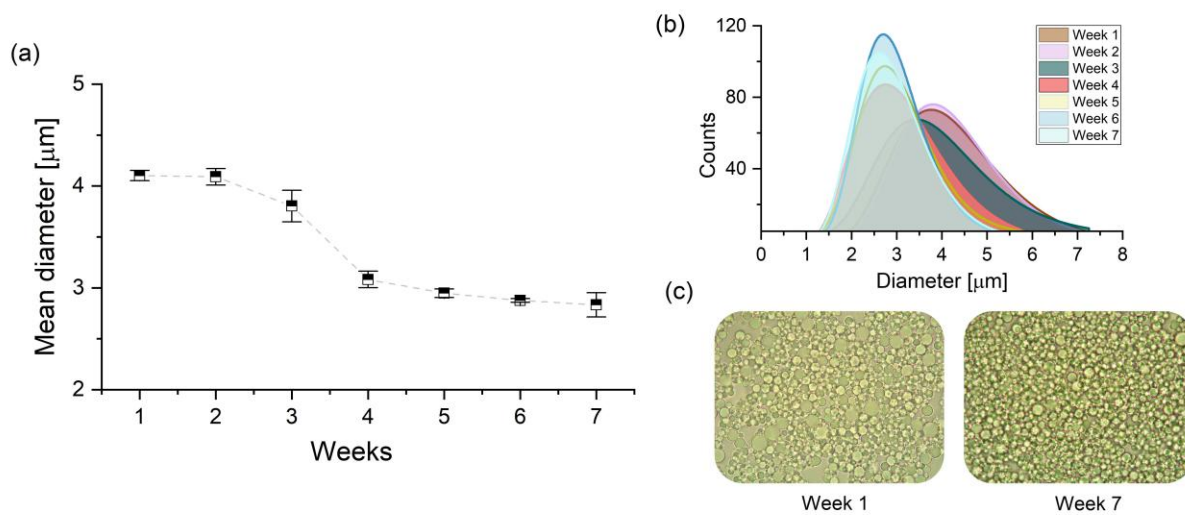


Por otra parte, al evaluar el comportamiento de la viscosidad a lo largo de las pruebas en presencia del campo magnético AC no uniforme, se observó que, a diferencia de lo registrado bajo un campo magnético DC, el aumento en la viscosidad durante la prueba no fue significativo. Por ejemplo, a 2 bar y 1000 Hz-0.051 A, la viscosidad inicial fue de 34.51 ± 0.23 mPa·s, aumentando a 35.68 ± 0.34 mPa·s durante la aplicación del campo y retornando a 34.75 ± 0.25517 mPa·s al finalizar la prueba. Sobre esta premisa, las mediciones de viscosidad se correlacionaron con el seguimiento semanal del tamaño promedio de gota y su distribución (**Figura 36**). Durante las semanas 3 y 4, se observó una disminución clara en el tamaño promedio, coincidiendo con las pruebas realizadas bajo un campo magnético estático (DC), en el que se registró el leve incremento permanente en la viscosidad a 1 bar y 4.2 A, correspondientes a la última prueba evaluada bajo dicha configuración. En las semanas posteriores, el tamaño promedio de gota se mantuvo sin variaciones significativas, lo cual coincide con los resultados de viscosidad obtenidos bajo la

acción del campo oscilatorio. Específicamente, el diámetro medio disminuyó de $4.102 \pm 0.050 \mu\text{m}$ a $2.833 \pm 0.12 \mu\text{m}$ desde el inicio hasta la finalización de las pruebas, manteniéndose una distribución monomodal, aunque con un estrechamiento progresivo de la misma.

Figura 36.

Evolución microestructural de la emulsión durante las pruebas en el sistema de flujo: (a) variación semanal del diámetro promedio de gota, (b) variación de la distribución del tamaño de gotas, y (c) micrografías de la emulsión.



2.3 Conclusiones del capítulo

En relación con la operación del sistema de flujo, se verificó su correcto funcionamiento operativo, evidenciado por el control efectivo de la presión durante los ensayos, lo cual permitió una medición precisa y consistente del volumen en función del tiempo. No obstante, se observó un desgaste progresivo del sistema a medida que avanzaban los ensayos, lo que hizo necesario realizar mediciones frecuentes en ausencia de campo magnético, con el fin de establecer comparaciones efectivas y aislar correctamente el efecto del campo aplicado.

Bajo la acción de un campo magnético estático (DC) no uniforme y linealmente creciente, se observó una aparente aceleración del flujo únicamente a una presión de 1 bar, posiblemente asociada a la inducción de fuerzas tipo Kelvin. Sin embargo, al comparar esta condición con el caso de referencia sin campo magnético, no se evidenció una aceleración neta en ninguno de los

escenarios evaluados. Por el contrario, se registró una disminución progresiva del caudal volumétrico al incrementar la intensidad de corriente, con una reducción de hasta un 10.19 ± 0.39 % a una presión intermedia de 1.5 bar y una corriente máxima de 4.2 A. Este comportamiento se atribuye a un efecto magnetoviscoso positivo, producto de la formación de estructuras y agregados inducidos por interacciones dipolares bajo la acción del campo. Asimismo, este resultado se correlaciona con los datos obtenidos previamente en la caracterización magnetoreológica, donde se observó que, a medida que disminuye el gradiente de presión, la desaceleración del flujo es más pronunciada.

En presencia de un campo magnético oscilatorio (AC) no uniforme y linealmente creciente, se logró una aceleración del 7.87 ± 0.50 % del caudal volumétrico a una presión de 1.5 bar, atribuida posiblemente al efecto de viscosidad negativa, el cual se manifestó predominantemente a condiciones de 200 Hz–0.226 A, y en menor medida a 400 Hz–0.117 A. No obstante, a frecuencias superiores, solo se observó una desaceleración del fluido, asociada a la formación de agregados de gotas, similar a lo evidenciado bajo campo magnético estático.

Es importante resaltar que, si bien no es posible establecer una comparación directa con las expresiones presentadas en la literatura para viscosidad rotacional y negativa para ferrofluidos, precisamente por las diferencias estructurales entre ferrofluidos y emulsiones, se encontró que ambos fluidos tienen comportamientos reológicos similares bajo la acción de los diferentes tipos de campos magnéticos evaluados. Esto sugiere que los mecanismos que generan dichos comportamientos en emulsiones magnéticas podrían ser análogos respecto al de ferrofluidos. Asimismo, los resultados de este trabajo ponen en manifiesto la necesidad de estudiar las propiedades magnéticas de las emulsiones, así como los tiempos de relajación de las gotas con el fin de poder modelar adecuadamente su comportamiento. Cabe destacar, además, que a pesar de las bajas intensidades de campo magnéticos alcanzadas experimentalmente en el sistema de flujo, fue posible evidenciar efectos asociados a variaciones en la viscosidad.

En cuanto a la estabilidad de la emulsión, se confirmó que, en ausencia de campo magnético, esta no se vio afectada por el flujo hidrodinámico, manteniéndose constante tanto el tamaño de gota como la viscosidad. Sin embargo, en presencia de un campo estático, particularmente a una presión de 1 bar y una corriente de 4.2 A, se registró un leve aumento en la

viscosidad acompañado de una reducción del tamaño de gota de $4.102 \pm 0.050 \mu\text{m}$ a $2.833 \pm 0.12 \mu\text{m}$. A partir de este punto, y bajo configuraciones de campo AC, no se observaron variaciones significativas ni en la viscosidad ni en el tamaño de gota de la emulsión.

Finalmente, y conforme a lo expuesto en este capítulo, este trabajo representa según el conocimiento disponible, el primer estudio experimental orientado al análisis del flujo de emulsiones magnéticas O/W en presencia de configuraciones de campo magnético estático y oscilatorio no uniformes, con gradientes lineales crecientes, en un sistema de flujo con presión controlada. En este sentido, los resultados obtenidos representan un avance sustancial en la comprensión de la dinámica de flujo de emulsiones magnéticas en tubería, al poner en evidencia tanto los efectos de magnetoviscosidad positiva y negativa, como la posible inducción de fuerzas de Kelvin que alteran el comportamiento del flujo de estos fluidos. En conjunto, estos hallazgos sientan una base conceptual y metodológica sólida para el desarrollo futuro de tecnologías de transporte de fluidos controladas mediante campos magnéticos externos.

3. Influencia del tamaño y la morfología de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) sobre el comportamiento reológico y magnetoreológico de emulsiones magnéticas.

En el campo de la nanotecnología, la síntesis de nanomateriales (1-100 nm) (Altammar, 2023; Baig et al., 2021) constituye un área en continua evolución, impulsada por el amplio espectro de propiedades, físicas, químicas, magnéticas y eléctricas que emergen a esta escala, atribuidas a la elevada relación superficie-volumen en comparación con sus contrapartes macroscópicas (Slimani et al., 2022). En esta línea, el desarrollo de nanopartículas magnéticas ha sido objeto de una intensa investigación interdisciplinaria, que abarca desde la formulación y optimización de métodos de síntesis orientados a la obtención de nanopartículas con tamaño, morfología y química de superficie específicas según los requerimientos de la aplicación, hasta el estudio de la física subyacente asociada a su caracterización y determinación de propiedades (Šuljagić et al., 2020).

Entre las nanopartículas magnéticas más empleadas, se encuentran las nanopartículas de óxido de hierro, como la magnetita (Fe₃O₄) y la maghemita (γ -Fe₂O₃), así como diversos tipos de ferritas (Adeeyo et al., 2025; Castellanos-Rubio et al., 2021; Ma et al., 2023). Las ferritas son compuestos formados por óxido de hierro y óxidos de metales divalentes, y se clasifican de acuerdo con su estructura cristalina. Entre ellas, una de las más estudiadas corresponde a las ferritas tipo espinela, también denominadas ferritas cúbicas, caracterizadas por una red cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) y una fórmula general MFe₂O₄, donde M representa un ion metálico divalente, como Zn²⁺, Co²⁺, Mg²⁺ o Fe²⁺, entre otros (Thakur & Thakur, 2022). La posibilidad de sustituir los cationes Fe³⁺ por otros cationes metálicos M²⁺, confiere a estas estructuras una notable versatilidad, ya que permite modificar las propiedades magnéticas al reducir los momentos magnéticos antiparalelos. En consecuencia, estas ferritas pueden exhibir una alta permeabilidad magnética, elevada magnetización de saturación y notable resistividad eléctrica, las cuales pueden ser moduladas mediante la identidad química del ion M²⁺ (Gloag et al., 2019; Ma et al., 2023; Sun et al., 2004). Desde el punto de vista estructural, las espinelas presentan dos tipos de sitios intersticiales disponibles para los cationes metálicos: tetraédricos (A) y octaédricos (B). La forma en que los cationes divalentes y trivalentes (principalmente Fe³⁺) ocupan estas posiciones permite clasificar a las espinelas en normales, inversas o aleatorias. Por ejemplo, en las espinelas normales, como la ferrita de zinc (ZnFe₂O₄), los iones divalentes (Zn²⁺) ocupan los sitios A y los trivalentes (Fe³⁺) se localizan en los sitios B; en contraste, en las espinelas inversas, los iones divalentes se

localizan en los sitios B y los iones trivalentes se distribuyen entre las posiciones A y B, dando lugar a configuraciones más complejas que influyen directamente en las propiedades magnéticas del material (Thakur & Thakur, 2022).

Dentro de esta categoría, una de las ferritas del tipo espinela inversa más representativas corresponde a la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). En su configuración estructural, los sitios tetraédricos (A) están ocupados exclusivamente por iones Fe^{3+} , mientras que los sitios octaédricos (B) están ocupados equitativamente por iones Co^{2+} y Fe^{3+} . Esta distribución catiónica puede expresarse mediante la fórmula $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$, donde x representa el parámetro de inversión, el cual depende de las condiciones de síntesis y del tratamiento térmico aplicado (Amiri & Shokrollahi, 2013; Sharifi et al., 2012). Debido a esta configuración estructural y a la naturaleza de sus iones, la ferrita de cobalto presenta propiedades físicas y químicas destacadas, como una alta temperatura de Curie ($\sim 520^\circ\text{C}$), elevada constante de anisotropía magnética (2.65×10^6 – $5.1 \times 10^6 \text{ erg cm}^{-3}$), alta magnetoestricción (-225×10^{-6}) y alta coercitividad (4.3 kOe a 25°C para partículas de $\sim 40 \text{ nm}$), lo que la posiciona como un material particularmente prometedor, no solo en aplicaciones biomédicas avanzadas, como la hipertermia magnética, imágenes por resonancia magnética y la liberación controlada de fármacos, sino también en áreas como la electrónica, la catálisis, el sensado y la grabación magnética (Amiri & Shokrollahi, 2013; Eom et al., 2016).

En este contexto, se han explorado diversos métodos de síntesis química para la obtención de nanopartículas de CoFe_2O_4 , entre los que destacan sol-gel, poliol, hidrotermal, sonoquímica, microemulsión, coprecipitación, descomposición térmica, entre otros (Eom et al., 2016; Šuljagić et al., 2020; Taneja et al., 2022). Cabe resaltar que la elección del método de síntesis constituye un factor determinante, ya que influye de manera significativa en la distribución de cationes dentro de la red cristalina, así como en el tamaño, la morfología y, en consecuencia, en las propiedades funcionales de las nanopartículas (Amiri & Shokrollahi, 2013). En particular, la descomposición térmica se ha consolidado como una de las alternativas más prometedoras, debido a su facilidad de implementación y a su capacidad para generar nanopartículas magnéticas altamente cristalinas, monodispersas y con morfología uniforme (Brollo et al., 2014; Eom et al., 2016; Maity et al., 2009). Estas características son fundamentales desde una perspectiva aplicativa, ya que permiten atribuir variaciones, por ejemplo, en señales electroquímicas, ópticas o magnéticas, a diferencias intrínsecas de la muestra y no a la heterogeneidad estructural de las nanopartículas (Gloag et al.,

2019). En términos generales, la descomposición térmica consiste en la descomposición controlada de precursores organometálicos en un disolvente de alto punto de ebullición, en presencia de agentes estabilizantes o surfactantes que facilitan un control preciso sobre las etapas de nucleación y crecimiento (Ali et al., 2021; Cheong et al., 2012; Gloag et al., 2019; Lassenberger et al., 2017). Entre los precursores más empleados se encuentran los glicolatos sintetizados de Co-Fe (Tomar & Jeevanandam, 2020), tris(malonato) de cobalto(III) trihidratado (Randhawa et al., 2009) y, predominantemente, el acetilacetonato de hierro (III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ y de cobalto (II) $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ (López-Ortega et al., 2015; Lu et al., 2015; Xie et al., 2006). De acuerdo con lo reportado en la literatura, estos compuestos suelen disolverse en solventes como por ejemplo, dioctil-éter (b.p. 287 °C), 1-octadeceno (b.p. 320 °C) (Lu et al., 2015), 1-hexadeceno (b.p. 274 °C), trioctilamina (b.p. 365 °C) (Park et al., 2004) y éter bencílico (b.p. 298 °C) (Brollo et al., 2014; Eom et al., 2016; López-Ortega et al., 2015), los cuales favorecen un medio homogéneo de reacción. En cuanto a los surfactantes o ligandos, se han utilizado comúnmente ácido oleico (OA) y oleilamina (OL), ya sea de forma independiente o combinada (Brollo et al., 2014; Mourdikoudis et al., 2022; Sun et al., 2004; Xie et al., 2006). La elección y concentración de estos surfactantes actúan como parámetros clave en el control morfológico de las nanopartículas, debido a las diferentes fuerzas y energías de interacción que presentan el grupo carboxílico del OA y el grupo amino de la OL con las superficies de las nanopartículas (Baaziz et al., 2014; Eom et al., 2016; Lu et al., 2015).

En línea con lo anterior y de acuerdo con lo reportado en la literatura, los estudios sobre la síntesis de ferrita de cobalto han estado enfocados principalmente en analizar cómo los parámetros de formulación, como la naturaleza y concentración de los precursores metálicos, el volumen de solvente, la relación entre surfactantes, así como los parámetros de síntesis, como la temperatura de reacción y el tiempo de reacción, influyen sobre las propiedades estructurales y magnéticas de las nanopartículas. (Eom et al., 2016; Kumar & Shirage, 2017; López-Ortega et al., 2015; Lu et al., 2015; Sharifi Dehsari & Asadi, 2018; Xie et al., 2006; Zeng et al., 2004). Un ejemplo representativo corresponde al trabajo realizado por Eom et al. (2016), en el cual sintetizaron nanopartículas con morfologías esférica, cúbica y hexagonal, empleando acetilacetonatos de hierro y cobalto como precursores. Para la obtención de nanopartículas esféricas de 6.41 nm, utilizaron 40 mL de éter bencílico, una proporción volumétrica 1:1 de OA/OL, un tiempo de reacción de 45 minutos y una temperatura de 290 °C, tras un pretratamiento térmico de 60 minutos a 100 °C. La transición a la morfología cúbica, con un tamaño de 68.25 nm, se logró reduciendo a la mitad el

volumen de éter bencílico, empleando únicamente OA y disminuyendo el tiempo de reacción a 30 minutos. Por otra parte, la morfología hexagonal se obtuvo mediante 15 mL de solvente, manteniendo la proporción OA/OL y aumentando el tiempo de reacción a 90 minutos. En cuanto a las propiedades magnéticas, las nanopartículas con morfología cúbica exhibieron el mayor valor de coercitividad ($H_c = 719.7$ Oe), atribuido a su mayor anisotropía magnética. De manera similar, Lu et al. (2015) variaron la concentración de OA/OL (manteniendo una relación equimolar) así como el tiempo de reacción. Observaron que una mayor concentración de surfactantes influye significativamente en la morfología, mientras que un mayor tiempo de reacción conduce a un incremento en el tamaño de partícula. Por ejemplo, a una concentración elevada de OA/OL (620 mM), obtuvieron cubos de 13.2 nm tras 5 minutos de reacción, los cuales evolucionaron a estructuras tipo estrella de 29.7 nm a los 60 minutos y, finalmente, a agregados tras 120 minutos. Asimismo, al modificar la relación entre precursores metálicos, evidenciaron que solo el tamaño se veía afectado, sin cambios morfológicos apreciables. En este sentido, si bien existe amplia evidencia experimental, persiste una limitación asociada a la dificultad para atribuir de manera independiente los cambios en morfología o tamaño de las nanopartículas a un único parámetro, debido a la relación de múltiples variables experimentales que varían simultáneamente durante la síntesis.

Por otra parte, un campo de estudio complementario ha sido la incorporación de nanopartículas de CoFe_2O_4 en un líquido portador no magnético para la formulación de ferrofluidos (Amirabadizadeh et al., 2017; Didukh et al., 2000; Kharat et al., 2018; Khelfallah et al., 2024; Radhika et al., 2015). En estos sistemas, se han abordado diversos aspectos, entre ellos la estabilidad coloidal, la relación entre las propiedades magnéticas colectivas del fluido y la morfología/tamaño de las nanopartículas mediante análisis reológicos (Babukutty et al., 2023; Chand et al., 2013; Radhika et al., 2015), así como el estudio de la transferencia de calor y del comportamiento del flujo bajo distintas configuraciones de campo magnético (Idris et al., 2023; Ragupathi et al., 2024; Saranya & Al-Mdallal, 2020; Torres-Diaz et al., 2014). Sin embargo, es importante resaltar que, hasta el momento, son escasos los estudios que reportan la incorporación de nanopartículas de CoFe_2O_4 en sistemas emulsificados. Entre ellos, destaca el trabajo realizado por Merchant et al. (2017), en el que dispersaron nanopartículas de CoFe_2O_4 tanto en la fase oleosa (funcionalizadas con ácido oleico-OA) como en la fase acuosa (funcionalizadas con polietilenglicol-PEG), y evaluaron la viscosidad de cada fase mediante mediciones de

susceptibilidad magnética dinámica (Dynamic Magnetic Susceptibility, DMS). Estos valores fueron comparados con la viscosidad macroscópica de la emulsión y de sus fases individuales, determinadas mediante ensayos reológicos convencionales. Los resultados obtenidos por DMS mostraron viscosidades independientes de la fracción volumétrica de aceite mineral disperso y cuantitativamente similares a las de los líquidos puros; i.e., aceite mineral en el caso de nanopartículas recubiertas con OA, y agua en el caso de aquellas recubiertas con PEG. Asimismo, Vecchione et al. (2017), desarrollaron una nanoemulsión O/W con nanocubos de $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, orientada a aplicaciones en imágenes fotoacústicas y resonancia magnética.

A partir de lo discutido hasta este punto, se considera relevante realizar un estudio integral que aborde la síntesis de nanopartículas de CoFe_2O_4 por el método de descomposición térmica, empleando una matriz experimental que permita evaluar de forma precisa el efecto de la concentración de OA/OL y el volumen de solvente sobre el tamaño y la morfología de las nanopartículas. Asimismo, se considera pertinente analizar si la incorporación de estas nanopartículas en emulsiones O/W, a través de ferrofluidos de CoFe_2O_4 como fase dispersa, modifica de forma significativa las propiedades reológicas y magnetoreológicas del sistema en función de su morfología. Esta hipótesis se sustenta en estudios previos sobre emulsiones Pickering, donde se ha demostrado que la energía de adsorción en la interfase es mayor para nanopartículas anisotrópicas, como discos o rodillos, en comparación con las nanopartículas esféricas (Gonzalez Ortiz et al., 2020; Low et al., 2020). En cuanto a sus propiedades magnéticas, si bien la anisotropía estructural se considera una propiedad intrínseca del material, la asociada a la forma y superficie externa, como se ha mencionado, puede ser modulada mediante la estrategia de síntesis (Ma et al., 2023), lo que podría favorecer la orientación de los momentos magnéticos a lo largo del eje fácil de magnetización y la interacción dipolar entre partículas y, por ende, la respuesta magnetoreológica de la emulsión (Zeng et al., 2004). Finalmente, considerando el uso intensivo de nanopartículas magnéticas en diversas aplicaciones dentro de nuestro grupo de investigación FIRST, una motivación complementaria de este trabajo es establecer un protocolo de síntesis que permita obtener nanopartículas con propiedades comparables o incluso optimizadas respecto a las comerciales, contribuyendo así al desarrollo de materiales funcionales y a la reducción de la dependencia de insumos externos.

3.1 Metodología

3.1.1 *Materiales*

Para la síntesis de las nanopartículas se emplearon acetato de cobalto (II) tetrahidratado ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 23.0-25.0% Co) y acetilacetonato de hierro (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$; $\geq 99\%$) como precursores; éter bencílico (98%; b.p. 298 °C) como solvente; y ácido oleico (OA; 90%) y oleilamina (OL; $\geq 98\%$) como surfactantes. Todos los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich Ltd. y se utilizaron sin tratamiento adicional.

Para la preparación de las emulsiones, se empleó como fase dispersa, ferrofluidos compuestos por las nanopartículas sintetizadas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) dispersas en keroseno (Sigma Aldrich Ltd.; grado reactivo). La fase continua correspondió a una solución acuosa de surfactante catiónico, monohidrato de cloruro de hexadecilpiridinio (Sigma Aldrich Ltd; 99%), el cual fue utilizado sin procesamiento adicional. Con fines comparativos, también se preparó una emulsión con nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 hidrofóbicas de la serie EMG1300M de Ferrotec (USA) (9.43 ± 0.14 nm, TEM) (Contreras-Mateus et al., 2022).

3.1.2 *Síntesis de nanopartículas de CoFe_2O_4*

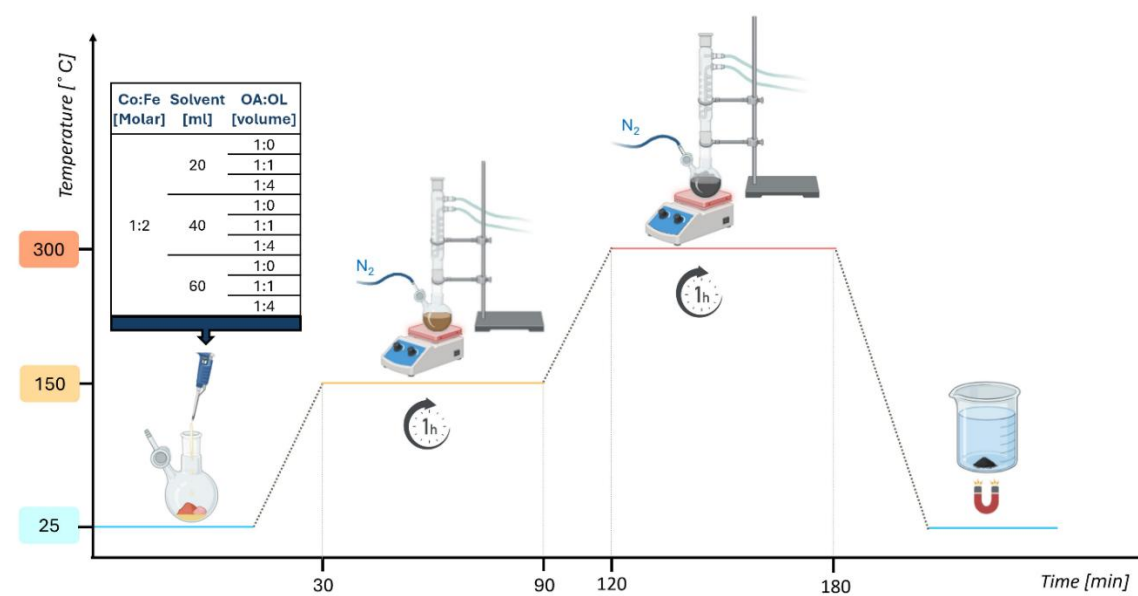
Las nanopartículas de ferrita de cobalto CoFe_2O_4 se sintetizaron mediante el método de descomposición térmica de compuestos organometálicos en un disolvente de alto punto de ebullición, adaptando los protocolos descritos en (Eom et al., 2016; López-Ortega et al., 2015; Lu et al., 2015). Para la síntesis, los precursores metálicos $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en proporción estequiométrica 2:1 en una solución de ácido oleico (OA), oleilamina (OL) y éter bencílico, variando la relación volumétrica OA:OL y el volumen de éter bencílico, como se ilustra en la **Figura 37**. Posteriormente, la solución fue desgasificada mediante ciclos de vacío y purga con gas inerte (N_2) a temperatura ambiente, y luego calentada bajo condiciones de reflujo. La temperatura se incrementó de forma controlada hasta 150 °C, donde se mantuvo durante 1 hora para favorecer la formación de núcleos y eliminar compuestos volátiles residuales. Posteriormente, se elevó súbitamente a 300 °C, con el fin de promover el crecimiento de los núcleos previamente formados. Durante todo el proceso, la mezcla se mantuvo bajo un flujo continuo de N_2 para evitar la oxidación. Finalizado el tiempo de reacción, el sistema se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente en atmósfera inerte. Posteriormente, la fase líquida resultante fue extraída

del matraz, el cual se purgó con etanol antes de transferir la solución a un vaso precipitado. A continuación, se añadió etanol en una proporción aproximada de 4:1 (etanol: líquido de reacción), se selló con Parafilm y se dejó reposar sobre un imán de neodimio rectangular (12x12x24 mm) durante 12 horas. Transcurrido este tiempo, el imán fue retirado y el precipitado obtenido, correspondiente a las nanopartículas, se lavó sucesivamente con etanol hasta que el sobrenadante se volvió translúcido. Finalmente, las nanopartículas se secaron en condiciones de vacío durante 24 horas con el fin de eliminar el etanol residual.

Para efectos prácticos, se empleará la nomenclatura $x[y]$ para identificar las distintas síntesis de nanopartículas, donde "x" representa la relación volumétrica entre OA:OL y "y" el volumen de solvente en mililitros. Por ejemplo, la notación 1:1[60] hace referencia a nanopartículas sintetizadas con una relación volumétrica de 1:1 OA:OL y 60 ml de éter bencílico.

Figura 37.

Parámetros experimentales para la síntesis de nanopartículas de $CoFe_2O_4$



3.1.3 Elaboración de emulsiones magnéticas con nanopartículas de $CoFe_2O_4$

Para la preparación de las emulsiones, se formularon ferrofluidos a una concentración de 3000 ppm, empleando cada lote de nanopartículas sintetizadas y sometiéndolos a ultrasonificación

durante 2 horas para asegurar su dispersión en el keroseno. De manera simultánea, se preparó una solución acuosa de hexadecilpiridinio al 5 % p/v mediante agitación magnética a temperatura ambiente. Para la homogenización de las fases, se utilizó un homogeneizador de alto cizallamiento (VWR-AHS250), estableciendo una relación volumétrica agua/aceite (WOR 1:1) y un tiempo de agitación de 5 minutos. Finalmente, las emulsiones resultantes se dividieron en dos alícuotas en viales de 60 ml: una destinada al seguimiento macroscópico de la estabilidad y otra para la caracterización de las emulsiones. Adicionalmente, se preparó una emulsión con nanopartículas comerciales de Fe_3O_4 (EMG1300M, Ferrotec, USA) bajo las mismas condiciones experimentales.

