

FORMULACIÓN DE EMULSIONES CRUDO/FERROFLUIDO

Síntesis y caracterización reológica de emulsiones crudo-ferrofluido/agua

Luis Eduardo Peña Daza

Trabajo de Grado para optar al título de ingeniero químico

Director

PhD. Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Escuela de Ingeniería Química

CODIRECTOR (ES)

PhD. María Daniela Contreras Mateus

Ing. Aura Michelle Perdomo Sánchez

Escuela de Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga

2025

FORMULACIÓN DE EMULSIONES CRUDO/FERROFLUIDO

Dedicatoria

A mis padres, a Mario, a mis hermanas, a mis cuñados y a Sara Juliana, por ser mi apoyo incondicional y la motivación que me impulsó a seguir adelante en los días difíciles, y a mi demás familia por estar presente siempre que los necesité.

A mis amigos de siempre, Kevin, Miguel, Daniel, Diego y especialmente Daniel Cañas y Esteban Ochoa, por acompañarme y animarme en cada etapa de este proceso con su apoyo incondicional.

A Botas, Draco y Dante, cuya compañía silenciosa y leal me sostuvo en mis horas de estudio y en los momentos más solitarios.

A mi compañera de vida, Liceth Natalí; su amor, paciencia y apoyo constante me dieron fuerza en cada paso de este camino y me recordaron, incluso en los días más pesados, que nunca estaba solo y siempre tenía un lugar donde encontrar calma, siendo además mi inspiración para seguir adelante.

Al universo, a la vida y a mí mismo, por la fuerza para seguir adelante incluso cuando parecía imposible.

FORMULACIÓN DE EMULSIONES CRUDO/FERROFLUIDO

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander por haber sido mi casa durante estos años, un espacio donde aprendí, crecí y compartí momentos que siempre voy a recordar.

Al Grupo de Investigación FIRST (Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte) por las enseñanzas, el acompañamiento y el apoyo institucional que hicieron posible este trabajo.

A los profesores Arlex Chaves y Ronald Mercado por su tiempo, paciencia y dedicación en la orientación del proyecto, y a María Daniela Contreras por la confianza y el constante respaldo brindado durante el desarrollo de la investigación.

Agradezco igualmente a mis amigos del SG3, a mis demás amigos y compañeros de la universidad por estar presentes a lo largo de este camino, así como a todas las personas que de una u otra forma, aportaron a mi formación.

Tabla de Contenido

Introducción	1
1. Objetivos.....	3
1.1 Objetivo General	3
1.2 Objetivos Específicos.....	3
2. Estado del arte.....	4
3. Metodología.....	8
3.1 Materiales	8
3.2 Formulación de emulsiones.....	10
3.2.1 Fase continua	10
3.2.2 Fase dispersa.....	10
3.2.3 Emulsificación	11
3.3 Seguimiento de la estabilidad de las emulsiones	11
3.3.1 Evolución del envejecimiento de las emulsiones	11
3.3.2 Distribución y tamaño promedio de gota	12
3.4 Propiedades reológicas.....	12
3.4.1 Curva de viscosidad en función de la tasa de cizalla.....	12
3.4.2 Barrido de amplitud	12

FORMULACIÓN DE EMULSIONES CRUDO/FERROFLUIDO

3.5 Propiedades magnetoreológicas	13
3.5.1 Curva de viscosidad en función de la tasa de cizalla bajo campo magnéticos estáticos y uniformes	13
3.5.2 Efecto magneto-viscoso a diferentes tasas de cizalla bajo un campo magnético creciente	13
3.5.3 Efecto magnetoviscoso bajo campos magnéticos estáticos y uniformes.....	13
4. Resultados	15
4.1 Formulación de emulsiones directas crudo pesado/ferrofluido en agua (O/W).....	15
4.1.1 Evolución del envejecimiento de las emulsiones	15
4.1.2 Seguimiento del tamaño promedio de gota	18
4.2 Caracterización del comportamiento reológico en ausencia de un campo magnético estático y uniforme.	23
4.2.1 Evolución de la curva