Para efectos prácticos, la nomenclatura $E - x[y]$ identifica las emulsiones según cada lote de síntesis, donde "x" representa la relación volumétrica OA:OL y "y" el volumen de solvente en mililitros. Por ejemplo, $E - 1:1[60]$ corresponde a una emulsión con un ferrofluido de nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas con OA:OL 1:1 y 60 ml de éter bencílico. La notación $E - CN$ se empleará para la emulsión elaborada con un ferrofluido de nanopartículas comerciales.

3.1.4 Caracterización de nanopartículas de CoFe_2O_4

3.1.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Se realizó un análisis FTIR para identificar los grupos funcionales asociados a la funcionalización con ácido oleico y oleilamina, así como los enlaces entre los grupos metálicos en las nanopartículas de CoFe_2O_4 1:1[60]. Los espectros se adquirieron con un espectrómetro IRAffinity-1S (Shimadzu, Kyoto, Japón), con una resolución espectral de hasta 0.5 cm^{-1} y un paso de muestreo aproximado de 0.96 cm^{-1} , en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . La muestra de nanopartículas se mezcló homogéneamente con bromuro de potasio (KBr) y se depositó directamente en el portamuestras, debido a la transparencia óptica de KBr en el infrarrojo medio, lo que permite minimizar interferencias espectrales.

3.1.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

Con el objetivo de cuantificar el contenido relativo de materia orgánica asociada a la funcionalización superficial, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico (TGA) de las nanopartículas de CoFe_2O_4 correspondientes al lote 1:1[60]. La muestra se sometió a un calentamiento controlado hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, bajo un flujo de N_2 a 100 mL/min y una velocidad de

calentamiento de 10 °C/min. Los ensayos se realizaron en un equipo TGA-SDT 650 (TA Instruments, Inc., Newcastle, DE, EE. UU.).

3.1.4.3 Dispersión de Luz dinámica

Se determinó el diámetro hidrodinámico de cada lote de nanopartículas sintetizadas mediante un Zetasizer Ultra (Malvern Instruments Ltd., Reino Unido). Para las mediciones, las nanopartículas se dispersaron en tolueno a una concentración de 50 ppm, y los análisis se realizaron a temperatura ambiente. Para garantizar la reproducibilidad de los resultados, cada medición se realizó por triplicado.

3.1.4.4 Microscopía electrónica de transmisión(TEM).

El tamaño y la morfología de las nanopartículas de CoFe_2O_4 se analizaron mediante un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 (FEI, Oregón, EE. UU.) operado con un voltaje de aceleración de 200 kV. Para el análisis, se seleccionaron las muestras de nanopartículas que exhibieron diferentes diámetros hidrodinámicos según los resultados de DLS. Las micrografías obtenidas se procesaron con el software ImageJ, midiendo los diámetros/longitud de borde equivalentes de partículas esféricas/polédricas(>400), a partir de las cuales se construyó la distribución de tamaño para cada lote.

3.1.5 Estabilidad y caracterización de emulsiones magnéticas de CoFe_2O_4 .

3.1.5.1 Estabilidad macroscópica y microscopia óptica.

La estabilidad macroscópica de las emulsiones se evaluó mediante análisis visual, registrando imágenes a lo largo del tiempo para identificar fenómenos de desestabilización, como sedimentación/cremado y/o separación de fases. El procesamiento de las imágenes se realizó con el software ImageJ para su medición y cuantificación. Por otro lado, el tamaño y la microestructura de las gotas en la emulsión se analizaron mediante un microscopio trinocular de luz polarizada (POM-PZ620T, United Scope LLC, EE. UU.) con una amplificación visual de 40x. El procesamiento de las micrografías se llevó a cabo con el software *Mathematica 14.2* (Wolfram Research, EE. UU.), aplicando operaciones de segmentación binaria y morfológicas para extraer métricas como el centroide, la circularidad, el radio equivalente, longitud máxima de objeto y el número de partículas. A partir de la longitud máxima de objeto, se construyó un histograma de

probabilidad y se ajustó una distribución log-normal para estimar la función de densidad de probabilidad (PDF).

3.1.5.2 Mediciones de tensión interfacial-IFT.

Se seleccionaron lotes específicos de nanopartículas con base en los resultados de TEM y se prepararon ferrofluidos a una concentración de 3000 ppm dispersando las nanopartículas de CoFe_2O_4 en keroseno. La tensión interfacial se evaluó en los sistemas ferrofluido- CoFe_2O_4 /agua, keroseno/solución de surfactante y ferrofluido- CoFe_2O_4 /solución de surfactante, con el objetivo de analizar tanto el efecto individual de cada agente como su posible efecto sinérgico en la reducción de la tensión interfacial. Las mediciones se realizaron a 25 °C, utilizando un tensiómetro de gota giratoria Krüss SDT (Krüss Scientific, Hamburgo, Alemania) equipado con un capilar de vidrio óptico SV1601(3 mm de diámetro interno). La tensión interfacial se determinó a partir de tres mediciones por muestra, y el análisis de la curvatura de la gota se efectuó mediante el software Krüss Advance, empleando el ajuste de la ecuación de Young-Laplace.

3.1.6 Caracterización reológica y magnetoreológica de emulsiones magnéticas de CoFe_2O_4

3.1.6.1 Caracterización reológica

Las mediciones reológicas se realizaron en un reómetro modular HR-20 (TA Instruments, EE. UU.) equipado con una geometría de cilindros concéntricos de doble pared de acero inoxidable (diámetro interno/externo del cilindro contenedor: 30.2/37.0 mm; diámetro interno/externo del cilindro móvil: 32/35.01 mm; gap: 2000 μm). La temperatura se mantuvo constante a 25 °C mediante el uso de un sistema Peltier integrado a la geometría. Para todas las mediciones, se aplicó un protocolo de acondicionamiento previo, que consistió en un pre-shear a una velocidad de cizallamiento ($\dot{\gamma}$) de 10 s^{-1} durante 3 minutos, seguido de un tiempo de estabilización a cizallamiento cero de 10 minutos. Se realizaron curvas de flujo aplicando un barrido logarítmico en un rango de velocidad de cizallamiento de 0.01 a 100 s^{-1} . Asimismo, se realizaron barridos de amplitud a una frecuencia angular $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, cubriendo deformaciones de 0.01% a 100%.

3.1.6.2 Caracterización magnetoreológica.

Para la caracterización magneto-reológica, se empleó una celda (MRD170/1T) acoplada al reómetro MCR 302, generando densidades de flujo magnético (B) de hasta 1 T en dirección perpendicular al flujo. Las mediciones se realizaron con un sistema de platos paralelas (20 mm de

diámetro, 1° , $h=400 \mu\text{m}$), a una temperatura de 15°C controlada mediante un sistema compuesto por un termopar PT-100 conectado a un baño criostato-termostato JULABO F32. Esta caracterización se realizó para las emulsiones compuestas por los lotes de nanopartículas de CoFe_2O_4 más representativos, seleccionados a partir de los resultados previos. Las pruebas realizadas incluyen viscosidad (η vs. t) en tres intervalos a una velocidad de cizallamiento constante ($\dot{\gamma}$) de 10 s^{-1} : inicialmente en ausencia de campo magnético ($B=0$, $t=10 \text{ min}$), luego aplicando un pulso magnético constante ($B=328.13 \text{ mT}$, $t=5 \text{ min}$) y, finalmente, en ausencia del campo magnético ($B=0$, $t=20 \text{ min}$) para analizar la recuperación de las muestras después del pulso magnético. Adicionalmente se analizó el efecto magnetoviscoso evaluando la viscosidad relativa ($\frac{\Delta\eta}{\eta_0}$) aplicando una rampa de densidad de flujo magnético en el rango de 0 a 796.73 mT a diferentes $\dot{\gamma}$ constantes ($1, 10, 25 \text{ s}^{-1}$).

3.2 Resultados y discusiones

3.2.1 Caracterización de nanopartículas de CoFe_2O_4

Se midió el espectro FTIR de las nanopartículas de CoFe_2O_4 obtenidas en proporción 1:1 [60], con el objetivo de identificar los modos vibracionales característicos de la estructura espinela y confirmar la funcionalización superficial mediante la adsorción de ligandos orgánicos incorporados durante la síntesis por descomposición térmica. En la **Figura 38** se distinguen dos bandas prominentes en 594 y 420 cm^{-1} , atribuibles a las vibraciones de estiramiento metal-oxígeno (M-O ; $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$), características de las ferritas espinelas. Específicamente, la banda situada en 594 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del ion Fe^{3+} en sitios tetraédricos, mientras que la banda en 420 cm^{-1} se asocia con el ion Co^{2+} en sitios octaédricos (Akhtar et al., 2018; Duong et al., 2021; Šuljagić et al., 2020; Thandapani et al., 2018). Por otra parte, se identificaron bandas en 2924 y 2854 cm^{-1} , asignadas a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos metileno ($\nu_a\text{CH}_2$ y $\nu_s\text{CH}_2$) presentes en las cadenas hidrocarbonadas de los ligandos empleados (Duong et al., 2021; Klokkenburg et al., 2007; Perez De Berti et al., 2013; Šuljagić et al., 2020). Asimismo, las bandas observadas en 1547 y 1431 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo carboxilato ($\nu_a\text{COO}^-$ y $\nu_s\text{COO}^-$), podrían originarse tanto de una interacción ácido-base entre el ácido oleico con la oleilamina, como de un proceso de

desprotonación facilitado por la superficie metálica, lo que indicaría que dicho grupo actúa como un ligando aniónico con capacidad de coordinarse con los cationes metálicos superficiales (Dey & Purkait, 2015; Klokkenburg et al., 2007; Mourdikoudis et al., 2022; Petcharoen & Sirivat, 2012). Esta interacción ácido–base entre OA/OL puede describirse mediante un equilibrio en el cual el ácido oleico (RCOOH) transfiere un protón a la oleilamina (RCNH₂), dando lugar a la formación de un complejo iónico compuesto por un ion carboxilato (RCOO⁻) y una amina protonada (RCNH₃⁺), de acuerdo con la siguiente reacción: (Harris et al., 2015):



Este proceso de desprotonación del OA en presencia de OL resulta fundamental, ya que la formación del anión carboxilato (RCOO⁻) confiere al ligando una mayor afinidad por las superficies de óxidos metálicos, facilitando así su adsorción directa sobre los sitios coordinativos disponibles en la nanopartícula. En este sentido, la oleilamina actúa predominantemente como aceptor de protones, en lugar de comportarse como un ligando superficial. Al protonarse, su capacidad de interacción con la superficie disminuye considerablemente, lo que favorece su permanencia en solución (Harris et al., 2015; Klokkenburg et al., 2007; Mourdikoudis et al., 2022). De manera equivalente, este proceso puede representarse mediante dos equilibrios consecutivos:



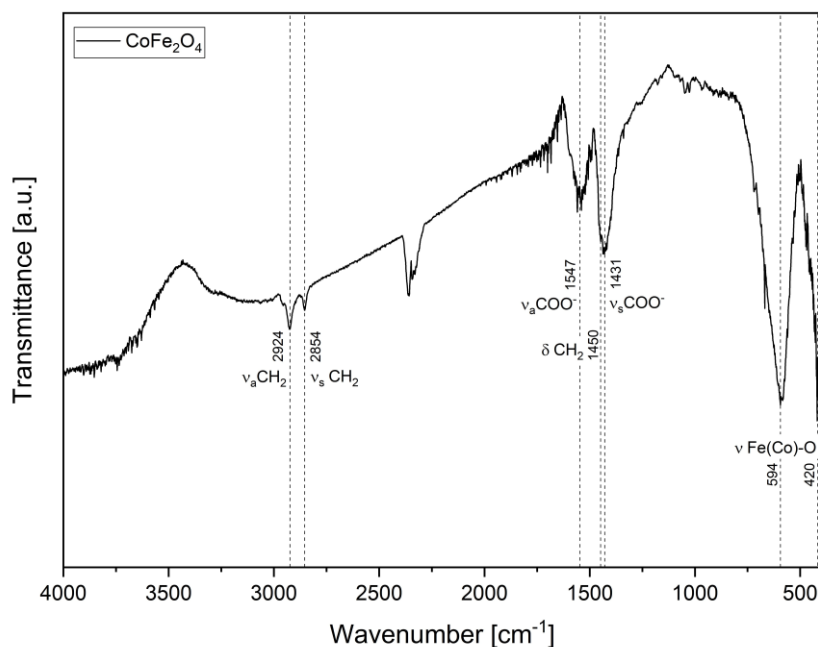
En este contexto, la distancia entre las bandas de estiramiento del grupo carboxilato ν_{COO^-} asimétrica y simétrica ($\Delta = \nu_a - \nu_s$) permite inferir el modo de coordinación de COO⁻ con la superficie de la nanopartícula. De acuerdo con Lu & Miller (2002) y Castellanos-Rubio et al. (2021), para valores intermedios ($110 \text{ cm}^{-1} < \Delta < 200 \text{ cm}^{-1}$), como el observado en nuestro caso ($\Delta=116 \text{ cm}^{-1}$), es indicativo de una coordinación bidentada en puente, en la cual el ligando carboxilato coordina simultáneamente con dos cationes metálicos adyacentes en la superficie, confiriendo una mayor estabilidad. Este tipo de coordinación también ha sido reportada previamente para nanopartículas de CoFe₂O₄ funcionalizadas con OA (Jovanović et al., 2014).

Por otra parte, la ausencia de bandas atribuibles, por ejemplo, al estiramiento $\nu(N-H)$ del grupo amina (NH₂) en el rango de 3300–3400 cm⁻¹ (Ansari et al., 2022; Kikuchi et al., 2011)

respalda la hipótesis de que la OL no se encuentra predominantemente coordinada a la superficie de las nanopartículas, sino que su función principal estaría relacionada con la desprotonación del OA. Sin embargo, esta ausencia espectral no excluye por completo la posibilidad de una interacción directa con la superficie, especialmente si se considera que la OL presenta una afinidad más débil y menos específica respecto al OA, lo que podría dificultar su detección mediante FTIR (Lu et al., 2015; Mourdikoudis et al., 2022). Esta interpretación concuerda con lo reportado por Klokkenburg et al. (2007) y Harris et al. (2015), quienes observaron que, en presencia de ambos ligandos, no se detectan señales espectroscópicas características de grupos amino coordinados. De igual forma, la banda en 1450 cm^{-1} (δCH_2), atribuida a las vibraciones de deformación de los grupos metileno, refuerza la presencia efectiva de ligandos orgánicos adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas (De Palma et al., 2007; Klokkenburg et al., 2007; Seyhan et al., 2017). Cabe destacar que, la señal alrededor de 2350 cm^{-1} puede atribuirse al CO_2 atmosférico posiblemente adsorbido por la matriz de KBr utilizada en la preparación de la muestra (Obaidullah et al., 2019; Yuliantika et al., 2019).

Figura 38.

Espectro FTIR de nanopartículas de CoFe_2O_4 1:1[60] funcionalizadas con ácido oleico (OA) y oleilamina (OL).

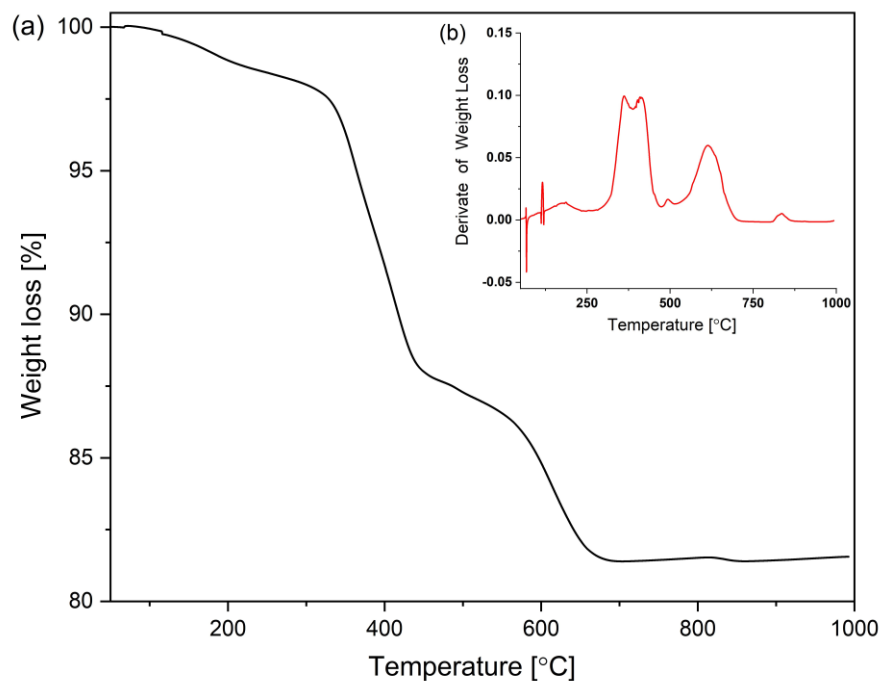


Como análisis complementario, se llevó a cabo un estudio termogravimétrico (TGA) del lote de nanopartículas 1:1[60], cuyos resultados se presentan en la **Figura 39**. La curva TGA revela una pérdida de masa total de aproximadamente 18.58 %, distribuida en tres eventos térmicos bien definidos. El primero, por debajo de 200 °C, se atribuye a la eliminación de compuestos volátiles y humedad adsorbida, con una pérdida estimada del 1.17 %. El segundo evento, entre 300 °C y 500 °C, corresponde a la descomposición de ligandos orgánicos presentes en la superficie de las nanopartículas, con una pérdida del 11.55 %. Finalmente, el tercer evento, próximo a los 600 °C, se asocia con la descomposición de residuos orgánicos fuertemente ligados, registrando una pérdida del 5.86 %.

Estos resultados son coherentes con lo reportado en la literatura. Por ejemplo, Seyhan et al. (2017) identificaron, en nanopartículas de oro (Au) y plata (Ag) funcionalizadas con mezclas de OA/OL, eventos de degradación térmica de los ligandos en el rango de 270 °C a 475 °C. De forma similar, De Palma et al. (2007) reportaron pérdidas asociadas al OA en nanopartículas de CoFe_2O_4 en torno a 280 °C y 400 °C, mientras que Ansari et al. (2022) indicó que en nanopartículas CoFe_2O_4 funcionalizadas únicamente con OL la degradación ocurre aproximadamente a 350 °C, dentro de un intervalo térmico de 100 °C a 400 °C. El evento térmico observado cerca de 600 °C ha sido asociado con la liberación de productos gaseosos como CO y CO_2 , generados a partir de residuos carbonosos formados en etapas previas de descomposición (Ansari et al., 2022). Esta interpretación se ve reforzada por Mourdikoudis et al. (2022), quienes reportaron que, en nanopartículas de óxido de estaño (SnO_2) funcionalizadas con pares de ligandos OA/OL, los residuos de OA pueden permanecer fuertemente anclados a la superficie incluso tras calcinación a 600 °C, lo que sugiere una interacción ligando-superficie particularmente estable. Finalmente, la masa remanente es consistente con una cobertura orgánica moderada, dentro del rango reportado para ligandos de cadena larga como OA y OL (18–38 %) (Ansari et al., 2022; Jovanović et al., 2014; Seyhan et al., 2017). Según Ansari et al. (2022) pérdidas inferiores al 20 % suelen asociarse con recubrimientos tipo monocapa.

Figura 39.

Análisis termogravimétrico (TGA) de las nanopartículas CoFe_2O_4 1:1[60]: (a) porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura y (b) derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura.



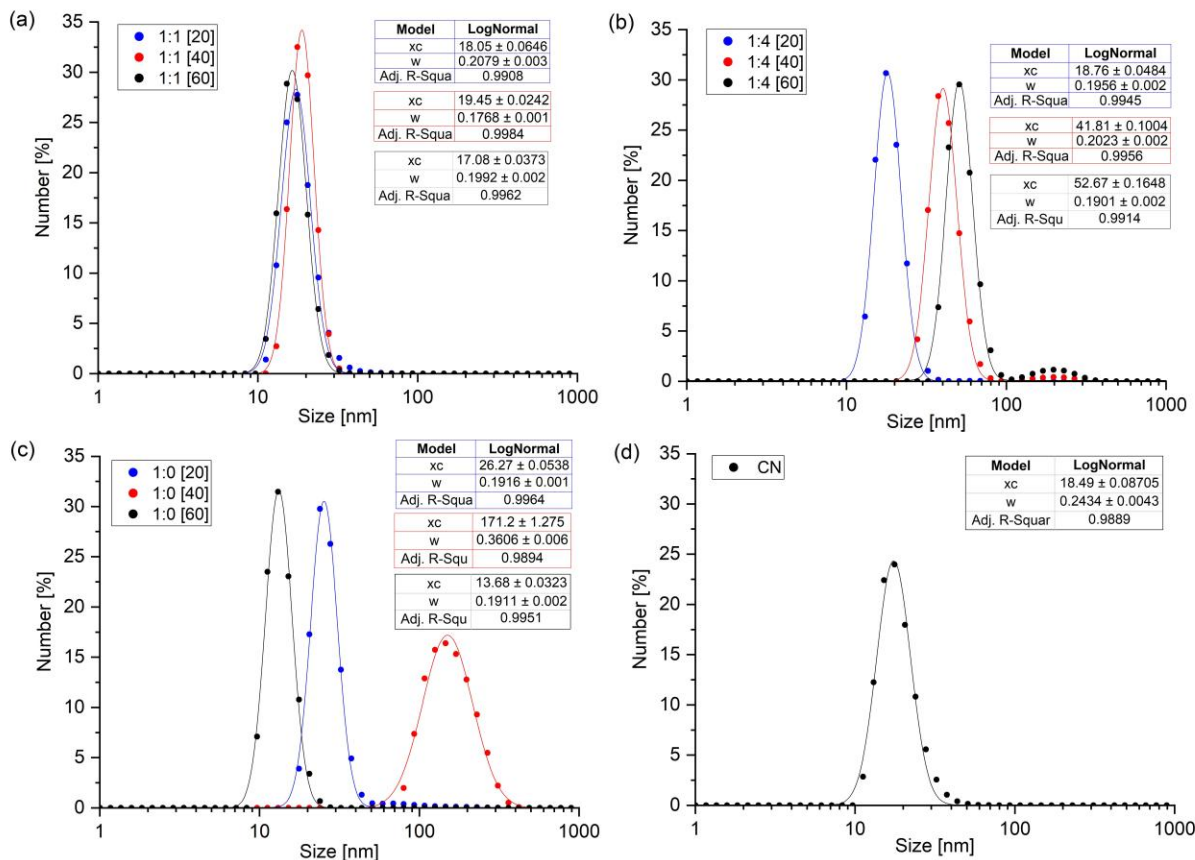
Posteriormente, se determinó el diámetro de las nanopartículas de CoFe_2O_4 para todos los lotes sintetizados, empleando la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS). El valor obtenido corresponde al diámetro hidrodinámico (d_h), el cual considera tanto el núcleo magnético inorgánico como la capa de funcionalización orgánica proporcionada por el ácido oleico (OA) y la oleilamina (OL) (Babick, 2020; Ramos, 2017). Como se observa en la **Figura 40**, bajo condiciones equimolares de OA y OL (1:1[x]), los sistemas presentaron distribuciones de tamaño estrechas, con valores de d_h entre 17.08 ± 0.04 y 19.45 ± 0.02 nm, independientemente del volumen de solvente empleado. Este comportamiento concuerda con lo reportado en la literatura, donde se ha demostrado que la relación 1:1 entre OA y OL favorece el equilibrio ácido-base que contribuye a la estabilización de la capa orgánica superficial, al regular la presión electrostática del sistema y prevenir la desorción del OA inducida por protones libres (Harris et al., 2015; Mourdikoudis et al., 2022).

Al incrementar la proporción de OL a una relación 1:4[x], se evidenció una correlación directa entre el volumen de solvente y el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas, aumentando de 18.6 ± 0.04 nm a 52.67 ± 0.16 , al incrementar el volumen de solvente de 20 a 60 mL, así como un aumento significativo de d_h principalmente a volúmenes de 40 y 60 ml, respecto a la relación 1:1. En condiciones de exceso de OL, se produce un desequilibrio entre la carga

superficial de las nanopartículas y la concentración de protones libres, la cual favorece la formación de complejos con la OL y promueve la desorción del OA, cuya fuerte afinidad con la superficie es fundamental para una estabilización efectiva (Harris et al., 2015). Dado que la OL posee una menor fuerza de anclaje, su predominancia puede dar lugar a recubrimientos menos compactos, reduciendo la repulsión estérica entre partículas y facilitando la formación de agregados (Harris et al., 2015; Mourdikoudis et al., 2022). Este comportamiento fue reportado por Kikuchi et al. (2011), quienes observaron la aparición de estructuras agregadas en cadena y una mala dispersión coloidal en sistemas con relaciones OA:OL de 0.2, comparable a la utilizada en el presente estudio (0.25). Por otro lado, se ha planteado que a concentraciones elevadas, la OL puede formar recubrimientos multicapa sobre la superficie de las nanopartículas, como lo evidenciaron Ansari et al. (2022) al incrementar la concentración en un rango entre 0.01 y 0.1 M. Aunque tal recubrimiento podría contribuir a un mayor d_h , debido al aumento del espesor de la capa orgánica, su eficacia para evitar la aglomeración resulta limitada en ausencia de un anclaje firme a la superficie. De manera similar, Perez De Berti et al. (2013), confirmaron mediante espectroscopía FTIR que la oleilamina puede adsorberse sobre la superficie de las nanopartículas cuando se encuentra altamente concentrada. En su estudio, aunque el OA y OL se emplearon en proporción equimolar (1:1), ambos ligandos estaban presentes en una relación elevada respecto al precursor metálico (1:30), lo que favoreció la adsorción de la oleilamina sobre la superficie. Cabe señalar que, el incremento del volumen de solvente también conlleva una disminución en la concentración efectiva de los ligandos, lo que puede reducir aún más la eficiencia del recubrimiento y favorecer la inestabilidad coloidal.

Figura 40.

Determinación del diámetro hidrodinámico (d_h) de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ mediante análisis DLS: (a) 1:1[x], (b) 1:4[x], (c) 1:0[x], (d) nanopartículas comerciales (CN).

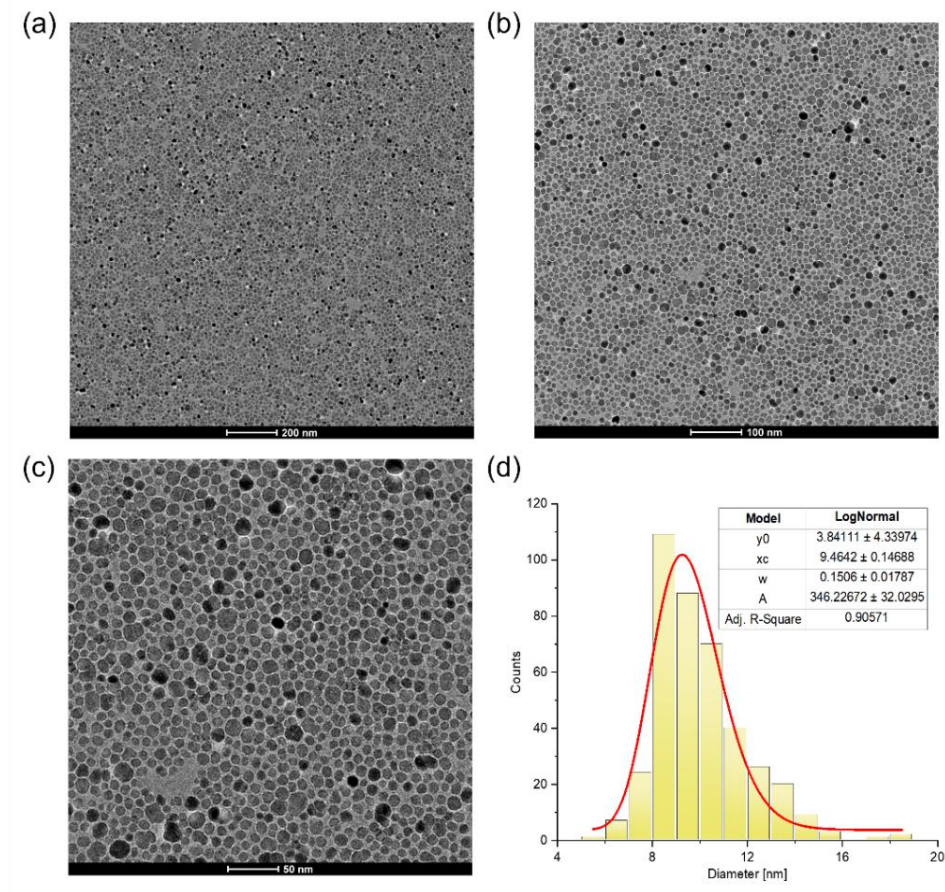


Por otro lado, en ausencia de OL (1:0[x]), el sistema presenta una mayor sensibilidad a las condiciones de síntesis, atribuida a la falta de un equilibrio ácido–base que favorezca la desprotonación eficiente del ácido oleico. En este contexto, los lotes sintetizados con 20 y 60 mL de éter bencílico presentaron valores de d_h de 26.27 ± 0.05 y 13.68 ± 0.03 nm, respectivamente; lo que sugiere una estabilización adecuada bajo estas condiciones de dilución. No obstante, el lote 1:0[40] mostró un valor anómalo de 171.2 ± 1.28 nm, asociado con la formación de agregados, fenómeno que fue confirmado posteriormente mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Este comportamiento ha sido reportado previamente en sistemas estabilizados exclusivamente con OA bajo condiciones específicas, donde una desprotonación limitada reduce la densidad de grupos carboxilato ($RCOO^-$) anclados a la superficie, disminuyendo la carga superficial de las nanopartículas y, en consecuencia, una reducción del potencial zeta hasta valores

cercanos a cero, lo que favorece la aglomeración de las nanopartículas (Harris et al., 2015; Klokkenburg et al., 2007; Sun et al., 2004). Finalmente, se destaca que las nanopartículas comerciales exhibieron un d_h comparable al observado para los sistemas sintetizados con una relación OA:OL de 1:1[x], lo que sugiere, como se ha mencionado, que dicha relación favorece una estabilización efectiva de las nanopartículas.

Figura 41.

Caracterización morfológica de nanopartículas $CoFe_2O_4$ -1:1[60]: (a-c) Micrografías TEM; (d) Distribución del tamaño de partículas ajustada a una función log-normal.



De manera complementaria, se empleó microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el propósito de caracterizar la morfología de las nanopartículas y estimar el diámetro del núcleo magnético, dado que la capa de recubrimiento orgánico debido a su bajo contraste electrónico no suele ser visible mediante esta técnica (Ramos, 2017; Titus et al., 2019). La selección de muestras para este análisis se basó en los resultados obtenidos por DLS. En particular, se incluyó el lote

1:1[60], dada la estabilidad del diámetro frente al aumento en el volumen de solvente; los extremos del sistema 1:4[x], correspondientes a 20 y 60 mL de éter bencílico; y los tres niveles de dilución del sistema 1:0[x], debido a las notorias variaciones observadas en el d_n .

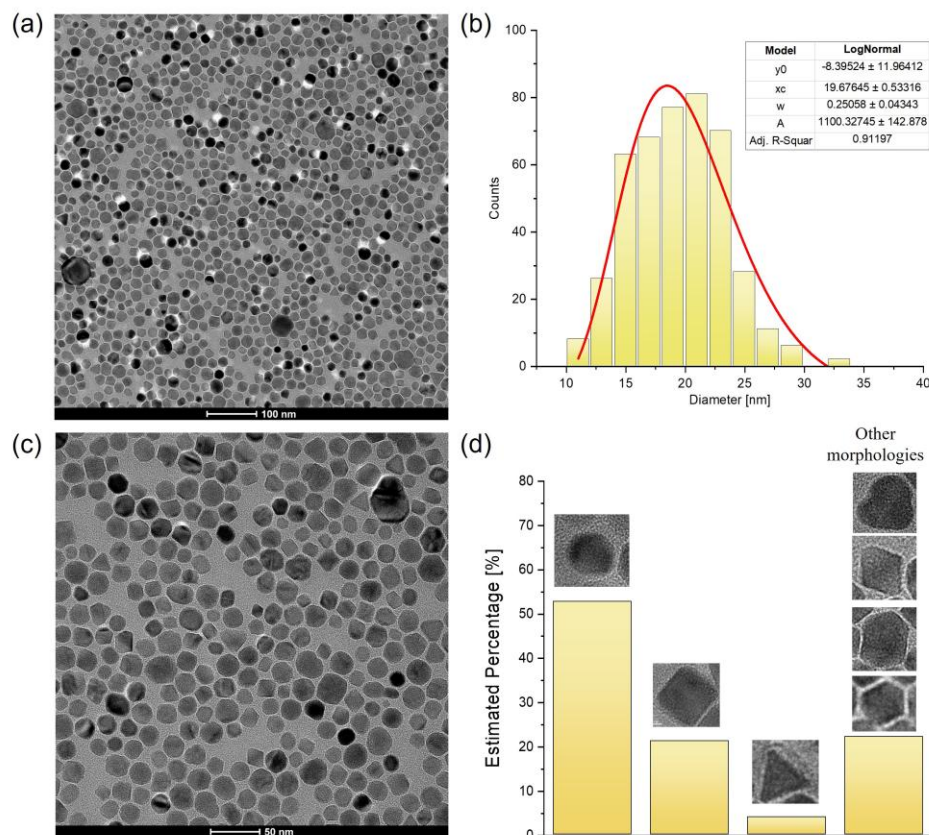
En primer lugar, para el lote 1:1[60] se obtuvo una morfología predominantemente esférica, con un diámetro promedio de 9.46 ± 0.15 nm, como se muestra en la **Figura 42**. Al incrementar la relación volumétrica OA:OL a 1:4, se conservó la morfología esférica, pero se evidenció una disminución en el diámetro del núcleo magnético, alcanzando valores de 5.95 ± 0.04 nm y 5.61 ± 0.09 nm al emplear 20 y 60 mL de éter bencílico, respectivamente. Si bien el aumento en el volumen del solvente no generó un cambio significativo en el tamaño de partícula, favoreció la obtención de nanopartículas con una distribución más uniforme (**Apéndice C**).

La obtención de una morfología predominantemente esférica en presencia simultánea de OA y OL, de acuerdo con la literatura, está asociada con los distintos modos de interacción con las facetas cristalinas durante el proceso de crecimiento. Aunque los espectros FTIR no evidenciaron señales atribuibles a grupos funcionales de OL, lo que sugiere una baja afinidad por la superficie en el producto final, su influencia transitoria durante la síntesis no puede descartarse. Se ha reportado que el OA tiende a adsorberse de manera selectiva sobre planos cristalinos específicos, como [100] o [111], promoviendo el desarrollo de morfologías anisotrópicas (Eom et al., 2016; Mourdikoudis et al., 2022). Sin embargo, la presencia de OL puede contrarrestar este efecto, ya que se une de forma débil e isotrópica a todas las facetas, generando una pasivación más equilibrada que favorece un crecimiento intrínsecamente homogéneo en todas las direcciones y, en consecuencia, una morfología esférica (Harris et al., 2015; Lu et al., 2015; Pul'kova et al., 2015). Este comportamiento ha sido reportado por otros autores, por ejemplo, Perez De Berti et al. (2013), quienes sintetizaron nanopartículas de Fe_3O_4 con morfología esférica y tamaños entre 3-17 nm empleando una proporción equimolar de OA:OL y variando la relación entre precursor metálico/surfactantes. De manera similar, Eom et al. (2016) y Lu et al. (2015) reportaron la síntesis de nanopartículas esféricas de $CoFe_2O_4$ con tamaños de 6.41 nm y 12.5 nm, respectivamente, utilizando una relación 1:1 de OA:OL. Adicionalmente, el incremento en la proporción 1:4 y, en general, una mayor concentración de surfactantes se ha correlacionado con una reducción en el tamaño del núcleo magnético de las nanopartículas. Por ejemplo, Xie et al. (2006), reportó una disminución del tamaño de nanopartículas de Fe_3O_4 de 9 nm a 4 nm al aumentar la OA y OL de 4

mmol a 12 mmol cada uno, atribuido a la formación de un mayor número de núcleos necesarios para alcanzar la saturación, lo que da lugar a nanopartículas más pequeñas a partir de la misma cantidad de precursores. De manera similar, Perez De Berti et al. (2013), informó una reducción de aproximadamente tres veces en el tamaño de las nanopartículas al incrementar en un factor de cinco la concentración de surfactantes.

Figura 42.

Caracterización morfológica de nanopartículas $CoFe_2O_4$ -1:0[20]: (a,c) Micrografías TEM ; (b) Distribución del tamaño de partículas ajustada a una función log-normal; (d) Cuantificación porcentual de morfologías observadas.



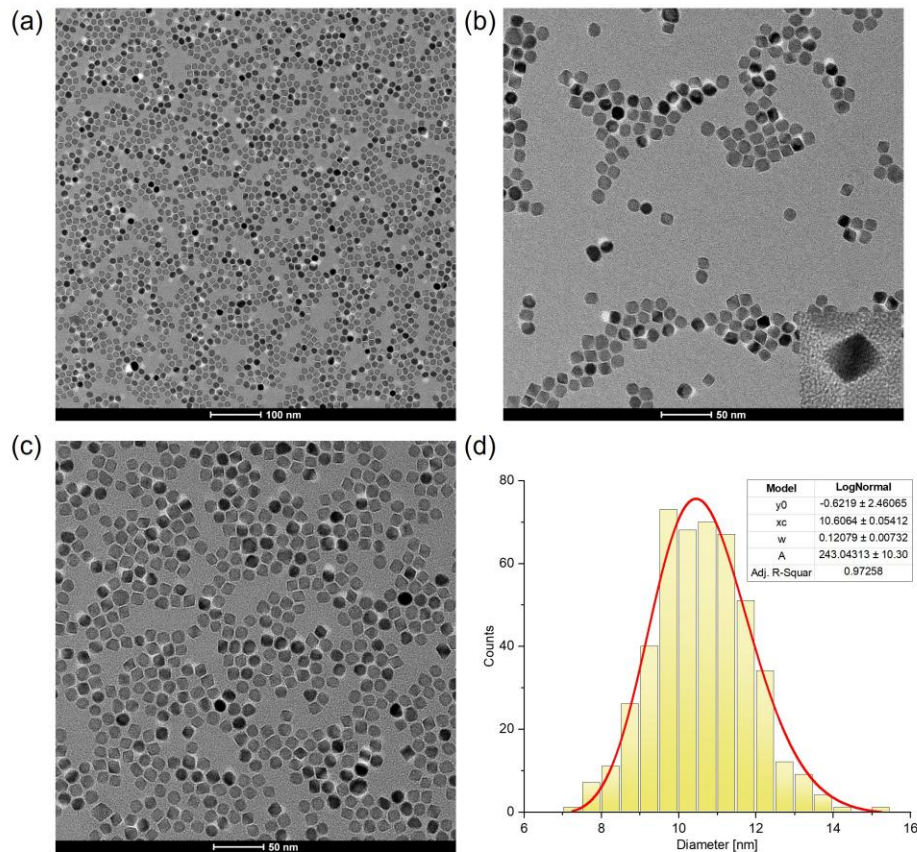
Por otra parte, al evaluar los lotes de nanopartículas sintetizadas en ausencia de OL, es decir 1:0[x], se observó una amplia diversidad morfológica. En particular, el lote 1:0[20] mostró la coexistencia de múltiples morfologías, incluyendo nanopartículas esféricas, cúbicas, triangulares, hexagonales, romboédricas, entre otras (**Figura 42**), junto con un incremento en el tamaño del núcleo magnético, alcanzando un valor promedio de 19.68 ± 0.53 nm. Con la finalidad

de estimar la distribución relativa de las morfologías, se llevó a cabo un análisis visual de 1000 partículas, a partir del cual se determinó que aproximadamente el 53 % presentaba una morfología esférica, el 21 % correspondía a estructuras cúbicas y el 22 % restante, incluía otras formas poliédricas y nanopartículas con bordes irregulares. Este comportamiento es coherente con lo reportado en la literatura, donde se ha señalado que, en ausencia de OL, el OA puede inducir un crecimiento anisotrópico al adsorberse selectivamente sobre ciertas facetas cristalinas, promoviendo así la formación heterogénea de estructuras. Por ejemplo, Jovanović et al. (2014), reportaron la coexistencia de nanopartículas esféricas y nanoplaquetas de CoFe_2O_4 utilizando únicamente OA a una concentración de 0.15 M. De manera similar, Harris et al. (2015), observaron la formación simultánea de nanopartículas triangulares, prismáticas y cuasi-cúbicas de Fe_3O_4 al emplear una proporción OA:OL de 4:1. Asimismo, López-Ortega et al. (2015) demostraron que esta diversidad morfológica también puede surgir bajo otras condiciones de síntesis; en su estudio, manteniendo una proporción 1:1 de OA:OL, se evidenció una transición de una morfología esférica a la coexistencia de morfologías poliédricas al reducir la temperatura de reacción de 300 °C a 270 °C y variar el tiempo de reacción de 15 a 60 minutos.

Adicionalmente, al incrementar el volumen de éter bencílico a 40 mL, la coexistencia de diversas morfologías persistió; no obstante, se observó una tendencia a la aglomeración de nanopartículas (véase **Apéndice C**), fenómeno que, como se discutió anteriormente, también fue confirmado mediante DLS. Finalmente, al aumentar aún más el volumen de solvente hasta 60 mL, se obtuvo una distribución morfológica notablemente más homogénea (**Figura 43**), caracterizada principalmente por nanopartículas con morfología cúbica. Estos resultados sugieren que un entorno de reacción más diluido reduce la velocidad de crecimiento de los núcleos, promoviendo condiciones termodinámicamente más controladas en las que la adsorción preferencial del OA sobre las facetas [100] se ve favorecida, lo que conduce a la formación de nanopartículas cúbicas con mayor homogeneidad (Mourdikoudis et al., 2022; Singapati & Ravikumar, 2023; Wang & Yang, 2009). Cabe destacar que la formación de nanopartículas cúbicas de Fe_3O_4 y CoFe_2O_4 , empleando OA como surfactante ha sido ampliamente reportada en la literatura, resaltando el rol determinante de cada ligando sobre la evolución morfológica de las nanopartículas (Castellanos-Rubio et al., 2021; Eom et al., 2016; Pul'kova et al., 2015; Zeng et al., 2004).

Figura 43.

Caracterización morfológica de nanopartículas CoFe_2O_4 -1:0[60]: (a-c) Micrografías TEM; (d) Distribución del tamaño de partículas ajustada a una función log-normal.

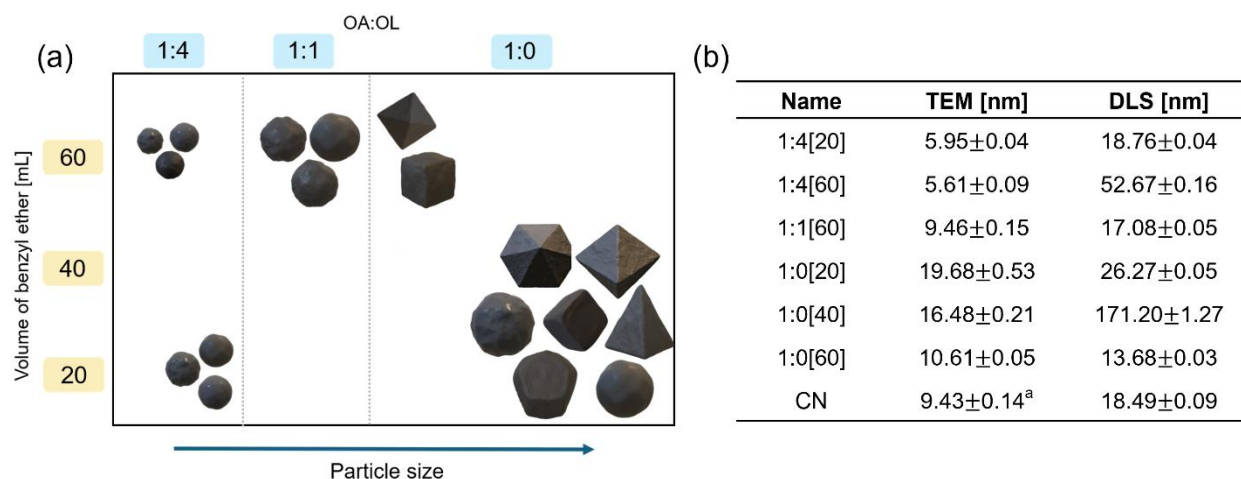


En la **Figura 44** se presenta un resumen y análisis comparativo de la morfología y el diámetro de las nanopartículas CoFe_2O_4 , determinados mediante DLS y TEM, en función de la relación volumétrica de OA: OL, así como del volumen de éter bencílico empleado en la síntesis. Los resultados obtenidos por TEM muestran que el diámetro de las nanopartículas varía en un rango entre 5.61 ± 0.09 y 19.68 ± 0.53 nm para 1:4[60] y 1:0[20], respectivamente. Estos resultados ponen de manifiesto que, el factor predominante en la disminución del tamaño de partícula corresponde al aumento en la concentración relativa de los surfactantes con respecto al volumen total del sistema, mientras que la variación en el volumen del solvente ejerce un efecto secundario, aunque también contribuye a dicha reducción, especialmente para la condición 1:0[x]. En este sentido, en presencia de un mayor volumen de solvente, la concentración de precursores disminuye, lo que incrementa la distancia de difusión entre las especies reactivas y la superficie

de crecimiento de las nanopartículas. Como consecuencia, la difusión se convierte en el paso limitante, ralentizando la tasa de crecimiento y favoreciendo la formación de núcleos más pequeños (Sharifi Dehsari & Asadi, 2018). Asimismo, un aumento en la concentración de surfactantes puede generar una condición análoga al aumentar el número de núcleos necesarios para alcanzar la saturación, lo cual también favorece la formación de partículas más pequeñas (Xie et al., 2006).

Figura 44.

Comparación de la morfología y el tamaño de las nanopartículas en función de la relación OA:OL y el volumen de éter bencílico: (a) Análisis comparativo de las morfologías obtenidas; (b) Relación entre el diámetro de las nanopartículas determinado por TEM y el diámetro hidrodinámico medido por DLS.



Nota. ^a Contreras-Mateus et al. (2022)

Al comparar los diámetros determinados por TEM y DLS (Figura 44b), se observó, como era de esperarse, que el diámetro obtenido mediante DLS fue sistemáticamente mayor que el reportado por TEM, al considerar la contribución de la capa orgánica de funcionalización. Por ejemplo, según el estudio de De Palma et al. (2007), las nanopartículas de CoFe_2O_4 funcionalizadas con OA presentaron un diámetro promedio de 8.6 ± 1.3 nm por TEM y de 9.4 ± 2.9 nm por DLS; mientras que, al utilizar polietilenglicol (PEG) como agente funcionalizante, el diámetro aumentó de 8.4 ± 1.5 nm (TEM) a 12.2 ± 2.7 nm (DLS). De manera similar, Perez De Berti et al. (2013) reportó un incremento del diámetro de 11.3 nm (TEM) a 17 nm (DLS) en nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas tanto con OA como con oleilamina (OL).

Por otra parte, si bien no se observó una correlación directa entre los diámetros obtenidos por TEM y DLS en todos los casos, el lote 1:0[60] presentó valores relativamente cercanos entre ambos métodos, lo que sugiere la formación de una capa de funcionalización menos densa en comparación con los demás lotes. En contraste, el lote 1:4[60] mostró núcleos aproximadamente dos veces más pequeños, pero un diámetro hidrodinámico aproximadamente diez veces mayor, lo cual indica una cobertura superficial más densa y una posible aglomeración de nanopartículas. Por su parte, las nanopartículas del lote 1:1[60] exhibieron diámetros prácticamente equivalentes a los reportados para nanopartículas comerciales de óxido de hierro-CN (EMG1300M, Ferrotec, USA), tanto por TEM como por DLS, lo que sugiere un equilibrio adecuado entre tamaño del núcleo, estabilidad coloidal y extensión de la capa funcionalizante.

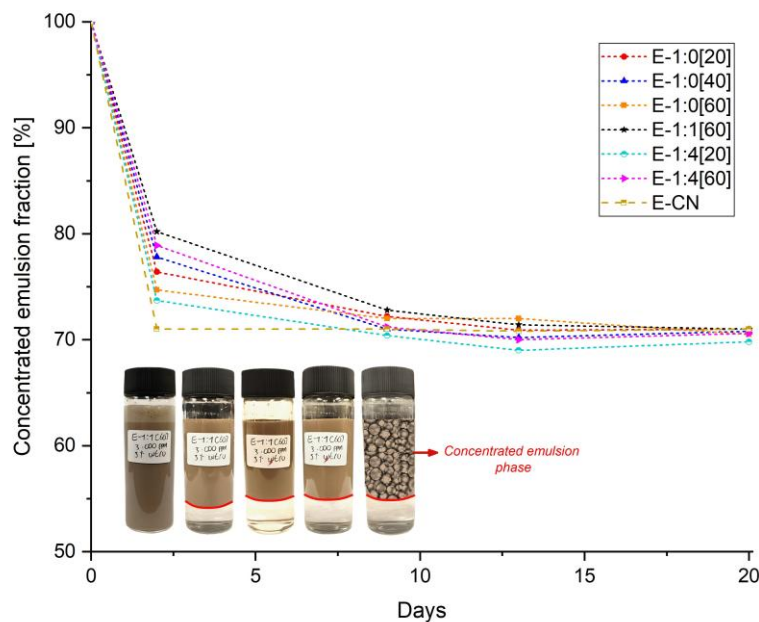
3.2.2 Estabilidad y caracterización de emulsiones magnéticas de CoFe_2O_4

Se prepararon emulsiones O/W, empleando cada uno de los lotes de nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizados, específicamente aquellos caracterizados mediante DLS y TEM (**Figura 44**). La incorporación de las nanopartículas de CoFe_2O_4 se realizó a través de un ferrofluido a base de keroseno, empleado posteriormente como fase dispersa de la emulsión, siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 1 para las emulsiones formuladas con nanopartículas comerciales.

La estabilidad macroscópica de las emulsiones se evaluó mediante registro fotográfico en el tiempo. Durante el periodo de seguimiento no se evidenciaron fenómenos de inestabilidad irreversible, como coalescencia o separación de fases, incluso hasta un año después de su preparación. Sin embargo, tal como se expuso en el Capítulo 1, la diferencia de densidades entre fases ($\rho_{\text{fase dispersa}} < \rho_{\text{fase continua}}$) y el equilibrio entre la fuerza de gravedad y flotación, dieron lugar al fenómeno de sedimentación inversa o *creaming*. De acuerdo con la **Figura 45**, a partir del segundo día de seguimiento, se observó una leve diferencia en la fracción concentrada de emulsión en función del tipo de nanopartícula empleada. Sin embargo, al cabo de finalizar la primera semana, todas las emulsiones alcanzaron una fracción concentrada aproximadamente estable de $70.4 \pm 0.52\%$, incluso al compararlas con la emulsión formulada con nanopartículas comerciales. Este comportamiento es consistente con las observaciones previas, en las que, el sistema alcanza un estado pseudoestable después de la primera semana.

Figura 45.

Seguimiento del creaming en función del tiempo para las emulsiones de CoFe_2O_4 E – x[y].



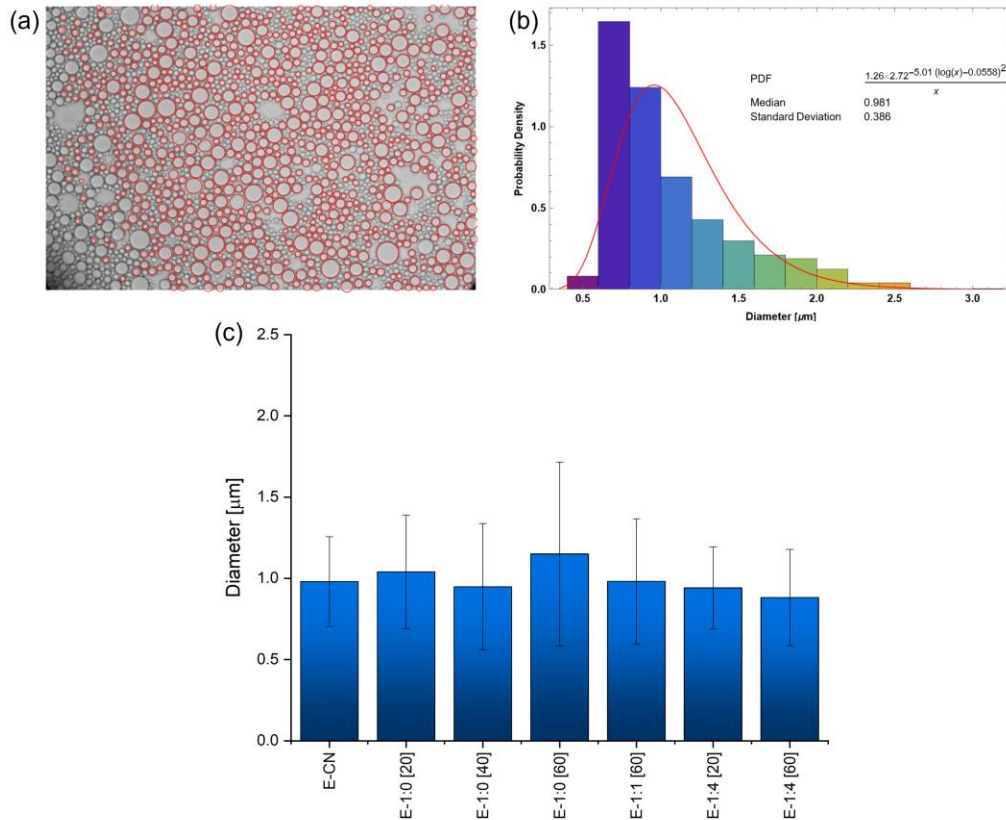
Por otra parte, se empleó microscopía óptica para determinar el tamaño promedio de gota de las emulsiones. En general, todas las formulaciones mostraron un buen ajuste a una distribución log-normal y presentaron un comportamiento monomodal (**Figura 46b**). Al comparar las emulsiones formuladas con distintos lotes de nanopartículas (**Figura 46c**), se observaron variaciones estadísticamente no significativas en el tamaño de gota ($\ll 1 \mu\text{m}$), con valores comprendidos entre $0.88 \pm 0.29 \mu\text{m}$ y $1.15 \pm 0.57 \mu\text{m}$ para los sistemas E-1:4[60] y E-1:0[60], respectivamente. En este sentido, al analizar la influencia del tamaño de partícula, se observó que las nanopartículas de CoFe_2O_4 del lote 1:4[60] presentaron un diámetro menor ($\approx 5.6 \text{ nm}$) en comparación con las del lote 1:0[60] ($\approx 10.6 \text{ nm}$). De acuerdo con la literatura, particularmente en emulsiones tipo Pickering, se ha reportado una relación directa entre el tamaño de partícula (TEM) y el tamaño de gota (Binks & Lumsdon, 2001; Hossain et al., 2021; Menger, 2019; Saari et al., 2015). Por ejemplo, en el estudio realizado por Menger (2019), las emulsiones estabilizadas con partículas cúbicas de sílice pequeñas ($131 \pm 16 \text{ nm}$) presentaban un tamaño de gota de $16.5 \pm 13.0 \mu\text{m}$, mientras que el uso de partículas más grandes ($880 \pm 35 \text{ nm}$) resultó en un aumento significativo en el tamaño de gota hasta $52.3 \pm 43.6 \mu\text{m}$. Sin embargo, en el presente estudio, la

diferencia en el tamaño de partícula fue considerablemente menor, lo que se tradujo en una variación igualmente reducida en el tamaño de gota. Al extender este análisis a todos los lotes, no se observó una correlación consistente entre el diámetro determinado por TEM y el tamaño de gota, posiblemente debido a la estrecha dispersión en los tamaños de partícula, así como al efecto de la funcionalización sobre el diámetro hidrodinámico de la nanopartícula.

Por otra parte, es importante destacar que, si bien la literatura reporta principalmente esta relación en emulsiones Pickering, donde las nanopartículas se localizan en la interfase, en el presente estudio la funcionalización hidrofóbica favorece su permanencia en la fase oleosa, limitando su acción interfacial. Este comportamiento respalda la hipótesis de que el surfactante y, en particular, su concentración, desempeña un papel predominante en el control del tamaño de gota, al reducir la tensión interfacial y facilitar la ruptura de gotas durante el proceso de emulsificación, en concordancia con lo observado previamente. Cabe destacar que, las emulsiones con nanopartículas de CoFe_2O_4 mostraron un tamaño promedio $\approx 1 \mu\text{m}$, considerablemente menor al reportado en el Capítulo 1 ($\approx 5 \mu\text{m}$), lo cual se atribuye principalmente al uso de un homogenizador de mayor potencia y, en consecuencia, a mayores fuerzas de cizallamiento que favorecieron la formación de gotas más pequeñas.

Figura 46.

Microscopía óptica y distribución del tamaño promedio de gota para las emulsiones: (a-b) E-1:1[60]; (c) comparación del diámetro promedio de gota entre emulsiones formuladas con diferentes lotes de nanopartículas de CoFe_2O_4 E – x[y].

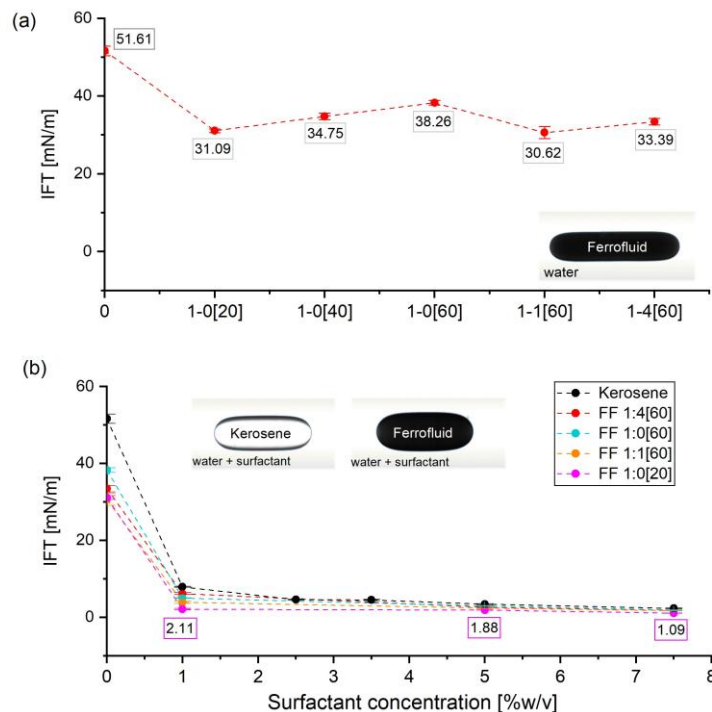


De manera complementaria, se realizaron mediciones de tensión interfacial entre las fases de la emulsión. En primer lugar, se evaluó el efecto independiente de las nanopartículas de CoFe_2O_4 sobre la reducción de la tensión interfacial en ausencia de surfactante, considerando el sistema ferrofluido–agua (**Figura 47a**). Los resultados evidenciaron una disminución de la tensión interfacial de 51.61 ± 1.21 mN/m (keroseno en ausencia de nanopartículas) hasta un valor promedio de $\approx 33.62 \pm 0.86$ mN/m tras la incorporación de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , lo que representa una reducción cercana al 34.85 %. Al comparar los distintos lotes de CoFe_2O_4 , no se observaron variaciones significativas, lo que sugiere que el efecto está directamente relacionado con la funcionalización superficial de las nanopartículas, la cual corresponde en todos los casos principalmente al ácido oleico (OA). En contraste, solo al comparar con el sistema estabilizado con nanopartículas comerciales (también hidrofóbicas, pero con un ligando polimérico no identificado), se observó una mayor reducción, alcanzando un valor de $\approx 25.74 \pm 0.86$ mN/m a la misma concentración de ferrofluido y nanopartículas (3000 ppm) (**Figura 7**), lo que evidencia la influencia de la naturaleza del agente funcionalizante de la nanopartícula sobre la reducción de la tensión interfacial.

Por otra parte, se evaluó el efecto conjunto de las nanopartículas de CoFe_2O_4 y la concentración de hexadecilpiridinio sobre la reducción de la tensión interfacial para cada uno de los lotes sintetizados. Como se muestra en la **Figura 47b**, en ausencia de nanopartículas, se evidenció una disminución sustancial en la tensión interfacial, de 51.61 ± 1.21 mN/m hasta $\approx 3.72 \pm 0.13$ mN/m (reducción del 92.8 %) para concentraciones de surfactante superiores al 2.5 % p/v. En presencia de nanopartículas de CoFe_2O_4 , esta reducción se mantuvo e incluso se incrementó ligeramente (≈ 96 %), lo que confirma el papel predominante del surfactante en la interfase, aun con la incorporación de las nanopartículas de CoFe_2O_4 . La diferencia marginal entre ambos escenarios indica la ausencia de una adsorción competitiva entre el surfactante y las nanopartículas en la interfase, lo que sugiere que estas últimas, si bien podrían localizarse en menor proporción en dicha región, presentan una clara preferencia por permanecer en el interior de la fase oleosa, atribuible a su naturaleza hidrofóbica conferida por las cadenas alifáticas del ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}$ —) ancladas a la superficie.

Figura 47.

Mediciones de tensión interfacial (IFT) de sistemas individuales: (a) sistemas ferrofluido con $\text{CoFe}_2\text{O}_4x[y]$ -agua, (b) sistemas ferrofluido con $\text{CoFe}_2\text{O}_4x[y]$ en función de la concentración de hexadecilpiridinio.

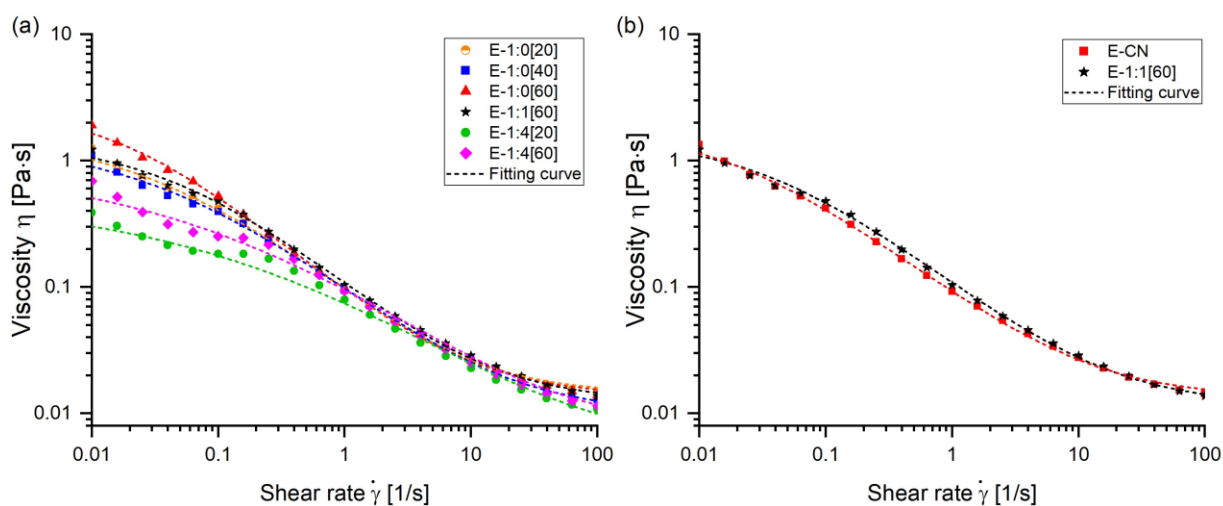


3.2.3 Caracterización reológica y magnetoreológica de emulsiones magnéticas de CoFe_2O_4

Se caracterizó el comportamiento de flujo de las emulsiones magnéticas de CoFe_2O_4 mediante curvas de flujo en estado estacionario (η vs $\dot{\gamma}$). Dado que se conservó la misma naturaleza de formulación descrita en el Capítulo 1, era previsible obtener un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento, como se observa en la **Figura 48**. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Carreau–Yasuda, comúnmente empleado para describir este tipo de comportamiento no Newtoniano ($R^2 = 0.9999$) (Bird et al., 1987; Gallagher et al., 2019). Los parámetros de ajuste se presentan en el **Apéndice C**.

Figura 48.

Curvas de flujo de emulsiones magnéticas: (a) comparación entre emulsiones formuladas con nanopartículas sintetizadas de CoFe_2O_4 E – x[y]; (b) comparación entre emulsiones con nanopartículas comerciales (E-CN) y el sistema E-1:1[60].



Nota. La línea punteada representa el ajuste de los datos experimentales al modelo de Carreau–Yasuda $\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) * (1 + (\lambda\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}}$.

Al comparar el comportamiento de flujo en función del lote de nanopartículas de CoFe_2O_4 empleado (**Figura 48a**), se observaron únicamente ligeras diferencias en la viscosidad a bajas velocidades de deformación ($\dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$). No obstante, incluso en dicho régimen, los valores se mantuvieron dentro del mismo orden de magnitud ($\approx 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) para la mayoría de las emulsiones. Las formulaciones que incorporaron nanopartículas 1:4[20] y 1:4[60], correspondientes al menor tamaño de núcleo magnético ($\approx 6 \text{ nm}$; TEM), exhibieron viscosidades relativamente más bajas. Sin

embargo, dado que estas diferencias se encuentran dentro de un rango comparable, hasta este punto no es posible atribuir con certeza a un efecto directo del tamaño de partícula, especialmente considerando que, en este régimen, también pueden influir limitaciones asociadas a la sensibilidad del equipo (Wierschem & Dakhil, 2014).

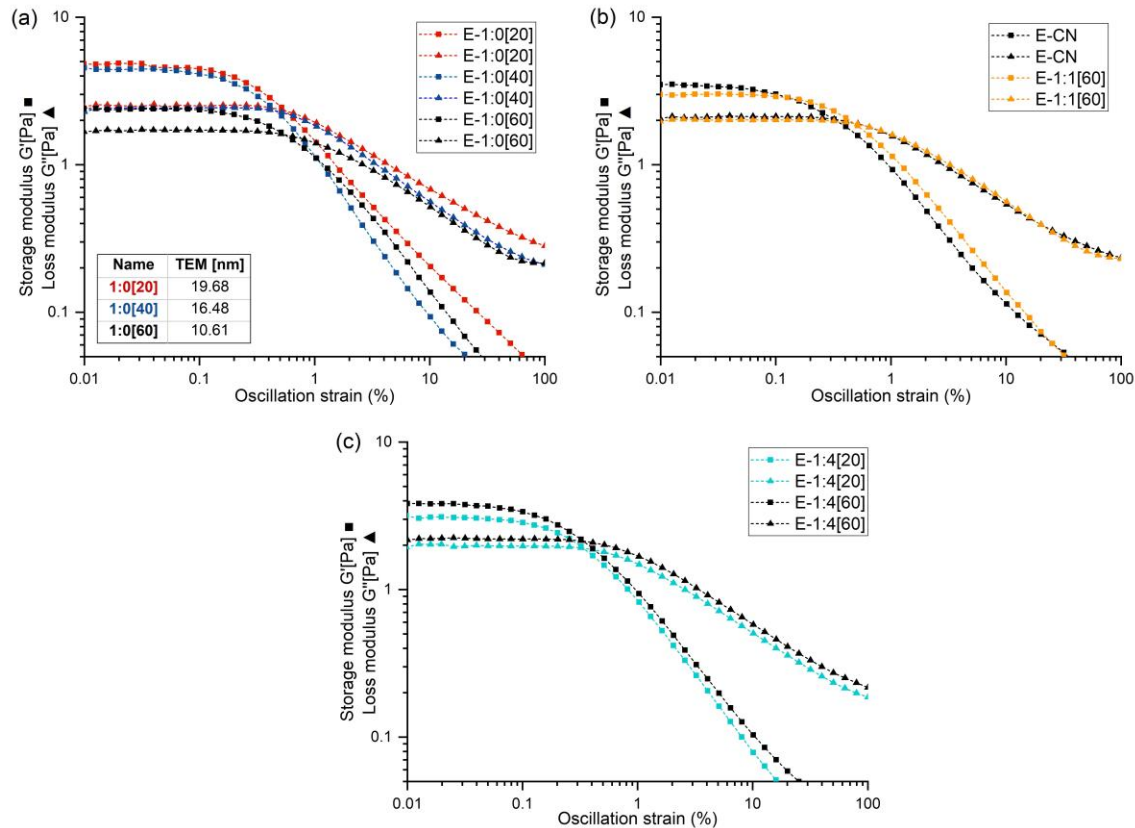
Para poder diferenciar con mayor claridad el posible efecto del tamaño de partícula sobre la viscosidad, se comparó la emulsión formulada con nanopartículas comerciales (E-CN) con aquella que contenía nanopartículas 1:1[60] (**Figura 48b**), las cuales presentaron diámetros comparables tanto por DLS como por TEM. En este escenario, las curvas de flujo fueron prácticamente superpuestas a lo largo de todo el rango de velocidades de deformación evaluadas. Este resultado refuerza la interpretación de que el tamaño de partícula de CoFe_2O_4 podría influir en la viscosidad de las emulsiones, aunque dicho efecto se manifiesta de forma moderada y se vuelve perceptible principalmente a bajas tasas de deformación.

La relación entre el tamaño de partícula y la viscosidad es compleja y ha sido ampliamente estudiada; los resultados reportados evidencian una notable dependencia del tipo de fluido, así como de la naturaleza, el tamaño y la concentración de las partículas empleadas. En el caso de nanofluidos, por ejemplo, Hu et al. (2020) reportaron que la viscosidad de sistemas compuestos por Al_2O_3 y ZnO dispersos en aceite de motor aumentaba con el incremento del tamaño de partícula (20-100 nm), especialmente a concentraciones elevadas ($> 10\%$ v/v para Al_2O_3 y $> 5\%$ v/v para ZnO). Este comportamiento fue atribuido a la formación de agregados de mayor tamaño y a una intensificación de las interacciones entre partículas. En emulsiones Pickering, donde las nanopartículas se adsorben preferentemente en la interfase, también se ha reportado un efecto significativo del tamaño de partícula. De acuerdo con el modelo propuesto por Pal (2018), para un radio de gota constante, la viscosidad relativa de la emulsión aumenta al incrementar el diámetro de las nanopartículas, debido al engrosamiento de la capa interfacial y al consecuente aumento en la fracción de volumen efectiva de las “gotas compuestas”. Si bien en nuestro sistema las nanopartículas de CoFe_2O_4 se localizan principalmente en la fase oleosa, no se descarta que su presencia parcial en la interfase podría contribuir a asociaciones gota-partícula o a un leve aumento del volumen efectivo de las gotas. Estos efectos, perceptibles solo a bajas tasas de deformación, podrían explicar la influencia moderada del tamaño de partícula sobre la viscosidad, incluso bajo un mecanismo distinto al de las emulsiones Pickering convencionales.

Estos resultados se complementaron mediante barridos de amplitud, con el propósito de evaluar el efecto de la morfología y el tamaño de las nanopartículas de CoFe_2O_4 sobre el comportamiento viscoelástico de las emulsiones. En primer lugar, todas las formulaciones presentaron un comportamiento típico de sólido viscoelástico, caracterizado por un módulo elástico (G') superior al módulo viscoso (G''), tal como se reportó previamente en el Capítulo 1. De acuerdo con la **Figura 49**, un incremento en el tamaño de las nanopartículas de CoFe_2O_4 de 10.61 nm a 19.68 nm (correspondiente a los lotes 1:0[60] y 1:0[20], respectivamente), condujo a un aumento de G' de ≈ 2.38 a 4.43 Pa dentro del régimen lineal ($\gamma < 0.1$ %). Asimismo, el análisis comparativo con los demás lotes reveló que, en el rango de tamaños inferiores a 10 nm, las variaciones en el diámetro de partícula no se traducen en cambios significativos en la magnitud de los módulos G' y G'' (**Figura 49b-c**). En conjunto, los resultados obtenidos indican que, bajo las condiciones evaluadas, el tamaño de las nanopartículas desempeña un papel más determinante que su morfología en la configuración de la microestructura interna de la emulsión y, en consecuencia, en su comportamiento viscoelástico. Esta tendencia puede explicarse considerando que las nanopartículas de mayor tamaño favorecen la formación de redes internas más robustas, ya sea por un empaquetamiento más eficiente o por una mayor restricción del movimiento relativo entre gotas, lo que se traduce en un incremento de la rigidez macroscópica del sistema (French et al., 2015; Lee et al., 2012).

Figura 49.

Barrido de amplitud a frecuencia angular $\omega=10$ rad/s para emulsiones:(a) E-1:0[y],(b) comparación entre E-CN y E-1:1[60], (c) E-1:4[y].



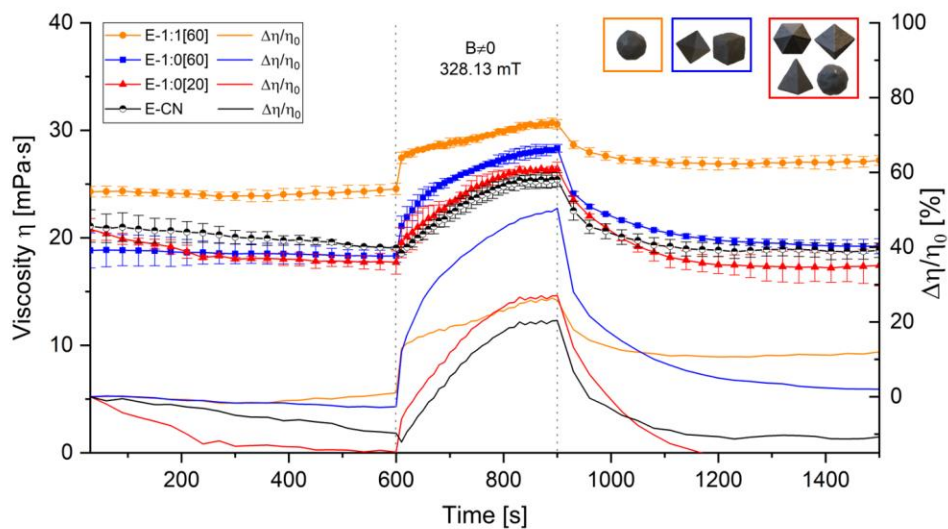
Posteriormente, se seleccionaron las emulsiones E-1:1[60], E-1:0[60], E-1:0[20] y E-CN, dado que representan sistemas formulados con nanopartículas de distinta morfología y tamaño, permitiendo así evaluar de manera diferenciada su efecto sobre el comportamiento magnetoreológico. En primer lugar, se llevaron a cabo ensayos de viscosidad transitoria en tres intervalos, siguiendo el protocolo descrito en el Capítulo 1, durante los cuales se evaluó el cambio relativo de la viscosidad $\left(\frac{\Delta\eta}{\eta_0}\right)$ ante la aplicación de un pulso de campo magnético de 328.13 mT durante cinco minutos.

De acuerdo con la **Figura 50**, todas las emulsiones evaluadas presentaron una respuesta magnetoviscosa positiva, caracterizada por un incremento en la viscosidad inducido por la aplicación del campo magnético. Si bien a lo largo del presente trabajo se han discutido en detalle los mecanismos asociados a este fenómeno, en esta sección se busca analizar cómo las diferencias observadas pueden atribuirse a las propiedades específicas de las nanopartículas, particularmente su tipo, tamaño y morfología. En este contexto, se registraron cambios relativos en la viscosidad $\left(\frac{\Delta\eta}{\eta_0}\right)$ (eje vertical derecho) de hasta 25.82 %, 50.41 %, 27.08 % y 20.41 % para las emulsiones E-

1:1[60], E-1:0[60], E-1:0[20] y E-CN, respectivamente. Como se evidencia, la mayor respuesta corresponde a la emulsión E-1:0[60], formulada con nanopartículas de morfología predominantemente cúbica, mientras que los demás sistemas exhibieron incrementos de magnitud similar entre sí. Al analizar la influencia del tamaño de partícula, no se observó una correlación directa. Por ejemplo, las nanopartículas 1:0[60] y las comerciales (CN) presentan diámetros comparables de acuerdo con TEM y DLS; sin embargo, la diferencia en la respuesta magnetoviscosa es evidente, lo que sugiere que, además del tamaño, la composición y la morfología de las nanopartículas desempeñan un papel determinante en la respuesta magnética de la emulsión. En particular, las nanopartículas CN están compuestas por óxido de hierro y presentan una morfología esférica (véase **Apéndice C**), en contraste con la morfología predominantemente cúbica de las nanopartículas de CoFe_2O_4 correspondientes al lote 1:0[60].

Figura 50.

Curvas de viscosidad transitoria $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ para emulsiones magnéticas de CoFe_2O_4 , divididas en tres intervalos: (I) en ausencia de un campo magnético, (II) bajo el efecto de una densidad de flujo magnético de 328.13 mT durante 5 min, y (III) después de eliminar el campo magnético.

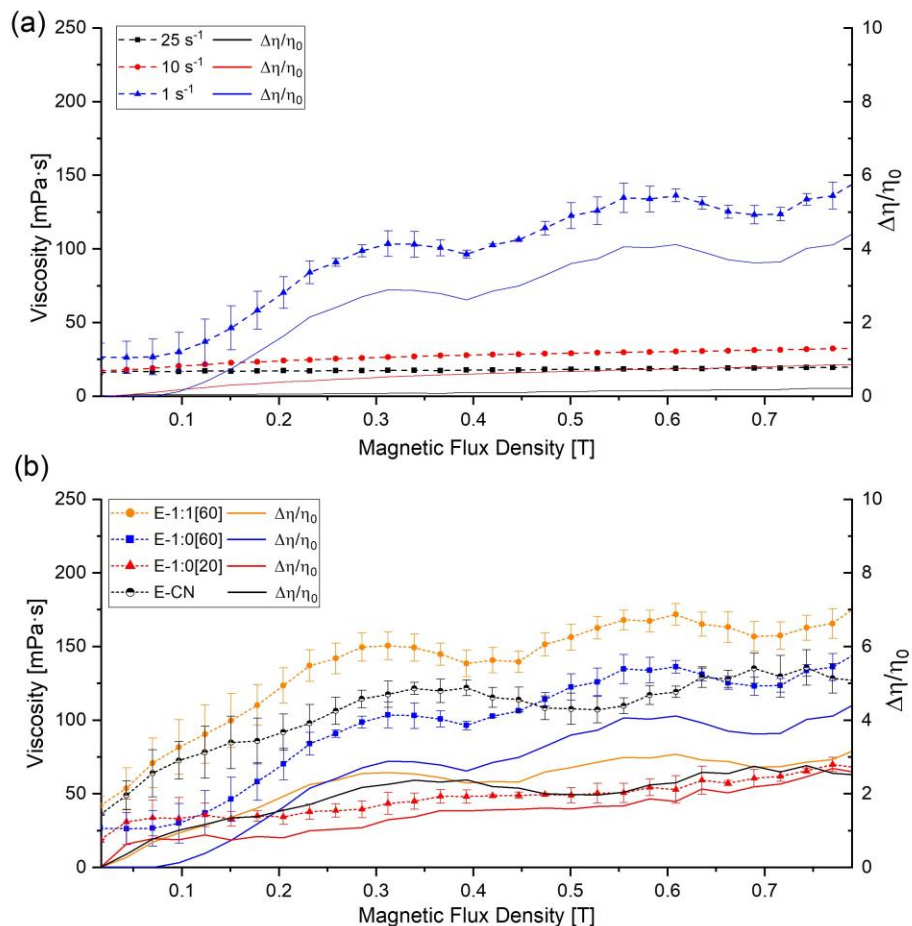


Con el fin de dilucidar con mayor profundidad el efecto observado, se realizaron adicionalmente ensayos de viscosidad en función de la densidad de flujo magnético para los mismos sistemas (**Figura 51**). En primer lugar, se corroboró la dependencia del efecto magnetoviscoso con respecto a la velocidad de cizallamiento (**Figura 51a**) en E-1:0[60],

observándose un comportamiento consistente con lo reportado previamente: el aumento de las fuerzas hidrodinámicas dificulta la formación de estructuras anisotrópicas de gotas en la dirección del campo magnético, lo que reduce la magnitud del efecto magnetoviscoso. En el **Apéndice C** se presenta esta comparación para todas las emulsiones estudiadas. Posteriormente, se comparó el efecto magnetoviscoso a la menor velocidad de deformación evaluada (1 s^{-1}), como se muestra en la **Figura 51b**. En estas condiciones, se obtuvieron incrementos máximos en la viscosidad relativa de 3.24, 4.51, 2.57 y 2.51 veces la viscosidad inicial para las emulsiones E-1:1[60], E-1:0[60], E-1:0[20] y E-CN, respectivamente. Como se observa, la respuesta más significativa corresponde nuevamente a la emulsión formulada con nanopartículas de CoFe_2O_4 de morfología predominantemente cúbica (E-1:0[60]).

Figura 51.

Evaluación del efecto magnetoviscoso para emulsiones: (a) E-1:0[60] a diferentes velocidades de cizallamiento $\dot{\gamma}$ ($1, 10, 25 \text{ s}^{-1}$), (b) comparación entre emulsiones a velocidad de cizallamiento $\dot{\gamma}$ de 1 s^{-1} .



De acuerdo con la literatura, este comportamiento sobresaliente puede ser explicado por un efecto amplificado de anisotropía magnética, resultado de la combinación entre la elevada anisotropía magnetocrystalina inherente a la ferrita de cobalto y la anisotropía de forma inducida por su morfología cúbica (Ma et al., 2023; Tomar & Jeevanandam, 2020). En cuanto a la primera, se ha reportado que las nanopartículas de CoFe_2O_4 poseen una constante de anisotropía magnetocrystalina del orden de $\approx 1.8\text{-}3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ a 300 K, valor considerablemente superior al observado para otros óxidos de hierro como la magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \approx -1.2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \approx -2.5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$) (Amiri & Shokrollahi, 2013; Lu et al., 2015; Perez De Berti et al., 2013). Esta alta anisotropía magnetocrystalina de CoFe_2O_4 , atribuida a la fuerte interacción espín-órbita (L-S coupling) del catión Co^{2+} en los sitios octaédricos (Amiri & Shokrollahi, 2013), le confiere una mayor coercitividad (H_c) y estabilidad a los momentos magnéticos (López-Ortega et al., 2015). Por otra parte, esta contribución intrínseca se ve reforzada por la anisotropía de forma, dado que las nanopartículas cúbicas presentan caras planas y aristas bien definidas que generan un campo desmagnetizante direccional, promoviendo la orientación preferencial de la magnetización a lo largo de ciertos ejes cristalográficos (Ma et al., 2023; Slimani et al., 2022). A diferencia de las nanopartículas esféricas, que poseen una distribución isotrópica del campo desmagnetizante, las cúbicas exhiben mayor coercitividad y magnetización remanente (Ma et al., 2023; Perez De Berti et al., 2013). Por ejemplo, en el trabajo realizado por Eom et al. (2016) reportaron que, a temperatura ambiente, nanopartículas cúbicas de CoFe_2O_4 con un tamaño promedio de 68.3 nm presentaron una magnetización de saturación (M_s) de 80.9 emu/g y una coercitividad (H_c) de 719.7 Oe, valores superiores a los 61.1 emu/g y 439.4 Oe obtenidos para nanopartículas esféricas de 6.4 nm. Si bien es razonable atribuir parte de esta mejora al aumento en tamaño, la comparación con nanopartículas de morfología hexagonal, cuyo tamaño fue aún mayor (96.7 nm), permite aislar el efecto de forma. Estas últimas exhibieron una M_s de 76.4 emu/g y un H_c de 424.2 Oe, ambas inferiores a las observadas en las partículas cúbicas. Esta diferencia pone de manifiesto que, más allá del tamaño, la morfología cúbica influye significativamente en la anisotropía magnética efectiva, lo que a su vez afecta de manera determinante la coercitividad.

3.3 Conclusiones del capítulo

Se sintetizaron nanopartículas de CoFe_2O_4 funcionalizadas hidrofóbicamente con ácido oleico (OA) y oleilamina (OL), presentando morfologías variadas y tamaños entre 6 y 20 nm (TEM). La caracterización evidenció que el OA, como ligando principal, promueve la formación de diferentes morfologías, mientras que la OL favorece un crecimiento más isotrópico, asociado a nanopartículas esféricas. La reducción del tamaño de partícula se atribuyó principalmente al aumento en la proporción relativa de surfactantes respecto al volumen total del sistema, mientras que la variación en el volumen del solvente ejerció una contribución secundaria en dicha disminución. Finalmente, se obtuvieron nanopartículas de CoFe_2O_4 (1:1[60]) con características morfológicas y dimensionales comparables a las nanopartículas comerciales empleadas de Fe_3O_4 (EMG1300M Ferrotec, USA), con diámetros promedio de 9.46 ± 0.15 nm y 17.08 ± 0.05 nm, determinados por TEM y DLS, respectivamente.

Se formularon emulsiones magnéticas de CoFe_2O_4 estables, sin evidencia de coalescencia, incluso tras un año de almacenamiento. La estabilización se atribuyó principalmente a la acción intrínseca del surfactante, mediante la reducción de la tensión interfacial, lo cual fue confirmado mediante mediciones de IFT. La evaluación de la estabilidad reveló una correlación entre la viscosidad, la cremosidad y el tamaño de gota, con diámetros promedio entre 0.9 y 1.2 μm y por tanto viscosidades en rangos similares y una fracción de emulsión concentrada aproximadamente del 70 %. Adicionalmente, la caracterización reológica mostró que las emulsiones presentaron un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento y de sólido viscoelástico ($G' > G''$), donde la rigidez estructural del sistema se vio más influenciada por el incremento en el tamaño de las nanopartículas que por su morfología.

Finalmente, en la caracterización magnetoreológica se observó que todas las emulsiones presentaron una respuesta magnetoviscosa positiva ante la aplicación de un campo magnético estático y perpendicular a la dirección de flujo de la muestra. Se evidenció un efecto predominante de la morfología, con un aumento más significativo en la viscosidad para las emulsiones formuladas con nanopartículas cúbicas de CoFe_2O_4 (1:0[60]), tanto en las pruebas de viscosidad transitoria como en la evaluación del efecto magnetoviscoso. En particular, se alcanzó un incremento relativo máximo de 4.51 veces la viscosidad inicial a una velocidad de cizallamiento de 1 s^{-1} , bajo la aplicación de un campo magnético estático uniforme con incremento lineal (0–

796.73 mT). Este aumento fue incluso superior al observado en la emulsión formulada con nanopartículas comerciales bajo las mismas condiciones experimentales, lo cual se atribuye al efecto amplificado de la anisotropía magnética, resultado de la combinación entre la alta anisotropía magnetocristalina inherente a la ferrita de cobalto y la anisotropía de forma inducida por su morfología cúbica.

Recomendación

Como trabajo futuro, se recomienda realizar una evaluación sistemática de las propiedades magnéticas de las nanopartículas sintetizadas mediante curvas de magnetización (por ejemplo, a través de medidas VSM o SQUID). Esta caracterización permitiría establecer de forma más precisa la relación entre las propiedades magnéticas intrínsecas de las nanopartículas y la respuesta magnetoviscosa observada en las emulsiones.

Conclusiones generales

El presente trabajo abordó de manera integral el estudio de emulsiones magnéticas tipo O/W, desde su formulación y caracterización reológica hasta su evaluación bajo condiciones de flujo en presencia de campos magnéticos, tanto uniformes como no uniformes. En los dos primeros capítulos se emplearon emulsiones formuladas con nanopartículas comerciales de Fe_3O_4 , identificando una composición óptima correspondiente a 3.5 % p/v de surfactante en la fase acuosa y 5000 ppm de nanopartículas en la oleosa, con la cual se logró una alta estabilidad fisicoquímica y estructural, así como una respuesta magnetoviscosa significativa. Además, se demostró experimentalmente por primera vez, hasta donde se tiene conocimiento, que la incorporación de un ferrofluido como fase dispersa en una emulsión intensifica significativamente el efecto magnetoviscoso en comparación con el ferrofluido convencional a igual concentración.

Posteriormente, esta formulación fue seleccionada para su análisis en un sistema de flujo a escala de laboratorio, diseñado para aplicar campos magnéticos estáticos (DC) y oscilatorios (AC) con un gradiente linealmente creciente. Bajo la acción de un campo magnético estático, se observó una disminución progresiva del caudal con el incremento de la intensidad del campo, atribuida a la formación de estructuras anisotrópicas inducidas por interacciones dipolares entre las gotas. En contraste, bajo la aplicación de un campo magnético oscilatorio, el sistema evidenció una respuesta dual en función de la frecuencia e intensidad del campo: mientras que en determinados regímenes se mantuvo la tendencia a la reducción del caudal, a bajas frecuencias (200 Hz-0.226 A), se registró una aceleración del flujo, atribuida posiblemente al fenómeno de viscosidad negativa. En conjunto, los hallazgos obtenidos en esta etapa contribuyen a profundizar la comprensión del efecto de campos magnéticos no uniformes sobre sistemas dispersos confinados, y abren nuevas perspectivas para su aprovechamiento en tecnologías de control de flujo asistidas magnéticamente.

Finalmente, se estableció un protocolo de síntesis efectivo para la obtención de nanopartículas de CoFe_2O_4 funcionalizadas con ácido oleico y oleilamina, con control sobre su morfología y tamaño. Este procedimiento permitió obtener nanopartículas comparables a las comerciales en términos de estabilidad coloidal y propiedades magnéticas, preservando la integridad y reología de las emulsiones formuladas. No obstante, la incorporación de nanopartículas con morfología cúbica permitió potenciar la respuesta magnetoviscosa, superando

el desempeño observado con nanopartículas comerciales. Este comportamiento se atribuyó a la sinergia entre la elevada anisotropía magnetocrystalina de la ferrita de cobalto y la anisotropía de forma derivada de su geometría cúbica. En conjunto, los resultados de este trabajo de investigación consolidan un marco experimental y conceptual para el desarrollo de emulsiones magnéticas funcionales, demostrando que tanto la composición fisicoquímica del sistema como la configuración del campo magnético inciden de manera determinante en el comportamiento reológico y magnetoreológico de la emulsión. Estos avances abren nuevas perspectivas para el diseño de materiales inteligentes con aplicaciones en el control de flujo y, en general, en dispositivos funcionales asistidos mediante campos magnéticos.

Referencias bibliográficas

- Contreras-Mateus, M. D., Sánchez, F., Cañas-Martínez, D., Nassar, N., & Chaves, A. (2022). Effect of asphaltene adsorption on the magnetic and magnetorheological properties of heavy crude oils and Fe₃O₄ nanoparticles systems. *Fuel*, 318, 123684-123684. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123684>
- Eom, Y., Abbas, M., Noh, H., & Kim, C. (2016). Morphology-controlled synthesis of highly crystalline Fe₃O₄ and CoFe₂O₄ nanoparticles using a facile thermal decomposition method [10.1039/C5RA27649G]. *RSC Advances*, 6(19), 15861-15867. <https://doi.org/10.1039/C5RA27649G>
- Ghanbari, M., Esmailzadeh, F., & Binazadeh, M. (2018). An experimental investigation of creaming phenomenon using a novel optical method: A case study of mineral oil-in-water emulsion. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(5), 634-643. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1379019>
- Gómez Sanabria, V., & Lucas Lancheros, L. G. (2022). Formulación y caracterización de emulsiones magnéticas aceite-agua. In: Universidad Industrial de Santander.
- López-Ortega, A., Lottini, E., Fernández, C. d. J., & Sangregorio, C. (2015). Exploring the Magnetic Properties of Cobalt-Ferrite Nanoparticles for the Development of a Rare-Earth-Free Permanent Magnet. *Chemistry of Materials*, 27(11), 4048-4056. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01034>
- Lu, L. T., Dung, N. T., Tung, L. D., Thanh, C. T., Quy, O. K., Chuc, N. V.,...Thanh, N. T. K. (2015). Synthesis of magnetic cobalt ferrite nanoparticles with controlled morphology, monodispersity and composition: the influence of solvent, surfactant, reductant and synthetic conditions [10.1039/C5NR04266F]. *Nanoscale*, 7(46), 19596-19610. <https://doi.org/10.1039/C5NR04266F>
- Maa, Y.-F., & Hsu, C. (1996). Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization. *Journal of Controlled Release*, 38(2), 219-228. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0168-3659\(95\)00123-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0168-3659(95)00123-9)
- McClements, D. (2007). Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47, 611-649. <https://doi.org/10.1080/10408390701289292>
- Mezger, T. G., Sprinz, C., & Green, A. (2014). *Applied rheology : with Joe Flow on rheology road* (5th edition ed.). Anton Paar.
- Robins, M. M. (2000). Emulsions — creaming phenomena. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5(5), 265-272. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(00\)00065-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00065-0)
- Schramm, L. L. (2014). *Emulsions, Foams, Suspensions, and Aerosols : Microscience and Applications*. John Wiley & Sons, Incorporated. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliouis-ebooks/detail.action?docID=1753386>
- Tadros, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108-109, 227-258. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2003.10.025>
- Tadros, T. F. (2016). *Emulsions : formation, stability, industrial applications*. De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110452242>

- Viades-Trejo, J., & Gracia-Fadrique, J. (2007). Spinning drop method: From Young–Laplace to Vonnegut. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1), 549-552. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.033>
- Abicalil, V., Abdo, R., Hildebrand Pires da Cunha, L., & Oliveira, T. (2021). On the magnetization of dilute ferrofluid emulsions in shear flows. *Physics of Fluids*, 33, 053313-053313. <https://doi.org/10.1063/5.0050643>
- Abicalil, V. G. e., Abdo, R. F., da Cunha, L. H. P., & de Oliveira, T. F. (2021). On the magnetization of dilute ferrofluid emulsions in shear flows. *Physics of Fluids*, 33(5), 053313. <https://doi.org/10.1063/5.0050643>
- Adam, H., & Youssef, A. *Economic Impacts of Nanotechnology Industry: Case Study on Egypt*. <https://ssrn.com/abstract=3314931>
- Adeeyo, A. O., Alabi, M. A., Oyetade, J. A., Nkambule, T. T. I., Mamba, B. B., Oladipo, A. O.,...Msagati, T. A. M. (2025). Magnetic Nanoparticles: Advances in Synthesis, Sensing, and Theragnostic Applications. *11*(2), 9. <https://www.mdpi.com/2312-7481/11/2/9>
- Akhtar, S., An, W., Niu, X., Li, K., Anwar, S., Maaz, K.,...Gao, L. (2018). Toxicity of PEG-Coated CoFe(2)O(4) Nanoparticles with Treatment Effect of Curcumin. *Nanoscale Res Lett*, 13(1), 52. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2468-7>
- Ali, A., Shah, T., Ullah, R., Zhou, P., Guo, M., Ovais, M.,...Rui, Y. (2021). Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications [Review]. *9*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>
- Altammar, K. A. (2023). A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges [Review]. *Volume 14 - 2023*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1155622>
- Álvarez, M. S., Longo, M. A., Deive, F. J., & Rodríguez, A. (2019). Non-ionic surfactants and ionic liquids are a suitable combination for aqueous two-phase systems. *Fluid Phase Equilibria*, 502, 112302. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112302>
- Amirabadizadeh, A., Salighe, Z., Sarhaddi, R., & Lotfollahi, Z. (2017). Synthesis of ferrofluids based on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of reaction time on structural, morphological and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 434, 78-85. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.023>
- Amiri, S., & Shokrollahi, H. (2013). The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. *Materials Science and Engineering: C*, 33(1), 1-8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.003>
- Ansari, S., Sinha, B., Sen, D., Sastry, P., Kolekar, Y., & Ramana, C. (2022). Effect of Oleylamine on the Surface Chemistry, Morphology, Electronic Structure, and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Nanomaterials*, 12, 3015. <https://doi.org/10.3390/nano12173015>
- Aruna, M. N., Rahman, M. R., Joladarashi, S., & Kumar, H. (2020). Investigation of sedimentation, rheological, and damping force characteristics of carbonyl iron magnetorheological fluid with/without additives. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 42(5), 228. <https://doi.org/10.1007/s40430-020-02322-5>
- Ashtiani, M., Hashemabadi, S. H., & Ghaffari, A. (2015). A review on the magnetorheological fluid preparation and stabilization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 716-730. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.09.020>

- Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003a). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 503-546. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
- Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003b). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102(SUPPL.), 503-546. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
- Baaziz, W., Pichon, B. P., Liu, Y., Grenèche, J.-M., Ulhaq-Bouillet, C., Terrier, E.,...Begin-Colin, S. (2014). Tuning of Synthesis Conditions by Thermal Decomposition toward Core-Shell $\text{CoFe}_{1-x}\text{O}@ \text{CoFe}_3\text{-yO}_4$ and CoFe_2O_4 Nanoparticles with Spherical and Cubic Shapes. *Chemistry of Materials*, 26(17), 5063-5073. <https://doi.org/10.1021/cm502269s>
- Babick, F. (2020). Chapter 3.2.1 - Dynamic light scattering (DLS). In V.-D. Hodoroba, W. E. S. Unger, & A. G. Shard (Eds.), *Characterization of Nanoparticles* (pp. 137-172). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00010-9>
- Babukutty, B., Ponnamma, D., Nair, S. S., & Thomas, S. (2023). Correlating the rheological and magneto-optical properties of cobalt substituted magnetite ferrofluids ($\text{CoFe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) with theoretical studies. *Results in Materials*, 17, 100382. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100382>
- Bacri, J. C., Perzynski, R., Shliomis, M. I., & Burde, G. I. (1995). "Negative-Viscosity" Effect in a Magnetic Fluid. *Physical Review Letters*, 75(11), 2128-2131. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2128>
- Baig, N., Kammakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges [10.1039/D0MA00807A]. *Materials Advances*, 2(6), 1821-1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>
- Barnes, H. A. (1994). Rheology of emulsions — a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91, 89-95. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)02719-U](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02719-U)
- Barnes, H. A. (2000). *A handbook of elementary rheology*. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics.
- Bashtovoi, V. G., & Yarmolchik, Y. P. (1994). Magnetofluid emulsion-new magnetocontrolled media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 30(2), 1090-1094. <https://doi.org/10.1109/20.312504>
- Bibette, J. (1993). Monodisperse ferrofluid emulsions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 122(1), 37-41. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-8853\(93\)91034-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-8853(93)91034-5)
- Binks, B. P., Desforges, A., & Duff, D. G. (2007). Synergistic Stabilization of Emulsions by a Mixture of Surface-Active Nanoparticles and Surfactant. *Langmuir*, 23(3), 1098-1106. <https://doi.org/10.1021/la062510y>
- Binks, B. P., & Lumsdon, S. O. (2001). Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size. *Langmuir*, 17(15), 4540-4547. <https://doi.org/10.1021/la0103822>
- Binks, B. P., Rodrigues, J. A., & Frith, W. J. (2007). Synergistic Interaction in Emulsions Stabilized by a Mixture of Silica Nanoparticles and Cationic Surfactant. *Langmuir*, 23(7), 3626-3636. <https://doi.org/10.1021/la0634600>
- Bird, R. B., Armstrong, R. C., & Hassager, O. (1987). Dynamics of polymeric liquids. Vol. 1: Fluid mechanics.
- Bossis, G., Volkova, O., Lacia, S., & Meunier, A. (2002). Magnetorheology: Fluids, Structures and Rheology. In S. Odenbach (Ed.), *Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and*

- Their Applications* (pp. 202-230). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-45646-5_11
- Brollo, M. E. F., López-Ruiz, R., Muraca, D., Figueroa, S. J. A., Pirota, K. R., & Knobel, M. (2014). Compact Ag@Fe₃O₄ Core-shell Nanoparticles by Means of Single-step Thermal Decomposition Reaction. *Scientific Reports*, 4(1), 6839. <https://doi.org/10.1038/srep06839>
- Capobianchi, P., Lappa, M., Oliveira, M. S. N., & Pinho, F. T. (2021). Shear rheology of a dilute emulsion of ferrofluid droplets dispersed in a nonmagnetizable carrier fluid under the influence of a uniform magnetic field. *Journal of Rheology*, 65(5), 925-941. <https://doi.org/10.1122/8.0000226> %J Journal of Rheology
- Castellanos-Rubio, I., Arriortua, O., Iglesias-Rojas, D., Barón, A., Rodrigo, I., Marcano, L.,...Insausti, M. (2021). A Milestone in the Chemical Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles: Unreported Bulklike Properties Lead to a Remarkable Magnetic Hyperthermia. *Chemistry of Materials*, 33(22), 8693-8704. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02654>
- Cengel, J. A., Faruqui, A. A., Finnigan, J. W., Wright, C. H., & Kundsén, J. G. (1962). Laminar and turbulent flow of unstable liquid-liquid emulsions. 8(3), 335-339. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690080314>
- Chand, M., Kumar, S., Shankar, A., Porwal, R., & Pant, R. P. (2013). The size induced effect on rheological properties of Co-ferrite based ferrofluid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 361, 38-42. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.10.003>
- Chand, M., Shankar, A., Noorjahan, Jain, K., & Pant, R. P. (2014). Improved properties of bidispersed magnetorheological fluids [10.1039/C4RA07431A]. *RSC Advances*, 4(96), 53960-53966. <https://doi.org/10.1039/C4RA07431A>
- Chaves-Guerrero, A., Peña-Cruz, V. A., Rinaldi, C., & Fuentes-Díaz, D. (2017). Spin-up flow in non-small magnetic fields: Numerical evaluation of the predictions of the common magnetization relaxation equations. *Physics of Fluids*, 29(7). <https://doi.org/10.1063/1.4993471>
- Chaves, A., Rinaldi, C., Elborai, S., He, X., & Zahn, M. (2006). Bulk flow in ferrofluids in a uniform rotating magnetic field. *Phys Rev Lett*, 96(19), 194501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.194501>
- Cheng, L., Ye, A., Yang, Z., Hemar, Y., & Singh, H. (2023). Formation and properties of highly concentrated oil-in-water emulsions stabilised by emulsion droplets. *Food Hydrocolloids*, 145, 109059. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109059>
- Cheong, S., Ferguson, P., Hermans, I. F., Jameson, G. N. L., Prabakar, S., Herman, D. A. J., & Tilley, R. D. (2012). Synthesis and Stability of Highly Crystalline and Stable Iron/Iron Oxide Core/Shell Nanoparticles for Biomedical Applications. *ChemPlusChem (Weinheim, Germany)*, 77(2), 135-140. <https://doi.org/10.1002/cplu.201100074>
- Chernobai, V. A., & Yarmol'chik, Y. P. (1993). The effective viscosity of magnetofluid emulsions. *Magneto hydrodynamics*, 28(2), 130-134. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:24071334
- Chevalier, Y., & Bolzinger, M.-A. (2013). Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 23-34. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054>
- Chirikov, D. N., Fedotov, S. P., Iskakova, L. Y., & Zubarev, A. Y. (2010). Viscoelastic properties of ferrofluids. *Physical Review E*, 82(5), 51405-51405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.051405>

- Cifuentes Vergel, S. A. (2019). Formulación y desarrollo de una emulsión de tipo pickering para su uso en técnicas de recobro mejorado de petróleo.
- Contreras-Mateus, M. D., Sánchez, F., Cañas-Martínez, D., Nassar, N., & Chaves, A. (2022). Effect of asphaltene adsorption on the magnetic and magnetorheological properties of heavy crude oils and Fe₃O₄ nanoparticles systems. *Fuel*, *318*, 123684-123684. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123684>
- Cunha, L. H. P., Siqueira, I. R., Cunha, F. R., & Oliveira, T. F. (2020). Effects of external magnetic fields on the rheology and magnetization of dilute emulsions of ferrofluid droplets in shear flows. *Physics of Fluids*, *32*(7). <https://doi.org/10.1063/5.0009983>
- Cunha, L. H. P., Siqueira, I. R., Oliveira, T. F., & Cenicerros, H. D. (2018a). Field-induced control of ferrofluid emulsion rheology and droplet break-up in shear flows. *Physics of Fluids*, *30*(12), 122110. <https://doi.org/10.1063/1.5055943>
- Cunha, L. H. P., Siqueira, I. R., Oliveira, T. F., & Cenicerros, H. D. (2018b). Field-induced control of ferrofluid emulsion rheology and droplet break-up in shear flows. *Physics of Fluids*, *30*(12). <https://doi.org/10.1063/1.5055943>
- Cunha, L. H. P. d. (2018). Magnetic emulsions in shear flow under external magnetic fields.
- Datta, S. S., Gerrard, D. D., Rhodes, T. S., Mason, T. G., & Weitz, D. A. (2011). Rheology of attractive emulsions. *Physical Review E*, *84*(4), 041404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.041404>
- De Palma, R., Peeters, S., Van Bael, M. J., Van den Rul, H., Bonroy, K., Laureyn, W.,...Maes, G. (2007). Silane Ligand Exchange to Make Hydrophobic Superparamagnetic Nanoparticles Water-Dispersible. *Chemistry of Materials*, *19*(7), 1821-1831. <https://doi.org/10.1021/cm0628000>
- Derkach, S. R. (2009). Rheology of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, *151*(1), 1-23. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.001>
- Desai, R., Upadhyay, R. V., & Mehta, R. V. (2005). Rheological properties of water-based magnetic fluid and its emulsion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *295*(2), 186-189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.05.028>
- Dey, A., & Purkait, M. (2015). Effect of fatty acid chain length and concentration on the structural properties of the coated CoFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *24*, 181-187. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.027>
- Didukh, P., Slawska-Waniewska, A., Greneche, J.-M., & Fannin, P. (2000). Magnetic Properties of Ferrofluid with Cobalt Ferrite Particles. *Acta Physica Polonica A*, *97*, 587-590. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.97.587>
- Diftis, N. G., Biliaderis, C. G., & Kiosseoglou, V. D. (2005). Rheological properties and stability of model salad dressing emulsions prepared with a dry-heated soybean protein isolate-dextran mixture. *Food Hydrocolloids*, *19*(6), 1025-1031. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2005.01.003>
- Dikanskii, Y. I., Nechaeva, O. A., & Zakinyan, A. R. (2006). Deformation of magnetosensitive emulsion microdroplets in magnetic and electric fields. *Colloid Journal*, *68*(2), 137-141. <https://doi.org/10.1134/S1061933X06020037>
- Dikanskii, Y. I., Nechaeva, O. A., Zakinyan, A. R., & Konstantinova, N. Y. (2007). Effects of structural transformations in magnetic emulsions. *Colloid Journal*, *69*(6), 691-694. <https://doi.org/10.1134/S1061933X07060038>
- Doganay, S., Turgut, A., & Cetin, L. (2017). Ferrofluid Plug Actuation for Micro Pumping Systems. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.750.168>

- Duong, H. D. T., Nguyen, D. T., & Kim, K.-S. (2021). Effects of Process Variables on Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles Prepared by Solvothermal Process. *11*(11), 3056. <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/11/3056>
- Eom, Y., Abbas, M., Noh, H., & Kim, C. (2016). Morphology-controlled synthesis of highly crystalline Fe₃O₄ and CoFe₂O₄ nanoparticles using a facile thermal decomposition method [10.1039/C5RA27649G]. *RSC Advances*, *6*(19), 15861-15867. <https://doi.org/10.1039/C5RA27649G>
- Eshgarf, H., Ahmadi Nadooshan, A., & Raisi, A. (2022). An overview on properties and applications of magnetorheological fluids: Dampers, batteries, valves and brakes. *Journal of Energy Storage*, *50*, 104648. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104648>
- Fernandez, A., Salager, J.-L., & Scorzza, C. J. G. I. M. p. C. F. S.-P. U. d. L. A. M. (2004). Surfactantes.
- Florence, A. T., & Rogers, J. A. (1971). Emulsion stabilization by non-ionic surfactants: experiment and theory. *J Pharm Pharmacol*, *23*(4), 233-251 concl. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1971.tb08653.x>
- Flores, G. A., Liu, J., Mohebi, M., & Jamasbi, N. (1999). Magnetic-field-induced nonequilibrium structures in a ferrofluid emulsion. *Physical Review E*, *59*(1), 751-762. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.59.751>
- Fogolino, M., Morozov, A. N., & Marenduzzo, D. (2018). Rheology and microrheology of deformable droplet suspensions [10.1039/C8SM01669K]. *Soft Matter*, *14*(46), 9361-9367. <https://doi.org/10.1039/C8SM01669K>
- French, D. J., Taylor, P., Fowler, J., & Clegg, P. S. (2015). Making and breaking bridges in a Pickering emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, *441*, 30-38. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.032>
- Gallagher, M. T., Wain, R. A. J., Dari, S., Whitty, J. P., & Smith, D. J. (2019). Non-identifiability of parameters for a class of shear-thinning rheological models, with implications for haematological fluid dynamics. *Journal of Biomechanics*, *85*, 230-238. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2019.01.036>
- Genc, S. (2002). Synthesis and properties of magnetorheological (MR) fluids.
- Genc, S., & Derin, B. (2014). Synthesis and rheology of ferrofluids: a review. *Current Opinion in Chemical Engineering*, *3*, 118-124. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.12.006>
- Ghanbari, M., Esmailzadeh, F., & Binazadeh, M. (2018). An experimental investigation of creaming phenomenon using a novel optical method: A case study of mineral oil-in-water emulsion. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *39*(5), 634-643. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1379019>
- Ghouchi Eskandar, N., Simovic, S., & Prestidge, C. A. (2007). Synergistic effect of silica nanoparticles and charged surfactants in the formation and stability of submicron oil-in-water emulsions [10.1039/B710256A]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *9*(48), 6426-6434. <https://doi.org/10.1039/B710256A>
- Gloag, L., Mehdipour, M., Chen, D., Tilley, R. D., & Gooding, J. J. (2019). Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles for Sensing. *Advanced Materials*, *31*(48), 1904385. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201904385>
- Gómez-Sanabria, V., Contreras-Mateus, M. D., Chaves-Guerrero, A., Mercado, R., & Nassar, N. N. (2024). Rheology and magnetorheology of ferrofluid emulsions: Insights into formulation and stability. *Physics of Fluids*, *36*(12). <https://doi.org/10.1063/5.0241606>

- Gómez Sanabria, V., & Lucas Lancheros, L. G. (2022). Formulación y caracterización de emulsiones magnéticas aceite-agua. In: Universidad Industrial de Santander.
- Gonzalez Ortiz, D., Pochat-Bohatier, C., Cambedouzou, J., Bechelany, M., & Miele, P. (2020). Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications. *Engineering*, 6(4), 468-482. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.08.017>
- Guilherme, A. L., Siqueira, I. R., Cunha, L. H. P., Thompson, R. L., & Oliveira, T. F. (2023). Ferrofluid droplets in planar extensional flows: Droplet shape and magnetization reveal novel rheological signatures of ferrofluid emulsions. *Physical Review Fluids*, 8(6), 063601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.8.063601>
- Harris, R. A., Shumbula, P. M., & van der Walt, H. (2015). Analysis of the Interaction of Surfactants Oleic Acid and Oleylamine with Iron Oxide Nanoparticles through Molecular Mechanics Modeling. *Langmuir*, 31(13), 3934-3943. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00671>
- Hatch, A., Kamholz, A. E., Holman, G., Yager, P., & Böhringer, K. (2001). A Ferrofluidic Magnetic Micropump. *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 10, 215-221. <https://doi.org/10.1109/84.925748>
- Hayati, I. N., Che Man, Y. B., Tan, C. P., & Aini, I. N. (2007). Stability and rheology of concentrated O/W emulsions based on soybean oil/palm kernel olein blends. *Food Research International*, 40(8), 1051-1061. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.05.008>
- Hossain, K. M. Z., Deeming, L., & Edler, K. J. (2021). Recent progress in Pickering emulsions stabilised by bioderived particles [10.1039/D1RA08086E]. *RSC Advances*, 11(62), 39027-39044. <https://doi.org/10.1039/D1RA08086E>
- Hu, X., Yin, D., Chen, X., & Xiang, G. (2020). Experimental investigation and mechanism analysis: Effect of nanoparticle size on viscosity of nanofluids. *Journal of Molecular Liquids*, 314, 113604. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113604>
- Hu, Y.-T., Ting, Y., Hu, J.-Y., & Hsieh, S.-C. (2017). Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems. *Journal of Food and Drug Analysis*, 25(1), 16-26. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.10.021>
- Idris, S., Jamaludin, A., Nazar, R., & Pop, I. (2023). Heat transfer characteristics of magnetized hybrid ferrofluid flow over a permeable moving surface with viscous dissipation effect. *Heliyon*, 9(5), e15907. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15907>
- Ishida, S., & Matsunaga, D. (2020). Rheology of a dilute ferrofluid droplet suspension in shear flow: Viscosity and normal stress differences. *Physical Review Fluids*, 5(12), 123603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.5.123603>
- Ivanov, A., Kuznetsova, O., & Subbotin, I. (2013). Magnetic properties of ferrofluid emulsions: the effect of droplet elongation. *Magnetohydrodynamics*, 49, 287-292. <https://doi.org/10.22364/mhd.49.3-4.7>
- Ivanov, A. O., Kantorovich, S. S., Mendelev, V. S., & Pyanzina, E. S. (2006). Ferrofluid aggregation in chains under the influence of a magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300(1), e206-e209. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.10.081>
- Ivanov, A. O., Kuznetsova, O. B., & Subbotin, I. M. (2011). Magnetic properties of ferrofluid emulsions: Model of non-interacting droplets. *Magnetohydrodynamics*, 47(2), 129-134. <https://doi.org/10.22364/MHD.47.2.3>

- Ivey, M., Liu, J., Zhu, Y., & Cutillas, S. (2001). Magnetic-field-induced structural transitions in a ferrofluid emulsion. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 63(1 Pt 1), 011403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.011403>
- Jameel, B., Paulovičová, K., Tóthová, J., Rajňák, M., Molčan, M., Bielas, R., & Józefczak, A. (2023). Magnetorheological characterization of oil-in-oil magnetic Pickering emulsions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 588, 171433. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171433>
- Johansen, E. M. (1924). The Interfacial Tension between Petroleum Products and Water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 16(2), 132-135. <https://doi.org/10.1021/ie50170a009>
- Jovanović, S., Spreitzer, M., Tramšek, M., Trontelj, Z., & Suvorov, D. (2014). Effect of Oleic Acid Concentration on the Physicochemical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(25), 13844-13856. <https://doi.org/10.1021/jp500578f>
- Kamiyama, S., Koike, K., & Oyama, T. (1983). Pipe flow resistance of magnetic fluids in a nonuniform transverse magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 39(1), 23-26. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90389-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90389-X)
- Katepalli, H., & Bose, A. (2014). Response of Surfactant Stabilized Oil-in-Water Emulsions to the Addition of Particles in an Aqueous Suspension. *Langmuir*, 30(43), 12736-12742. <https://doi.org/10.1021/la502291q>
- Katepalli, H., John, V., Tripathi, A., & Bose, A. (2016). Microstructure and Rheology of Particle Stabilized Emulsions: Effects of Particle Shape and Inter-particle Interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 485. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.015>
- Kharat, P. B., Somvanshi, S. B., Kounsalye, J. S., Deshmukh, S. S., Khirade, P. P., & Jadhav, K. M. (2018). Temperature dependent viscosity of cobalt ferrite / ethylene glycol ferrofluids. *AIP Conference Proceedings*, 1942(1). <https://doi.org/10.1063/1.5028675>
- Khelfallah, M., Carvallo, C., Dupuis, V., Neveu, S., Taverna, D., Guyodo, Y.,...Juhin, A. (2024). Structural and Magnetic Properties of Ferrofluids Composed of Self-Assembled Cobalt Ferrite Nanoflowers: A Multiscale Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 128(31), 13162-13176. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c00790>
- Kikuchi, T., Kasuya, R., Endo, S., Nakamura, A., Takai, T., Metzler-Nolte, N.,...Balachandran, J. (2011). Preparation of magnetite aqueous dispersion for magnetic fluid hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(10), 1216-1222. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.009>
- Kim, H. S., & Mason, T. G. (2017). Advances and challenges in the rheology of concentrated emulsions and nanoemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 247, 397-412. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.002>
- Klokkenburg, M., Hilhorst, J., & Erné, B. H. (2007). Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine. *Vibrational Spectroscopy*, 43(1), 243-248. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.09.008>
- Kole, M., & Khandekar, S. (2021). Engineering applications of ferrofluids: A review. 537, 168222. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168222>
- Kolesnikov, Y., & Thess, A. (2011). Lorentz Force Flowmeter for Liquid Aluminum: Laboratory Experiments and Plant Tests. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42, 441-450. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9477-6>

- Kormann, C., Laun, H. M., & Richter, H. J. (1996). MR FLUIDS WITH NANO-SIZED MAGNETIC PARTICLES. *International Journal of Modern Physics B*, 10(23n24), 3167-3172. <https://doi.org/10.1142/S0217979296001604>
- Krekhov, A., Shliomis, M., & Kamiyama, S. (2005). Ferrofluid pipe flow in an oscillating magnetic field. *Physics of Fluids*, 17. <https://doi.org/10.1063/1.1863320>
- Kumamaru, H., Okamoto, S., Arimoto, K., Itoh, K., & Shimogonya, Y. (2010). Experimental Study on Micropump using Reciprocating Motion of Magnetic Ball Covered with Magnetic Fluid. *Physics Procedia*, 9, 238-242. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.11.053>
- Kumar, J. S., Paul, P. S., Raghunathan, G., & Alex, D. G. (2019). A review of challenges and solutions in the preparation and use of magnetorheological fluids. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 14(1), 13-13. <https://doi.org/10.1186/s40712-019-0109-2>
- Kumar, M., Kumar, A., Bharti, R. K., Yadav, H. N. S., & Das, M. (2022). A review on rheological properties of magnetorheological fluid for engineering components polishing. *Materials Today: Proceedings*, 56, A6-A12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.611>
- Kumar, Y., & Shirage, P. (2017). Highest coercivity and considerable saturation magnetization of CoFe₂O₄ nanoparticles with tunable band gap prepared by thermal decomposition approach. *Journal of Materials Science*, 52. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0719-5>
- Kurtoğlu, E., Bilgin, A., Şeşen, M., Mısırlıoğlu, B., Yıldız, M., Acar, H. F. Y., & Koşar, A. (2012). Ferrofluid actuation with varying magnetic fields for micropumping applications. *Microfluidics and Nanofluidics*, 13(4), 683-694. <https://doi.org/10.1007/s10404-012-1008-5>
- Lan, Q., Yang, F., Zhang, S., Liu, S., Xu, J., & Sun, D. (2007). Synergistic effect of silica nanoparticle and cetyltrimethyl ammonium bromide on the stabilization of O/W emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1), 126-135. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.02.010>
- Larachi, F. ç., & Desvigne, D. (2006). Magnetoviscous control of wall channeling in packed beds using magnetic nanoparticles—Volume-average ferrohydrodynamic model and numerical simulations. *Chemical Engineering Science*, 61(5), 1627-1657. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.09.019>
- Lassenberger, A., Grünewald, T. A., van Oostrum, P. D. J., Rennhofer, H., Amenitsch, H., Zirbs, R.,...Reimhult, E. (2017). Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles by Thermal Decomposition: Elucidating Particle Formation by Second-Resolved in Situ Small-Angle X-ray Scattering. *Chemistry of Materials*, 29(10), 4511-4522. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01207>
- Lee, E., Kim, D., & Kim, K. (2022). Distinctive rheological properties of Pickering emulsions: from their origin to the applications. *Korea-Australia Rheology Journal*, 34(2), 91-103. <https://doi.org/10.1007/s13367-022-00018-x>
- Lee, M. N., Chan, H. K., & Mohraz, A. (2012). Characteristics of Pickering Emulsion Gels Formed by Droplet Bridging. *Langmuir*, 28(6), 3085-3091. <https://doi.org/10.1021/la203384f>
- Li, Q., Zhang, Y., Miao, Q., Chen, L., Yuan, Z., & Liu, G. (2020). Rheological properties of oil–water Pickering emulsion stabilized by Fe₃O₄ solid nanoparticles. *18(1)*, 1188-1200. <https://doi.org/doi:10.1515/phys-2020-0223> (Open Physics)

- Li, Y., Han, P., Li, D., Chen, S., & Wang, Y. (2023). Typical dampers and energy harvesters based on characteristics of ferrofluids. *Friction*, *11*(2), 165-186. <https://doi.org/10.1007/s40544-022-0616-7>
- Li, Z., Zheng, S., Zhao, C., Liu, M., Zhang, Z., Xu, W.,...Shah, B. R. (2020). Stability, microstructural and rheological properties of Pickering emulsion stabilized by xanthan gum/lysozyme nanoparticles coupled with xanthan gum. *International Journal of Biological Macromolecules*, *165*, 2387-2394. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.100>
- Liu, J., Lawrence, E. M., Wu, A., Ivey, M. L., Flores, G. A., Javier, K.,...Richard, J. (1995). Field-Induced Structures in Ferrofluid Emulsions. *Physical Review Letters*, *74*(14), 2828-2831. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.74.2828>
- López-López, M. T., Gómez-Ramírez, A., Rodríguez-Arco, L., Durán, J. D. G., Iskakova, L., & Zubarev, A. (2012). Colloids on the Frontier of Ferrofluids. Rheological Properties. *Langmuir*, *28*(15), 6232-6245. <https://doi.org/10.1021/la204112w>
- López-Ortega, A., Lottini, E., Fernández, C. d. J., & Sangregorio, C. (2015). Exploring the Magnetic Properties of Cobalt-Ferrite Nanoparticles for the Development of a Rare-Earth-Free Permanent Magnet. *Chemistry of Materials*, *27*(11), 4048-4056. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01034>
- López, E. (2004). Influencia de la formulación sobre la estabilidad de emulsiones. *Trabajo de grado, Universidad de los Andes, Mérida*.
- López, M. d. J. M. (2018). Elaboración de emulsiones con partículas magnéticas y uso potencial en la industria minera.
- Low, L. E., Siva, S. P., Ho, Y. K., Chan, E. S., & Tey, B. T. (2020). Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion. *Advances in Colloid and Interface Science*, *277*, 102117-102117. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102117>
- Lu, L. T., Dung, N. T., Tung, L. D., Thanh, C. T., Quy, O. K., Chuc, N. V.,...Thanh, N. T. K. (2015). Synthesis of magnetic cobalt ferrite nanoparticles with controlled morphology, monodispersity and composition: the influence of solvent, surfactant, reductant and synthetic conditions [10.1039/C5NR04266F]. *Nanoscale*, *7*(46), 19596-19610. <https://doi.org/10.1039/C5NR04266F>
- Lu, Y., & Miller, J. D. (2002). Carboxyl Stretching Vibrations of Spontaneously Adsorbed and LB-Transferred Calcium Carboxylates as Determined by FTIR Internal Reflection Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, *256*(1), 41-52. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8112>
- Ma, Z., Mohapatra, J., Wei, K., Liu, J. P., & Sun, S. (2023). Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Anisotropy, and Applications. *Chemical Reviews*, *123*(7), 3904-3943. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00860>
- Maa, Y.-F., & Hsu, C. (1996). Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization. *Journal of Controlled Release*, *38*(2), 219-228. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(95\)00123-9](https://doi.org/10.1016/0168-3659(95)00123-9)
- Maity, D., Choo, S.-G., Yi, J., Ding, J., & Xue, J. M. (2009). Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *321*(9), 1256-1259. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.013>

- Mao, L., Elborai, S., He, X., Zahn, M., & Koser, H. (2011). Direct observation of closed-loop ferrohydrodynamic pumping under traveling magnetic fields. *84*(10), 104431-104431. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.104431>
- Mao, L., & Koser, H. (2005). Ferrohydrodynamic pumping in spatially traveling sinusoidally time-varying magnetic fields. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *289*, 199-202. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.058>
- Martsenyuk, M., Raikher, Y. L., & Shliomis, M. J. S. P.-J. (1974). On the kinetics of magnetization of suspension of ferromagnetic particles. *38*(2), 413-416.
- McClements, D. (2007). Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. *Critical reviews in food science and nutrition*, *47*, 611-649. <https://doi.org/10.1080/10408390701289292>
- McClements, D. J. (2007). Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *47*(7), 611-649. <https://doi.org/10.1080/10408390701289292>
- McTague, J. P. (1969). Magnetoviscosity of Magnetic Colloids. *The Journal of Chemical Physics*, *51*(1), 133-136. <https://doi.org/10.1063/1.1671697> %J The Journal of Chemical Physics
- Menger, H. D. E. (2019). *The Effect of Particle Shape and Size on the Stability of Pickering Emulsions*
- Merchant, R. R., Maldonado-Camargo, L., & Rinaldi, C. (2017). In situ measurements of dispersed and continuous phase viscosities of emulsions using nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, *486*, 241-248. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.063>
- Mezger, T. G., Sprinz, C., & Green, A. (2014). *Applied rheology : with Joe Flow on rheology road* (5th edition ed.). Anton Paar.
- Mourdikoudis, S., Menelaou, M., Fiuza-Maneiro, N., Zheng, G., Wei, S., Pérez-Juste, J.,...Sofer, Z. (2022). Oleic acid/oleylamine ligand pair: a versatile combination in the synthesis of colloidal nanoparticles [10.1039/D2NH00111J]. *Nanoscale Horizons*, *7*(9), 941-1015. <https://doi.org/10.1039/D2NH00111J>
- Obaidullah, M., Bahadur, N. M., Furusawa, T., Sato, M., Sakuma, H., & Suzuki, N. (2019). Microwave assisted rapid synthesis of Fe₂O₃@SiO₂ core-shell nanocomposite for the persistence of magnetic property at high temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *572*, 138-146. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.062>
- Odenbach, S., & Thurm, S. (2002). Magnetoviscous effects in ferrofluids. In *Ferrofluids* (pp. 185-201). Springer.
- Oehlsen, O., Cervantes-Ramírez, S. I., Cervantes-Avilés, P., & Medina-Velo, I. A. (2022). Approaches on Ferrofluid Synthesis and Applications: Current Status and Future Perspectives. *ACS Omega*, *7*(4), 3134-3150. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05631>
- Olabi, A. G., & Grunwald, A. (2007). Design and application of magneto-rheological fluid. *Materials & Design*, *28*(10), 2658-2664. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.10.009>
- Omer, A., & Pal, R. (2013). Effects of Surfactant and Water Concentrations on Pipeline Flow of Emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *52*(26), 9099-9105. <https://doi.org/10.1021/ie3036492>
- Ostadfar, A. (2016). Chapter 1 - Fluid Mechanics and Biofluids Principles. In A. Ostadfar (Ed.), *Biofluid Mechanics* (pp. 1-60). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802408-9.00001-6>

- Pal, R. (1993). Pipeline flow of unstable and surfactant-stabilized emulsions. *39*(11), 1754-1764. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690391103>
- Pal, R. (2000). Shear Viscosity Behavior of Emulsions of Two Immiscible Liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, *225*(2), 359-366. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6776>
- Pal, R. (2018). A Simple Model for the Viscosity of Pickering Emulsions. *Fluids*, *3*(1).
- Pal, R., & Rhodes, E. (1989). Emulsion flow in pipelines. *International Journal of Multiphase Flow*, *15*(6), 1011-1017. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0301-9322\(89\)90028-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0301-9322(89)90028-1)
- Pal, R. J. A. J. (1996). Effect of droplet size on the rheology of emulsions. *42*, 3181-3190.
- Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J.-G., Noh, H.-J., Kim, J.-Y.,...Hyeon, T. (2004). Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials*, *3*(12), 891-895. <https://doi.org/10.1038/nmat1251>
- Park, J. H., Chin, B. D., & Park, O. O. (2001). Rheological Properties and Stabilization of Magnetorheological Fluids in a Water-in-Oil Emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, *240*(1), 349-354. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7622>
- Park, J. H., Kwon, M., & Park, O. (2001). Rheological Properties and Stability of Magnetorheological Fluids using Viscoelastic Medium and Nanoadditives. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *18*, 580-585. <https://doi.org/10.1007/BF02706371>
- Perez De Berti, I. O., Cagnoli, M. V., Pecchi, G., Alessandrini, J. L., Stewart, S. J., Bengoa, J. F., & Marchetti, S. G. (2013). Alternative low-cost approach to the synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles by thermal decomposition of organic precursors. *Nanotechnology*, *24*(17), 175601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/17/175601>
- Petcharoen, K., & Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: B*, *177*(5), 421-427. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.003>
- Pichot, R. (2012). Stability and characterisation of emulsions in the presence of colloidal particles and surfactants.
- Pichot, R., Spyropoulos, F., & Norton, I. T. (2009). Mixed-emulsifier stabilised emulsions: Investigation of the effect of monoolein and hydrophilic silica particle mixtures on the stability against coalescence. *Journal of Colloid and Interface Science*, *329*(2), 284-291. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.083>
- Pichot, R., Spyropoulos, F., & Norton, I. T. (2010). O/W emulsions stabilised by both low molecular weight surfactants and colloidal particles: The effect of surfactant type and concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, *352*(1), 128-135. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.021>
- Pichot, R., Spyropoulos, F., & Norton, I. T. (2012). Competitive adsorption of surfactants and hydrophilic silica particles at the oil-water interface: Interfacial tension and contact angle studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, *377*(1), 396-405. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.065>
- Promislow, J. H. E., & Gast, A. P. (1996). Magnetorheological Fluid Structure in a Pulsed Magnetic Field. *Langmuir*, *12*(17), 4095-4102. <https://doi.org/10.1021/la960104g>
- Pul'kova, N. V., Tonevitskaya, S. A., Gerasimov, V. M., Rudakovskaya, P. G., Mazhuga, A. G., & Sakharov, D. A. (2015). Synthesis and optimization of methods for the production of magnetite nanoparticles with different sizes and morphology for biological application. *Nanotechnologies in Russia*, *10*(7), 570-575. <https://doi.org/10.1134/S1995078015040175>

- Qiao, X., Zhou, J., Binks, B. P., Gong, X., & Sun, K. (2012). Magnetorheological behavior of Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe₃O₄ nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 412, 20-28. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.06.026>
- Radhika, B., Sahoo, R., & Srinath, S. (2015). Size dependence of magnetorheological properties of cobalt ferrite ferrofluid. *AIP Conference Proceedings*, 1665(1). <https://doi.org/10.1063/1.4917808>
- Ragupathi, E., Prakash, D., Muthamilselvan, M., & Al-Mdallal, Q. M. (2024). A case study on heat transport of electrically conducting water based-CoFe₂O₄ ferrofluid flow over the disc with various nanoparticle shapes and highly oscillating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 589, 171624. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171624>
- Rai, S., Rai, A., & Kesharbai Lahoti Mahavidyalaya, S. (2017). Nanotechnology- The secret of fifth industrial revolution and the future of next generation. *JURNAL NASIONAL*, 7(2), 61-66. <https://doi.org/10.13057/nusbiosci/n070201>
- Ramos, A. P. (2017). 4 - Dynamic Light Scattering Applied to Nanoparticle Characterization. In A. L. Da Róz, M. Ferreira, F. de Lima Leite, & O. N. Oliveira (Eds.), *Nanocharacterization Techniques* (pp. 99-110). William Andrew Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7.00004-7>
- Randhawa, B. S., Gupta, M., & Kaur, M. (2009). Preparation of cobalt ferrite from the thermolysis of cobalt tris(malonato)ferrate(III)trihydrate precursor. *Ceramics International*, 35(8), 3521-3524. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.05.014>
- Rankin, P. J., Horvath, A. T., & Klingenberg, D. J. (1999). Magnetorheology in viscoplastic media. *Rheologica Acta*, 38(5), 471-477. <https://doi.org/10.1007/s003970050198>
- Ravera, F., Santini, E., Loglio, G., Ferrari, M., & Liggieri, L. (2006). Effect of Nanoparticles on the Interfacial Properties of Liquid/Liquid and Liquid/Air Surface Layers. <https://doi.org/10.1021/jp0636468>
- Rinaldi, C., Gutman, F., He, X., Rosenthal, A. D., & Zahn, M. (2005). Torque measurements on ferrofluid cylinders in rotating magnetic fields. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289, 307-310. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.087>
- Robins, M. M. (2000). Emulsions — creaming phenomena. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5(5), 265-272. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(00\)00065-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00065-0)
- Rosa, A. P., Gontijo, R. G., & Cunha, F. R. (2016). Laminar pipe flow with drag reduction induced by a magnetic field gradient. *Applied Mathematical Modelling*, 40(5), 3907-3918. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apm.2015.10.050>
- Rosensweig, R. E. (1987). Magnetic Fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 19(1), 437-461. <https://doi.org/10.1146/annurev.fl.19.010187.002253>
- Rosensweig, R. E. (1996). “Negative Viscosity” in a Magnetic Fluid. *Science*, 271(5249), 614-615. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.271.5249.614>
- Saari, H., Heravifar, K., Rayner, M., & Sjöö, M. (2015). Preparation and Characterization of Starch Particles for Use in Pickering Emulsions. *Cereal Chemistry Journal*, 93. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-05-15-0107-R>
- Saavedra Niño, D. S., & Gelvis Rodríguez, R. A. (2023). Evaluación experimental del flujo de un ferrofluido bajo un campo magnético creciente en la dirección axial.

- Saien, J., & Fadaei, V. (2018). The study of interfacial tension of kerosene-water under influence of CTAB surfactant and different size silica nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 255, 439-446. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.120>
- Salager, J.-L. (2000). Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them. In (pp. 73-125). <https://doi.org/10.1201/b14005-4>
- Salager, J.-L. (2007). *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte A Introducción y Conceptos de Formulación Físicoquímica CUADERNO FIRP S747-A CUADERNO FIRP S747-A en español* (2326/03/1997).
- Saranya, S., & Al-Mdallal, Q. M. (2020). Non-Newtonian ferrofluid flow over an unsteady contracting cylinder under the influence of aligned magnetic field. *Case Studies in Thermal Engineering*, 21, 100679. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100679>
- Scherer, C., & Figueiredo Neto, A. M. (2005). Ferrofluids: properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*, 35.
- Schramm, L. L. (2014). *Emulsions, Foams, Suspensions, and Aerosols : Microscience and Applications*. John Wiley & Sons, Incorporated. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliouis-ebooks/detail.action?docID=1753386>
- Schumacher, K. R., Sellien, I., Knoke, G. S., Cader, T., & Finlayson, B. A. (2003). Experiment and simulation of laminar and turbulent ferrofluid pipe flow in an oscillating magnetic field. *Physical Review E*, 67(2), 026308. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.026308>
- Seo, Y. P., Han, S., Choi, J., Takahara, A., Choi, H. J., & Seo, Y. (2018). Searching for a Stable High-Performance Magnetorheological Suspension. *Advanced Materials*, 30(42), 1704769. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201704769>
- Seyhan, M., William, K., Ecem, Y. U., Katherine, R., Deniz, R., Nihat, B.,...and Ozisik, R. (2017). Interfacial surfactant competition and its impact on poly(ethylene oxide)/Au and poly(ethylene oxide)/Ag nanocomposite properties. *Nanotechnology, Science and Applications*, 10(null), 69-77. <https://doi.org/10.2147/NSA.S129468>
- Shah, K., Upadhyay, R. V., & Aswal, V. K. (2012). Influence of large size magnetic particles on the magneto-viscous properties of ferrofluid. *Smart Materials and Structures*, 21(7), 075005. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/21/7/075005>
- Sharifi Dehsari, H., & Asadi, K. J. T. J. o. P. C. C. (2018). Impact of Stoichiometry and Size on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles.
- Sharifi, I., Shokrollahi, H., Doroodmand, M. M., & Safi, R. (2012). Magnetic and structural studies on CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(10), 1854-1861. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.01.015>
- Shliomis, M. (1972). Effective Viscosity Of Magnetic Suspensions. *Sov. Phys. JETP*, 34, 1291-1294.
- Shliomis, M., & Morozov, K. (1994). Negative viscosity of ferrofluid under alternating magnetic field. *Physics of Fluids - PHYS FLUIDS*, 6, 2855-2861. <https://doi.org/10.1063/1.868108>
- Sidpara, A., Das, M., & Jain, V. K. (2009). Rheological Characterization of Magnetorheological Finishing Fluid. *Materials and Manufacturing Processes*, 24(12), 1467-1478. <https://doi.org/10.1080/10426910903367410>
- Sigma-Aldrich. *TERGITOL solution Type NP-40*. Retrieved April 4, 2025 from https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/product/sigma/np40s?srsId=AfmBOoqMpyHpB6fn-KOSi7G0_aj9R1kK9rrioON3TDFP-7RQKEq44Co0

- Singapati, A. Y., & Ravikumar, C. (2023). Mechanism of Nanoparticle Formation in the Liquid-Phase Thermal Decomposition Method. *Langmuir*, 39(27), 9325-9342. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00676>
- Sjöblom, J. (2006). *Emulsions and emulsion stability* (Vol. 45). Taylor & Francis New York, NY, USA.
- Slimani, Y., Guner, S., Almessiere, M. A., Hannachi, E., Manikandan, A., & Baykal, A. (2022). Magnetic Characterization of Nanomaterials. In A. Thakur, P. Thakur, & S. M. P. Khurana (Eds.), *Synthesis and Applications of Nanoparticles* (pp. 177-238). Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-16-6819-7_9
- Sobhaninia, M., Ali, N., Mohammad, S., & Golkar, A. (2017). Oil-in-water emulsions stabilized by whey protein aggregates: Effect of aggregate size, pH of aggregation and emulsion pH. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(9), 1366-1373. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1224719>
- Spaggiari, A. (2012). Properties and applications of magnetorheological fluids. *Frattura ed Integrità Strutturale*, 23, 57-61. <https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.23.06>
- Šuljagić, M., Vulić, P., Jeremić Jera, D., Pavlovic, V., Filipović, S., Kilanski, L.,...Andjelkovic, L. (2020). *The influence of the starch coating on magnetic properties of nanosized cobalt ferrites obtained by different synthetic methods*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-27272/v1>
- Sun, S., Zeng, H., Robinson, D. B., Raoux, S., Rice, P. M., Wang, S. X., & Li, G. (2004). Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1), 273-279. <https://doi.org/10.1021/ja0380852>
- Tadros, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108-109, 227-258. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2003.10.025>
- Tadros, T. (2013). Emulsion Formation, Stability, and Rheology. In (pp. 1-75). <https://doi.org/10.1002/9783527647941.ch1>
- Tadros, T. F. (2016). *Emulsions : formation, stability, industrial applications*. De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110452242>
- Taneja, S., Punia, P., Thakur, P., & Thakur, A. (2022). Synthesis of Nanomaterials by Chemical Route. In A. Thakur, P. Thakur, & S. M. P. Khurana (Eds.), *Synthesis and Applications of Nanoparticles* (pp. 61-76). Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-16-6819-7_4
- Thakur, P., & Thakur, A. (2022). Nanomaterials, their Types and Properties. In A. Thakur, P. Thakur, & S. M. P. Khurana (Eds.), *Synthesis and Applications of Nanoparticles* (pp. 19-44). Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-16-6819-7_2
- Thandapani, P., Ramalinga Viswanathan, M., Denardin, J., & Varaprasad, K. (2018). The effect of capping agents on the structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9276-9>
- Thareja, P., & Velankar, S. (2007). Particle-induced bridging in immiscible polymer blends. *Rheologica Acta*, 46(3), 405-412. <https://doi.org/10.1007/s00397-006-0130-2>
- Thess, A., Votyakov, E., Knaepen, B., & Zikanov, O. (2007). Theory of the Lorentz force flowmeter. *New Journal of Physics*, 9(8), 299. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/9/8/299>
- Titus, D., James Jebaseelan Samuel, E., & Roopan, S. M. (2019). Chapter 12 - Nanoparticle characterization techniques. In A. K. Shukla & S. Irvani (Eds.), *Green Synthesis*,

- Characterization and Applications of Nanoparticles* (pp. 303-319). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5>
- Tomar, D., & Jeevanandam, P. (2020). Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles with different morphologies via thermal decomposition approach and studies on their magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 843, 155815. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155815>
- Torres-Díaz, I., Cortes, A., Cedeño-Mattei, Y., Perales-Perez, O., & Rinaldi, C. (2014). Flows and torques in Brownian ferrofluids subjected to rotating uniform magnetic fields in a cylindrical and annular geometry. *Physics of Fluids*, 26(1), 012004. <https://doi.org/10.1063/1.4863201>
- Torres-Díaz, I., & Rinaldi, C. (2014). Recent progress in ferrofluids research: novel applications of magnetically controllable and tunable fluids [10.1039/C4SM01308E]. *Soft Matter*, 10(43), 8584-8602. <https://doi.org/10.1039/C4SM01308E>
- van Ewijk, G. A., Vroege, G. J., & Philipse, A. P. (1999). Convenient preparation methods for magnetic colloids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 201(1), 31-33. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00080-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00080-3)
- Vecchione, R. P., Quagliariello, V. P., Giustetto, P., Calabria, D., Sathya, A. P., Marotta, R. P.,...Netti, P. A. P. (2017). Oil/water nano-emulsion loaded with cobalt ferrite oxide nanocubes for photo-acoustic and magnetic resonance dual imaging in cancer: in vitro and preclinical studies. *Nanomedicine*, 13(1), 275-286. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.08.022>
- Vékás, L. (2009). Ferrofluids and Magnetorheological Fluids. *Advances in Science and Technology*, 54, 127-136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.54.127>
- Velandia, S. F., Marchal, P., Lemaitre, C., Sadtler, V., & Roques-Carmes, T. (2021). Evaluation of the repartition of the particles in Pickering emulsions in relation with their rheological properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 589, 286-297. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.005>
- Viades-Trejo, J., & Gracia-Fadrique, J. (2007). Spinning drop method: From Young–Laplace to Vonnegut. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1), 549-552. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.033>
- Wang, Y., & Yang, H. (2009). Synthesis of iron oxide nanorods and nanocubes in an imidazolium ionic liquid. *Chemical Engineering Journal*, 147(1), 71-78. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.043>
- Wei, Y., Tong, Z., Dai, L., Ma, P., Zhang, M., Liu, J.,...Gao, Y. (2020). Novel colloidal particles and natural small molecular surfactants co-stabilized Pickering emulsions with hierarchical interfacial structure: Enhanced stability and controllable lipolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 563, 291-307. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.085>
- Whitby, C. P., & Bahuon, F. (2018). Droplet Fusion in Oil-in-Water Pickering Emulsions [Original Research]. 6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00213>
- Wierschem, A., & Dakhil, H. J. A. R. (2014). Measuring low viscosities and high shear rates with a rotational rheometer in a thin-gap parallel-disk configuration. 24(6), 26-31.
- Worthen, A. J., Foster, L. M., Dong, J., Bollinger, J. A., Peterman, A. H., Pastora, L. E.,...Johnston, K. P. (2014). Synergistic Formation and Stabilization of Oil-in-Water Emulsions by a Weakly Interacting Mixture of Zwitterionic Surfactant and Silica Nanoparticles. *Langmuir*, 30(4), 984-994. <https://doi.org/10.1021/la404132p>

- Wu, J., & Ma, G.-H. (2016). Recent Studies of Pickering Emulsions: Particles Make the Difference. *Small*, 12(34), 4633-4648. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.201600877>
- Wu, K. T., & Yao, Y. D. (1999). Dynamic structure study of Fe₃O₄ ferrofluid emulsion in magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 201(1), 186-190. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00063-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00063-3)
- Xie, J., Peng, S., Brower, N., Pourmand, N., Wang, S. X., & Sun, S. (2006). One-pot synthesis of monodisperse iron oxide nanoparticles for potential biomedical applications. 78(5), 1003-1014. <https://doi.org/doi:10.1351/pac200678051003>
- Yaghi, B. (2003). Rheology of oil-in-water emulsions containing fine particles. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 40(3), 103-110. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(03\)00106-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-4105(03)00106-2)
- Yang, W., Fang, B., Liu, B., & Yang, Z. (2022). Promotion of ferrofluid microchannel flows by gradient magnetic fields. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 300, 104730-104730. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2021.104730>
- Yépez Quechotl, L. D. (2016). Estructura dinámica de dispersiones magnéticas confinadas. *Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*.
- Yuliantika, D., Taufiq, A., Hidayat, A., Sunaryono, S., Hidayat, N., & Soontaranon, S. (2019). Exploring Structural Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles from Natural Sand. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 515, 012047. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/515/1/012047>
- Zahn, M., & Greer, D. R. (1995). Ferrohydrodynamic pumping in spatially uniform sinusoidally time-varying magnetic fields. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149(1-2), 165-173. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00363-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00363-0)
- Zahn, M., & N. Wainman, P. (1993). Effects of fluid convection and particle spin on ferrohydrodynamic pumping in traveling wave magnetic fields. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 122(1), 323-328. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-8853\(93\)91102-D](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-8853(93)91102-D)
- Zakinyan, A., & Dikansky, Y. (2011). Drops deformation and magnetic permeability of a ferrofluid emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 380(1), 314-318. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.018>
- Zakinyan, A. R., & Zakinyan, A. A. (2020). Rotating field induced torque on ferrofluid emulsion with deformable dispersed phase microdrops. *Sensors and Actuators A: Physical*, 314, 112347. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112347>
- Zembyla, M., Lazidis, A., Murray, B. S., & Sarkar, A. (2022). Water-in-Oil Pickering Emulsions Stabilized by Synergistic Particle–Particle Interactions. 53, 39-39. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02026>
- Zeng, H., Rice, P. M., Wang, S. X., & Sun, S. (2004). Shape-controlled synthesis and shape-induced texture of MnFe₂O₄ nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 126(37), 11458-11459. <https://doi.org/10.1021/ja045911d>
- Zeuner, A., Richter, R., & Rehberg, I. (1998). Experiments on negative and positive magnetoviscosity in an alternating magnetic field. *Phys. Rev. E*, 58, 6287-6293. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.6287>
- Zhai, M., Zhou, K., Sun, Z., Xiong, Z., Du, Q., Zhang, Y.,...Hou, J. (2023). Rheological characterization and shear viscosity prediction of heavy oil-in-water emulsions. *Journal of*

- Molecular Liquids*, 381, 121782.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121782>
- Zhang, J., Ge, D., Wang, X., Wang, W., Cui, D., Yuan, G.,...Zhang, W. (2021). Influence of Surfactant and Weak-Alkali Concentrations on the Stability of O/W Emulsion in an Alkali-Surfactant-Polymer Compound System. *ACS Omega*, 6(7), 5001-5008.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06142>
- Zhang, Y., Zhu, H., Zhu, J., Yang, F., He, H., Qin, Z.,...Pan, G. (2021). Experimental and emulational study on the role of ion in coal adsorbing kerosene: Water-kerosene interface and catenoid characteristics. *Fuel*, 294, 120540.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120540>
- Zhou, J., Qiao, X., Binks, B. P., Sun, K., Bai, M., Li, Y., & Liu, Y. (2011). Magnetic Pickering Emulsions Stabilized by Fe₃O₄ Nanoparticles. *Langmuir*, 27(7), 3308-3316.
<https://doi.org/10.1021/la1036844>
- Zubarev, A. Y., Fleischer, J., & Odenbach, S. (2005). Towards a theory of dynamical properties of polydisperse magnetic fluids: Effect of chain-like aggregates. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 358(2), 475-491.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physa.2005.02.093>
- Zubarev, A. Y., & Iskakova, L. Y. (2006). Rheological properties of ferrofluids with microstructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(38), S2771.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/38/S16>

Apéndices

Apéndice A. Material complementario del Capítulo 1

Tabla A1. *Parámetros estimados del modelo de ajuste (Ec.1) para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio $E_{3000-Y H}$.*

<i>Parámetro</i>	$E_{3000-3.5 H}$	$E_{3000-2.5 H}$	$E_{3000-1.5 H}$	$E_{3000-1 H}$
$\eta_0 [Pa \cdot s]$	2.969	2.664	1.782	1.194
$\eta_\infty [Pa \cdot s]$	0.01891	0.01468	0.01378	0.01332
$\lambda [s]$	99.88	99.86	99.94	99.89
a	10.65	26.26	6.949	8.966
n	0.00324	0.00289	0.002042	0.003222
R^2	0.9898	0.9989	0.9939	0.9973
R_{Adj}^2	0.9883	0.9988	0.9930	0.9969

Tabla A2. *Parámetros estimados del modelo de ajuste (Ec.1) para emulsiones estabilizadas con Tergitol $E_{3000-Y T}$.*

<i>Parámetro</i>	$E_{3000-3.5 T}$	$E_{3000-2.5 T}$	$E_{3000-1.5 T}$	$E_{3000-1 T}$
$\eta_0 [Pa \cdot s]$	4.049	2.278	2.771	1.132
$\eta_\infty [Pa \cdot s]$	0.01655	0.01228	0.005653	0.004542
$\lambda [s]$	99.84	86.64	291.3	162.8
a	7.637	0.7641	2.535	4.044
n	0.002791	0.01048	0.001909	0.00004487
R^2	0.9907	0.9997	0.9668	0.9088
R_{Adj}^2	0.9894	0.9997	0.9621	0.8958

Figura A1. Evolución temporal de las curvas de flujo para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio E_{X-YH} .

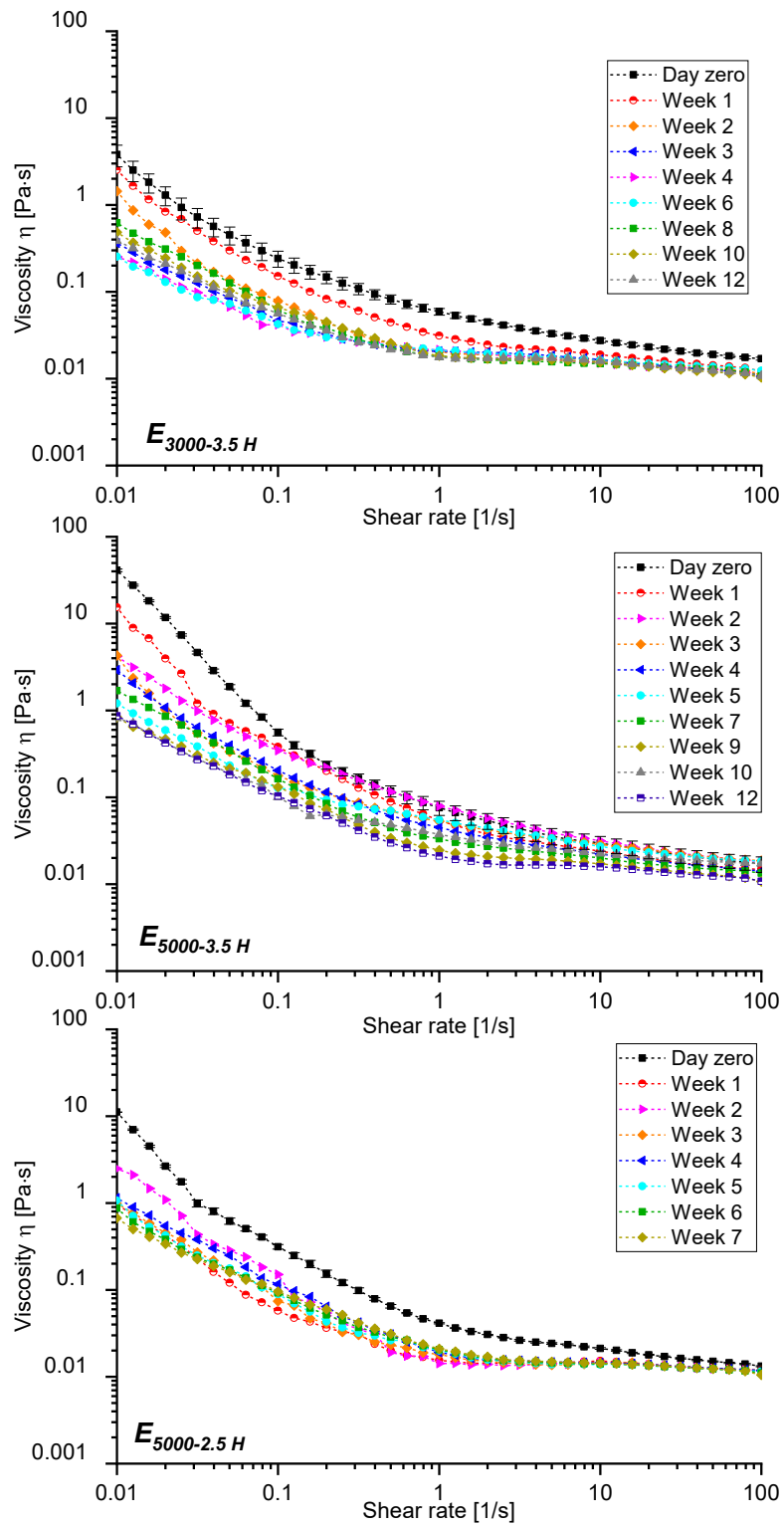


Figura A2. Evolución temporal de las curvas de flujo para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio $E_{X-Y T}$.

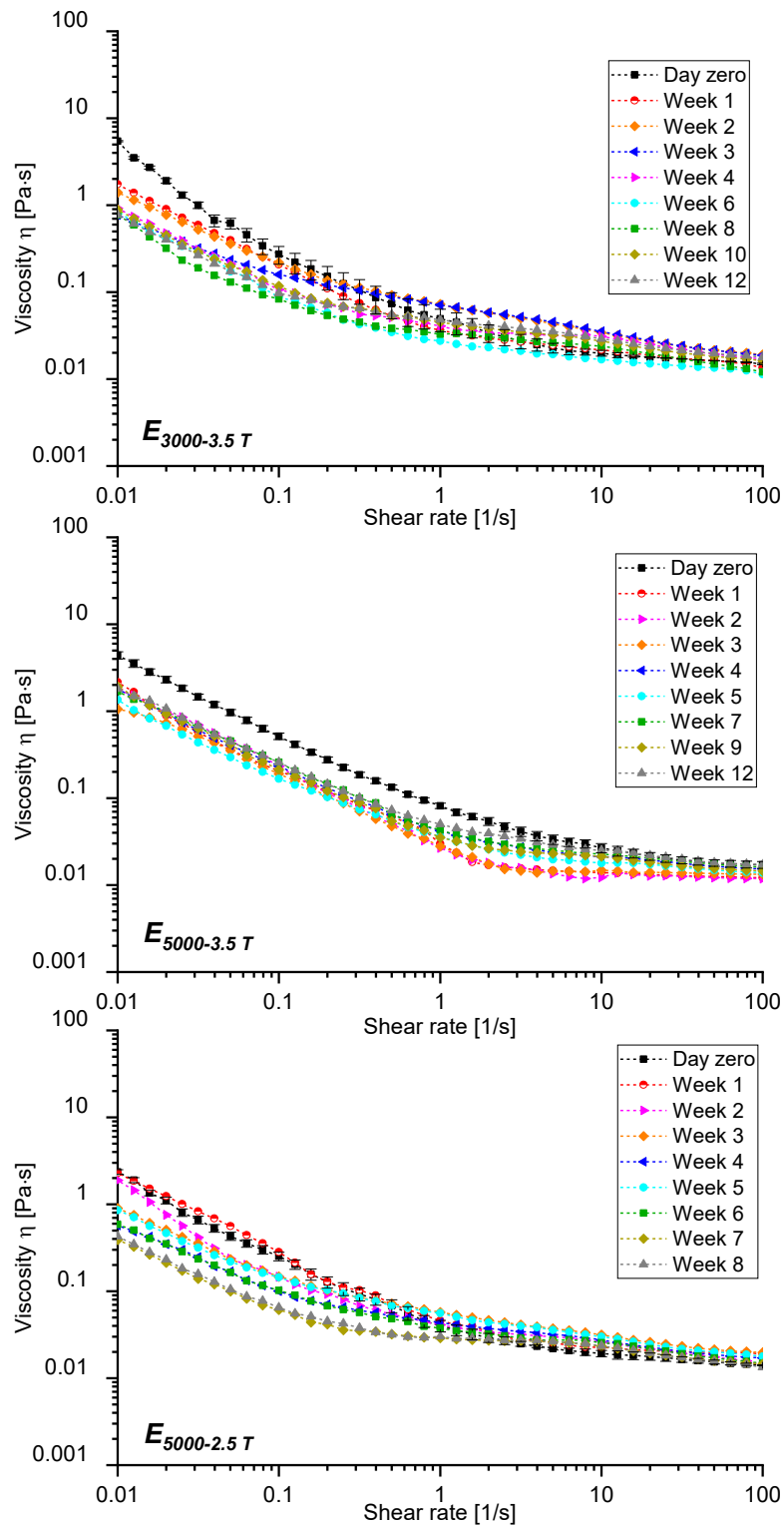


Figura A3. Evolución temporal de los barridos de amplitud para emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio $E_{X-\gamma T}$.

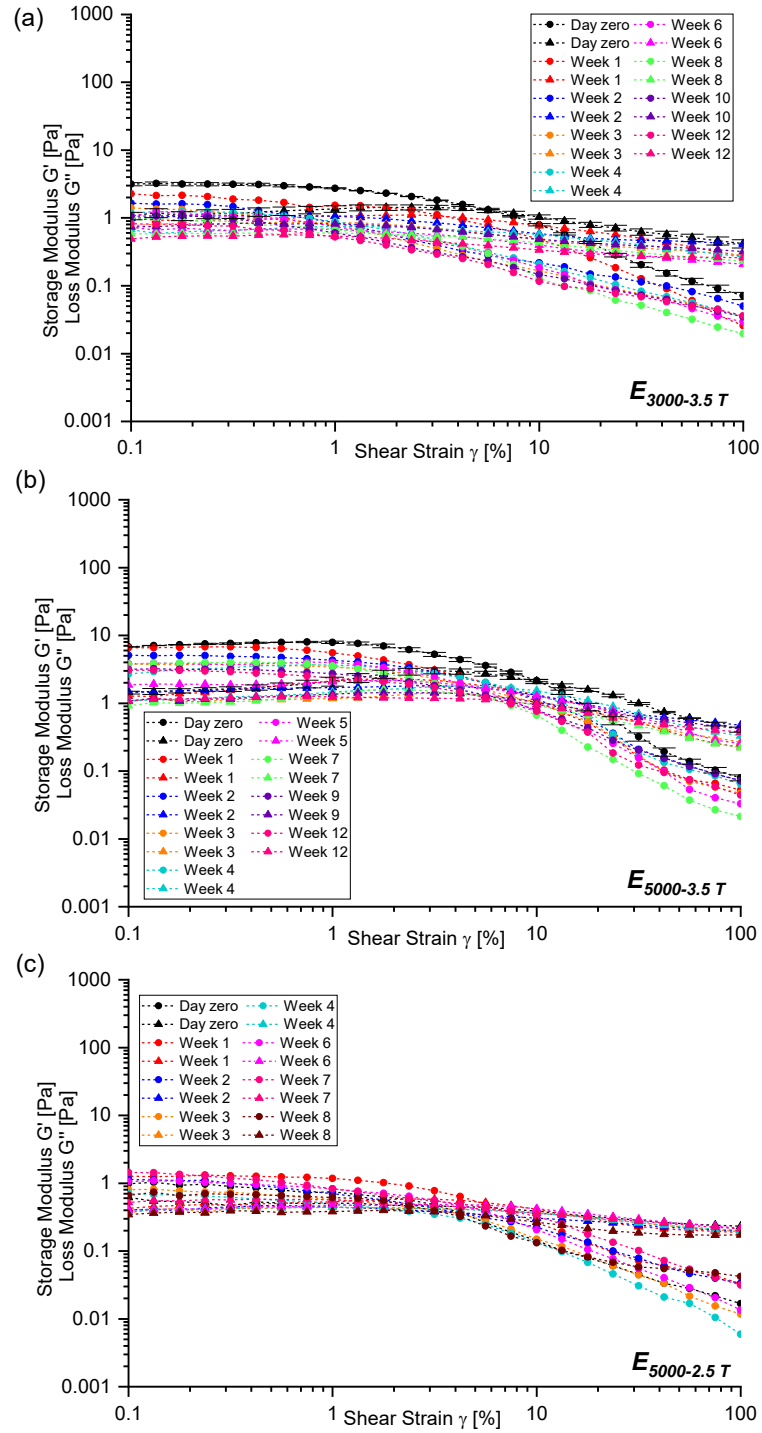


Figura A4. Comparación de curvas de flujo en presencia de diferentes densidades de campo magnético para las emulsiones estabilizadas con hexadecilpiridinio y Tergitol.

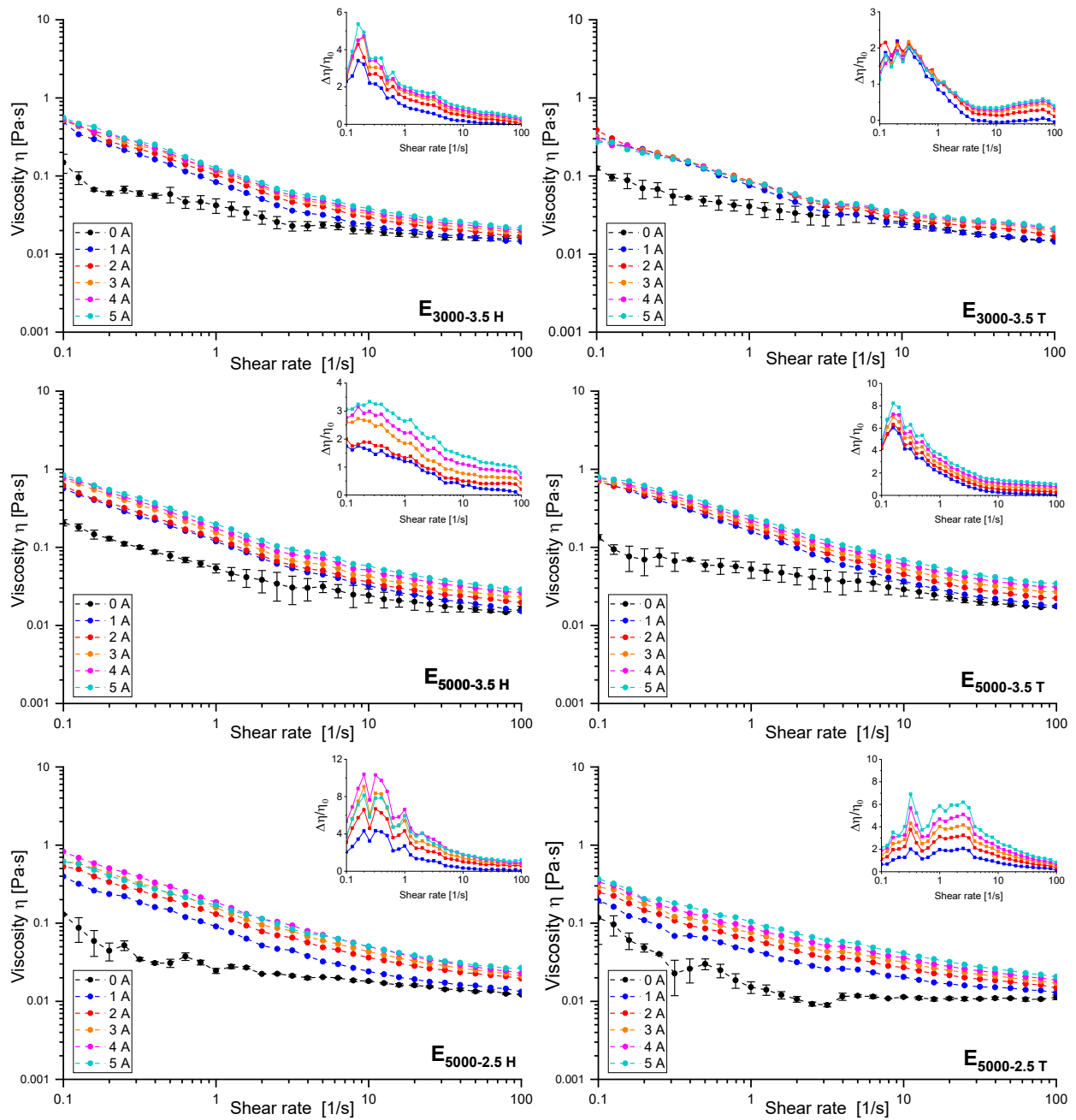


Figura A5. Evaluación del efecto magnetoviscoso a diferentes velocidades de cizallamiento $\dot{\gamma}$ (1, 10, 25 s^{-1}) para $E_{3000-3.5H}$.

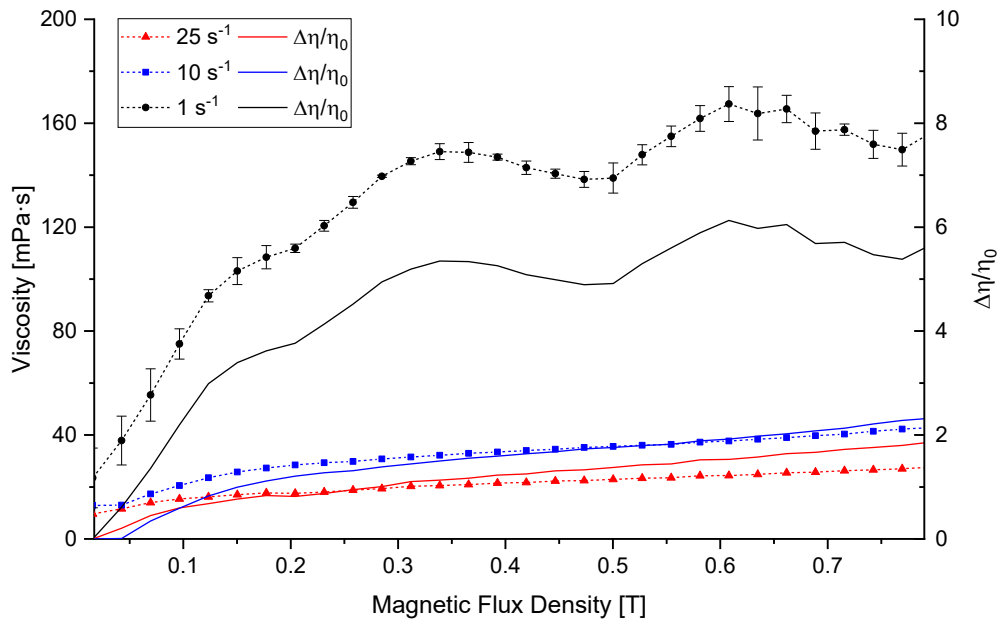


Figura A6. Evaluación del efecto magnetoviscoso a diferentes velocidades de cizallamiento $\dot{\gamma}$ (1, 10, 25 s^{-1}) para $E_{3000-2.5H}$.

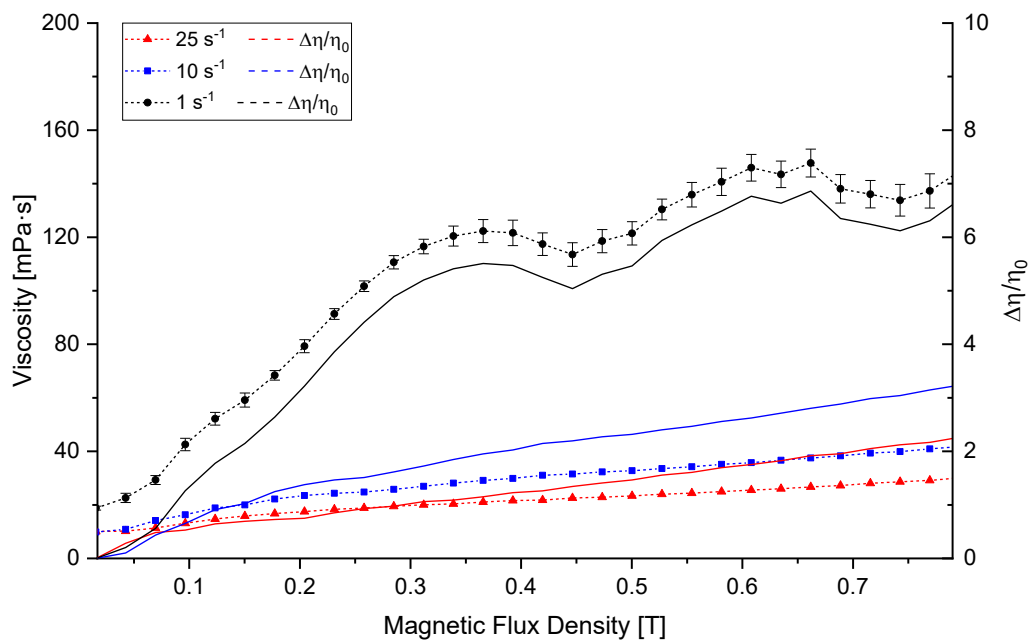


Figura A7. Evaluación del efecto magnetoviscoso a diferentes velocidades de cizallamiento $\dot{\gamma}$ (1, 10, 25 s^{-1}) para $E_{3000-3.5 T}$.

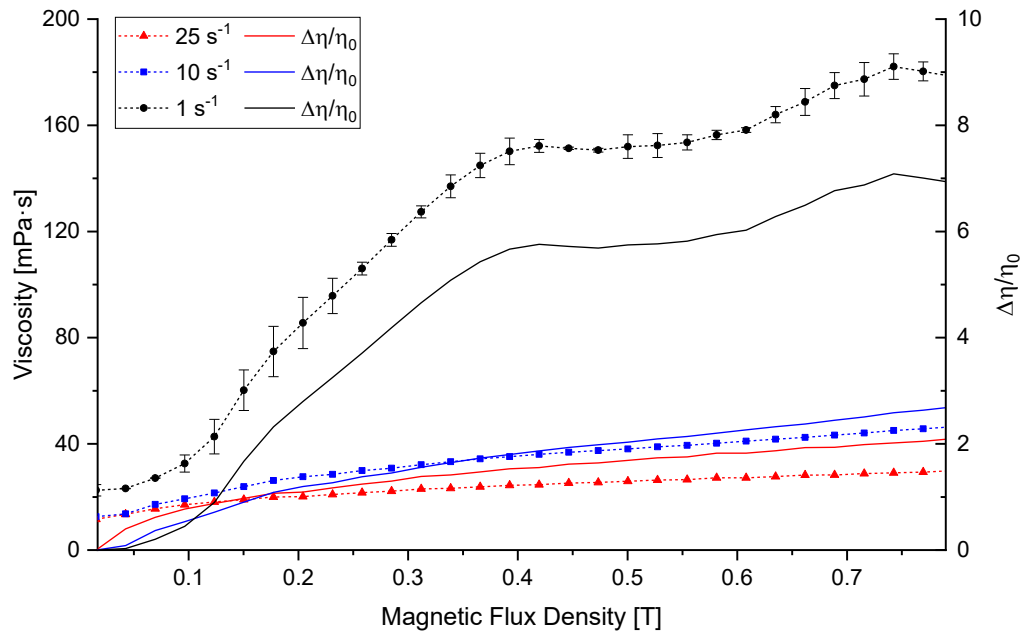


Figura A8. Evaluación del efecto magnetoviscoso a diferentes velocidades de cizallamiento $\dot{\gamma}$ (1, 10, 25 s^{-1}) para $E_{3000-2.5 T}$.

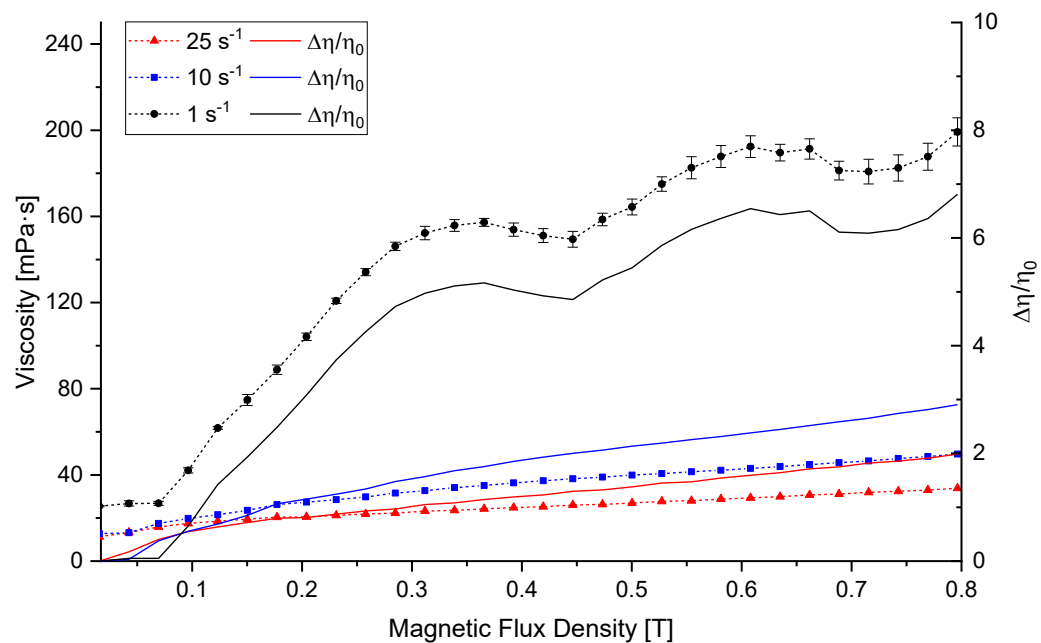
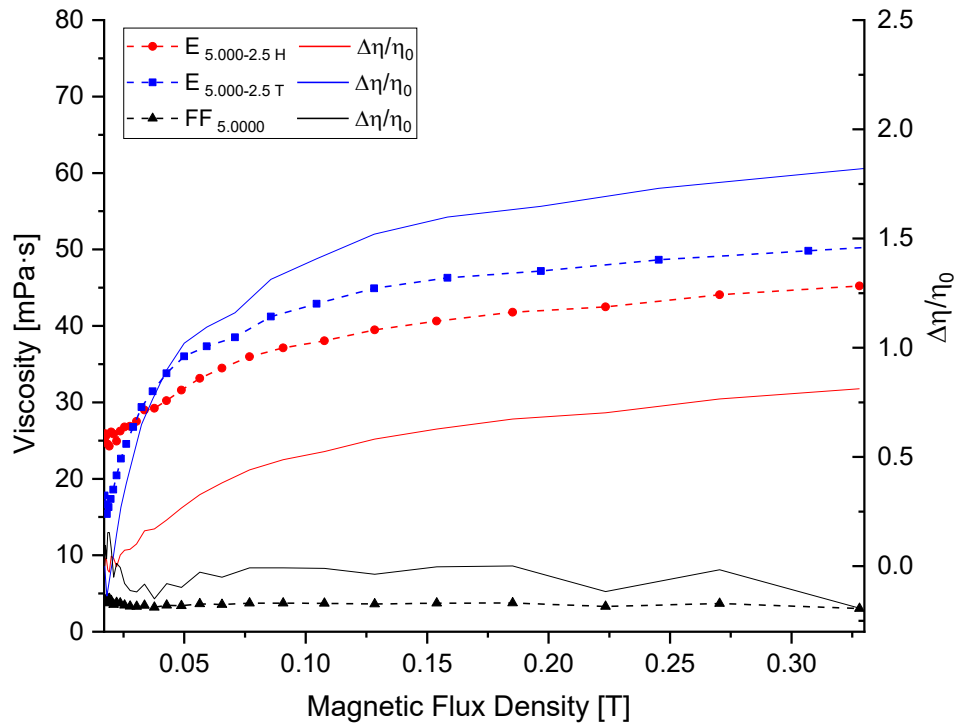




Figura A9. Comparación del efecto magnetoviscoso ($\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$) entre un ferrofluido con una concentración de 5000 ppm y emulsiones a la misma concentración, estabilizadas con hexadecilpiridinio y Tergitol ($E_{5000-2.5 \text{ H}}$; $E_{5000-2.5 \text{ T}}$).

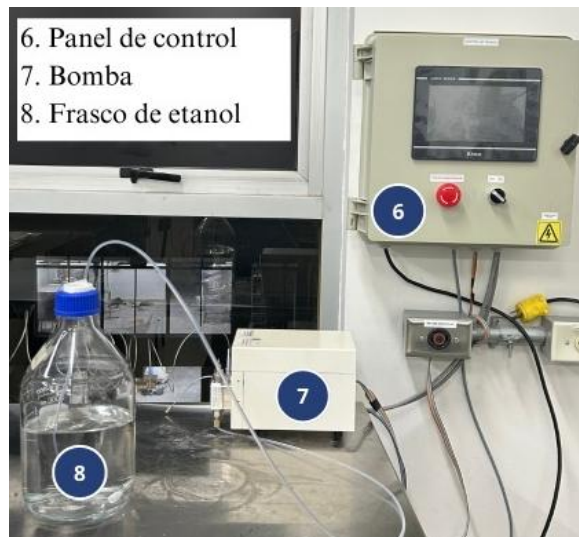


Apéndice B. Material complementario del Capítulo 2

GUÍA DE USO SISTEMA DE FLUJO <i>Laboratorio de Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte (FIRST)</i>		 
Autores	Fecha	
Luisa Fernanda Rodríguez Valentina Gómez Sanabria	18/04/2025	

La presente guía tiene como propósito describir de manera detallada el uso del sistema de flujo, diseñado para evaluar modificaciones en el flujo volumétrico de fluidos magnéticos en respuesta a variaciones graduales en la densidad de flujo magnético. Este manual busca facilitar el manejo adecuado del equipo y asegurar la correcta ejecución de las pruebas experimentales, promoviendo la obtención de datos reproducibles y técnicamente consistentes, fundamentales para el análisis y validación de resultados.

Procedimiento inicial y venteo del sistema:



Conecte tanto la bomba (7) como el controlador (6) a la corriente eléctrica. Una vez encendidos, aparecerá una alarma en el panel del controlador, la cual debe ser desactivada. Para ello, seleccione la opción “**Ver alarma**”, luego presione “**Reset alarma**” y regrese al panel principal.

Posteriormente, realice el proceso de venteo del sistema durante aproximadamente 15 minutos para eliminar impurezas y residuos del líquido de la prueba anterior. Esta acción previene el taponamiento del capilar.



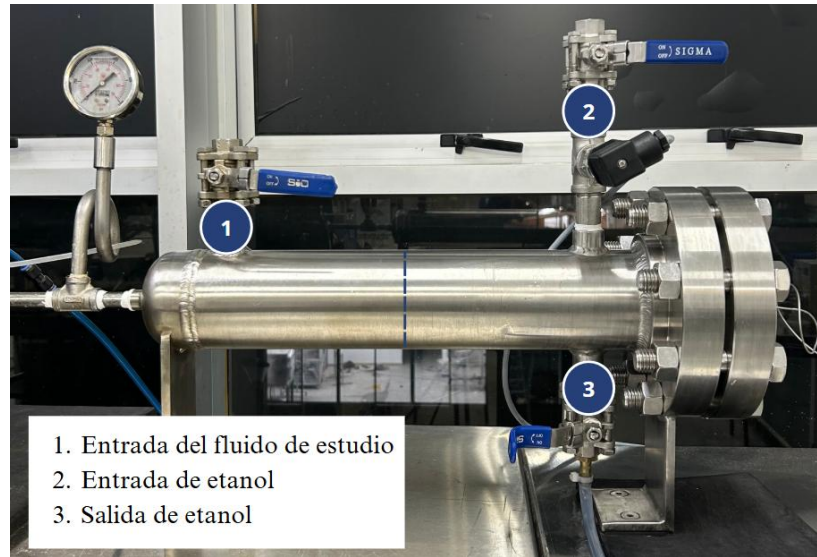
Para realizar el venteo, conecte las mangueras correspondientes a la válvula trasera (4) y a la válvula de conexión del capilar (5). Luego, coloque el acople en la cámara de carga del fluido de estudio (1) y conecte a este la manguera de aire. Abra la válvula automática (9) desde el panel de control y la válvula trasera manualmente, y a continuación, abra completamente la válvula de aire. Una vez transcurridos los 15 minutos, desconecte las mangueras y retire el acople de la cámara del fluido, junto con la manguera de aire.

Capilar:

Verifique que el capilar esté destapado y limpio antes de colocarlo en el sistema. Enrolle teflón hacia el lado contrario de la rosca que se encaja al sistema y solo hasta la mitad de la rosca del capilar. Asegúrese de colocar el suficiente para evitar fugas.

Carga de fluidos:

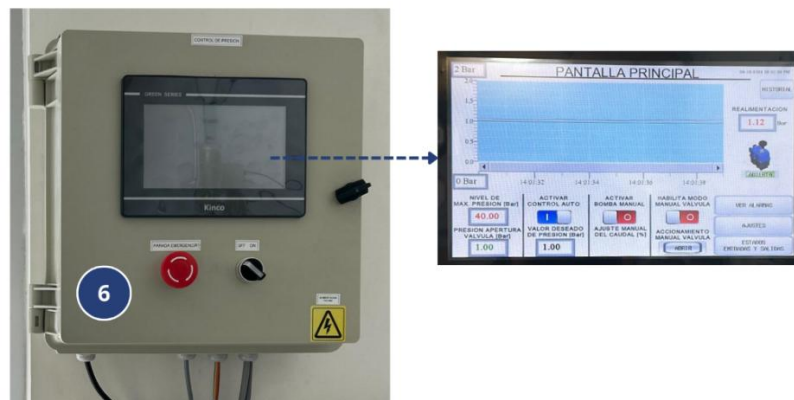
Llene el frasco de etanol conectado a la bomba (8) sobre el aforo. Luego, cargue el etanol en la cámara (2) hasta que rebose, cerrando y abriendo la válvula para eliminar burbujas y asegurar el llenado completo de la cámara. Una vez llena, cierre la válvula.



Llene el frasco de etanol conectado a la bomba (8) sobre el aforo. Luego, cargue el etanol en la cámara (2) hasta que rebose, cerrando y abriendo la válvula para eliminar burbujas y asegurar el llenado completo de la cámara. Una vez llena, cierre la válvula. Ahora, ingrese el fluido de estudio por la cámara (1), cerrando y abriendo la válvula para eliminar burbujas y asegurar el llenado completo de la cámara. Una vez llena, cierre la válvula.

En el panel de control, seleccione la apertura automática de la válvula hasta que salga la primera gota de fluido por el capilar. Si al hacer la primera apertura de la bomba el fluido no sale, se cierra la válvula y se vuelve a llenar, repitiendo el procedimiento hasta que se vea la primera gota. Después de verificar el nivel y que el fluido esté pasando por el capilar, cierre la válvula de la cámara (1).

Inicio de la prueba:



En el panel de control (6), ajuste la presión verificando que el valor de presión de apertura de válvula y el valor deseado de presión sean iguales. Una vez configurada la presión, abra la compuerta del panel y **conecte la memoria USB**.

Active el modo automático de la bomba en el panel de control. Tome nota de la hora del controlador para verificar posteriormente que el inicio de los datos de presión coincida con el inicio de la prueba, ya que están desfasados con la hora mundial.

Inicie la toma de datos de flujo una vez el sistema haya alcanzado la presión deseada y esta se mantenga constante (durante este periodo de estabilización, se estima que se llene aproximadamente una probeta y media). Para registrar los tiempos con precisión, se recomienda utilizar el cronómetro en línea disponible en el siguiente enlace: <https://reloj-alarma.es/cronometro/#>.

Mida el volumen de flujo de salida cada 5 ml en probetas de 25 ml cambiándolas manualmente de forma rápida una vez lleguen al tope. Cuando el pistón alcance su posición máxima en la cámara (1) y se observe un aumento de presión en el panel de control, el caudal de la bomba disminuirá hasta cero, lo que indica la finalización de la prueba. Una vez concluida la toma de datos, retire la memoria del panel de control.

Fin de la prueba:

Al finalizar la prueba, abra simultáneamente la válvula de salida de etanol (3) y la válvula de entrada (2) con el fin de despresurizar el sistema y facilitar la recuperación del etanol. A continuación, abra la válvula trasera (4) para drenar el fluido restante por acción de la gravedad. Asimismo, puede abrir la válvula de la cámara (1) e introducir una pipeta para extraer la mayor cantidad posible de fluido residual.

Retire el capilar para recuperar la muestra con un vaso de precipitado y coloque el acople con la manguera azul corta. Inmediatamente, realice la limpieza del capilar empleando tolueno y una jeringa, con el fin de evitar su obstrucción. Posteriormente, ventee el capilar utilizando la pistola de aire comprimido. Si lo considera necesario, repita la limpieza con una segunda pasada de tolueno y, nuevamente, realice el venteo del capilar.

Retroceso del pistón:

Conecte la manguera del suministro de aire a la válvula trasera (4) y, de manera simultánea, abra lentamente tanto la llave de aire como la válvula (4) hasta que se perciba el sonido de que el pistón se retrocedió. A partir de este punto, proceda con precaución para despresurizar el sistema. Para ello, cierre la llave de aire y conecte la manguera azul corta, junto con el acople, a la válvula de conexión del capilar (5). Coloque un vaso de precipitado al final de la manguera para recolectar el líquido descargado. Active el modo manual desde la parte posterior de la válvula (9) y ábrala lentamente hasta un ángulo de 45° o hasta que la presión en el manómetro descienda a cero. Una vez despresurizado el sistema, restablezca el modo automático en la bomba. Use nuevamente la pipeta para recuperar la totalidad del fluido de estudio que quedó en la cámara (1).

Recomendación: Antes de iniciar la prueba, se recomienda tomar una fotografía del nivel inicial del fluido de estudio. Al finalizar, verifique nuevamente dicho nivel, teniendo en cuenta que, por lo general, se pierde un volumen aproximado de 100 mL por prueba debido a residuos que no pueden ser recuperados del sistema.

Limpieza del equipo:

Nota: Para limpiar el equipo, se utiliza isopropanol y tolueno. Se recomienda hacer 2 pasadas de isopropanol y luego 1 de tolueno, sin embargo, se pueden realizar 2 pasadas de tolueno si es necesario.

Cargue el isopropanol o el tolueno en la cámara (1) y abra la válvula en modo manual desde el panel de control para que salga el fluido. Cierre la válvula automática y recupere por la válvula trasera (4). Nuevamente, use la pipeta para recuperar el fluido que quedó en la cámara (1).

Repita el procedimiento hasta que se observe la menor cantidad de fluido posible.

Finalmente, realice el venteo del sistema nuevamente por 15 minutos o hasta que no se vea rastro de líquido. Al terminar, cierre todas las válvulas y desconecte la bomba y el controlador de la corriente.

Apéndice C. Material complementario del Capítulo 3

Figura C1. Caracterización morfológica de nanopartículas CoFe_2O_4 , Micrografías TEM y distribución de tamaño: (a-b) 1:4[20]; (c-d) 1:4[60].

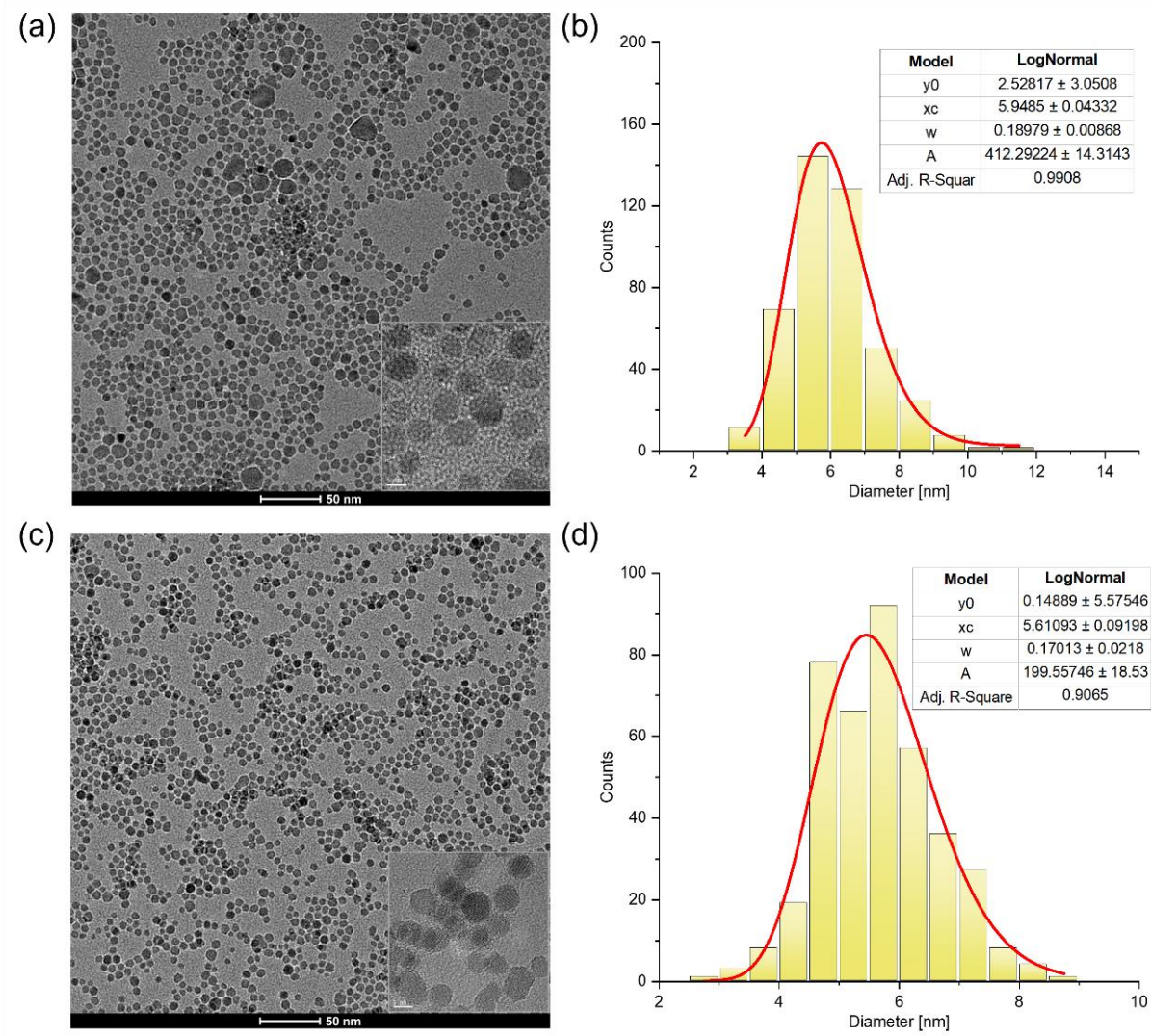


Figura C2. Caracterización morfológica de nanopartículas CoFe_2O_4 1:0[40], Micrografías TEM y distribución de tamaño.

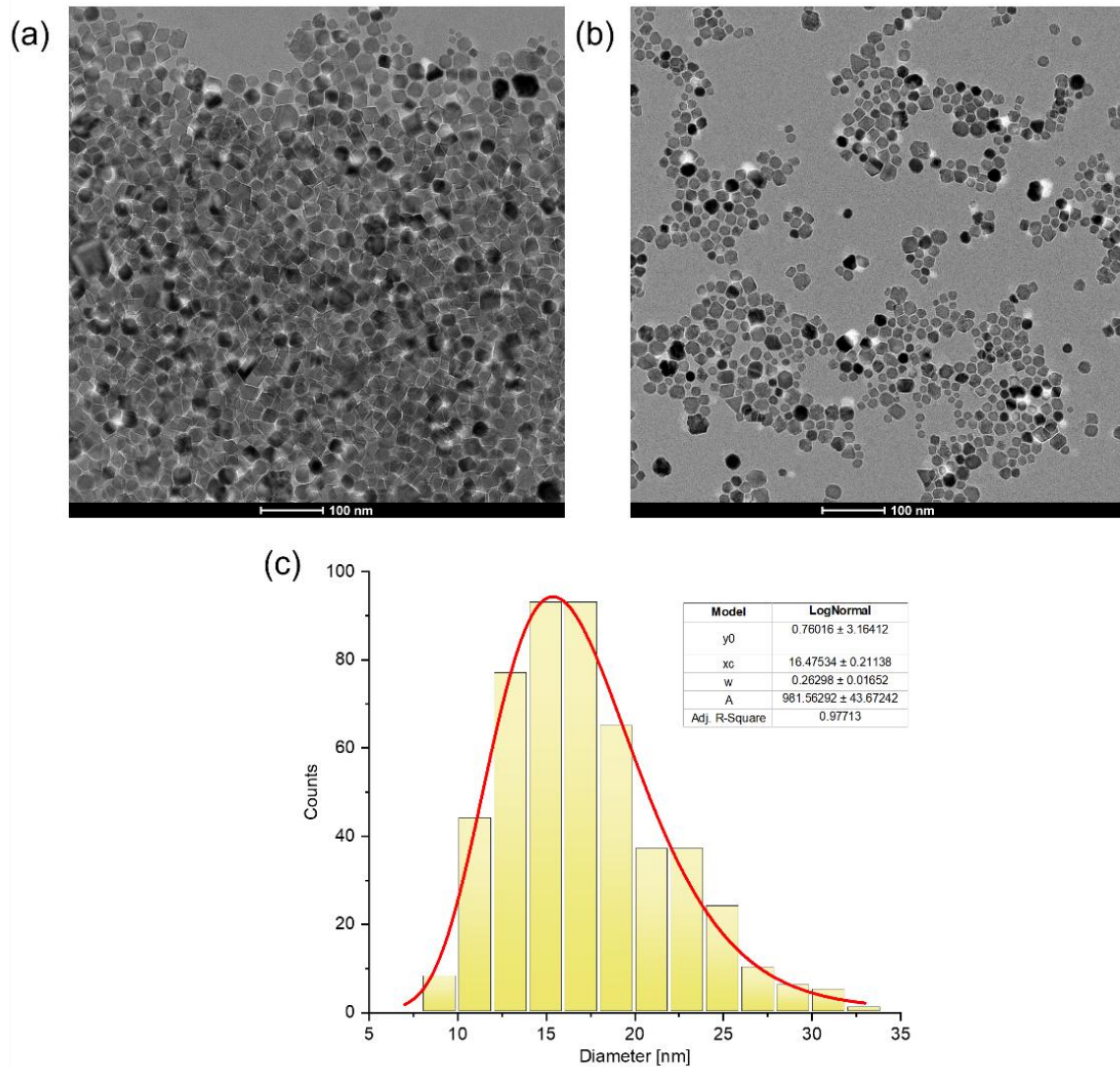


Tabla C1. Parámetros estimados del modelo de ajuste Carreau-Yasuda para emulsiones estabilizadas con nanopartículas de CoFe_2O_4

Parámetro	E – 1:0[20]	E – 1:0[40]	E – 1:0[60]	E – 1:1[60]	E – 1:4[20]	E – 1:4[60]	E – CN
η_0 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]	1.832	1.4092	2.6385	1.3967	0.4937	0.9207	1.927
η_∞ [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]	0.01454	0.01023	0.01376	0.01531	0.00584	0.008	0.01339
λ [s]	20.48	23.42	56.59	11.87	3.723	5.928	49.28
a	0.5479	0.6159	0.8557	0.6573	0.3851	0.3932	0.7183
n	0.07287	0.1788	0.1532	0.01012	0.2278	0.1626	0.2002
R^2	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9952	0.9999
R^2_{Adj}	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9945	0.9999

Figura C3. Evaluación del efecto magnetoviscoso a diferentes velocidades de cizallamiento $\dot{\gamma}$ (1, 10, 25 s^{-1}) para E-1:1[60]

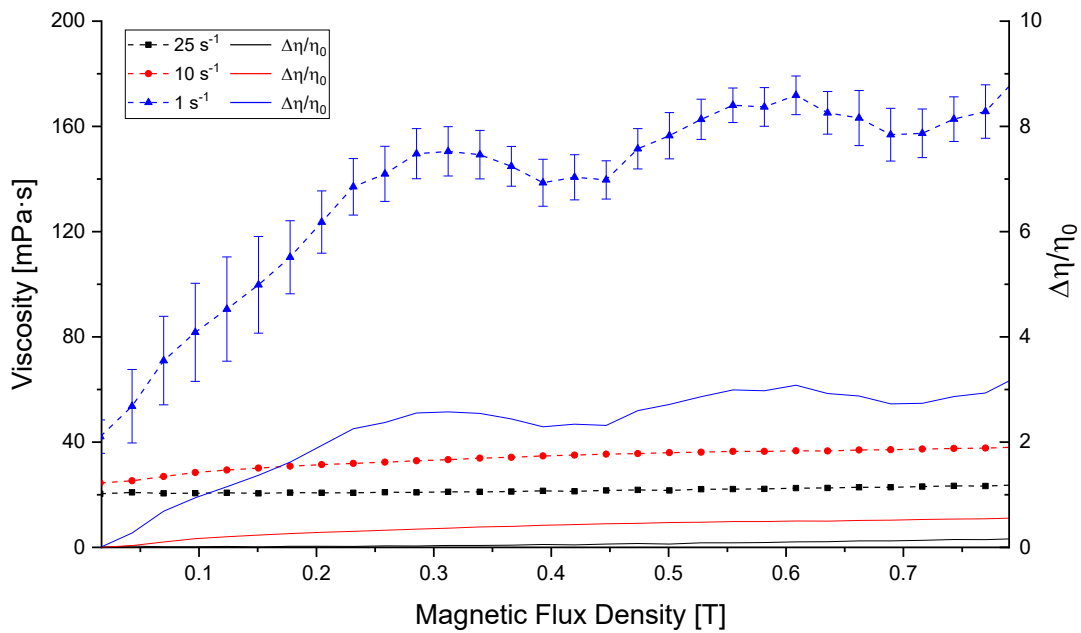


Figura C4. Evaluación del efecto magnetoviscoso a diferentes velocidades de cizallamiento $\dot{\gamma}$ (1, 10, 25 s^{-1}) para E-1:0[20]

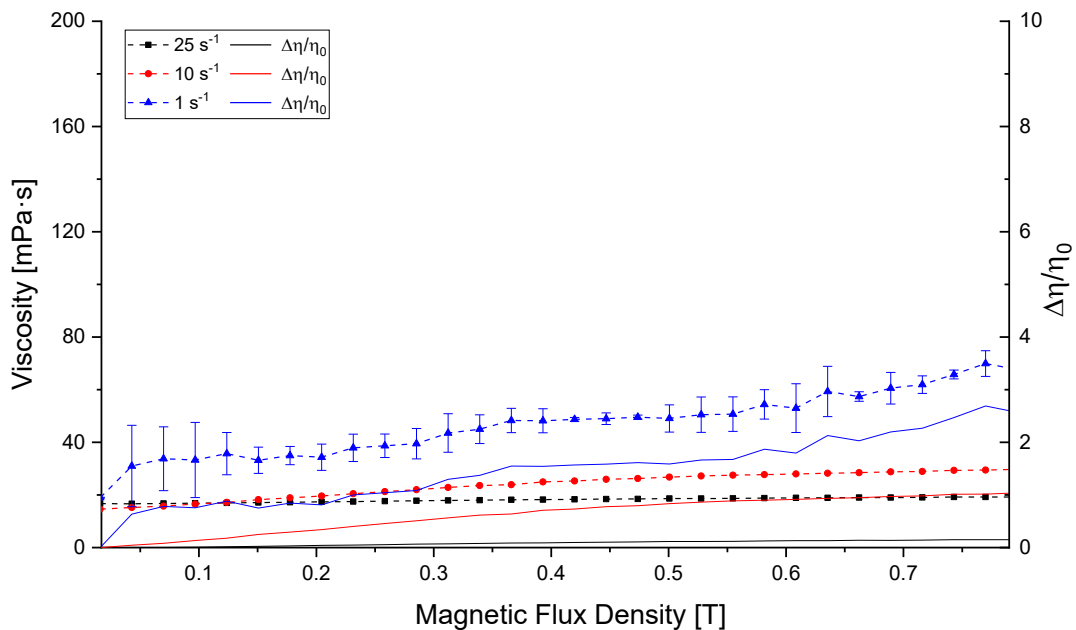
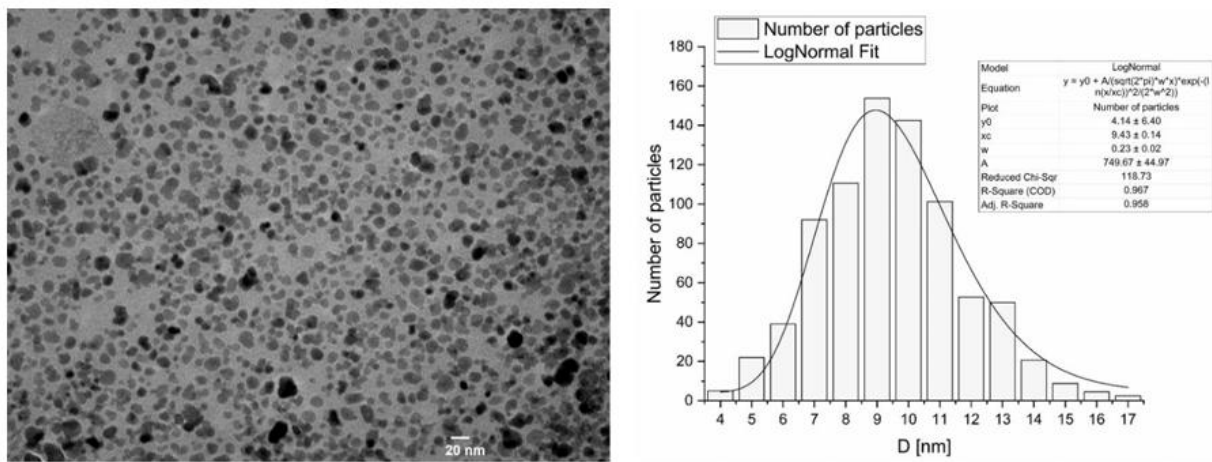


Figura C5. Caracterización morfológica de nanopartículas comerciales CN

Tomado de:(Contreras-Mateus et al., 2022)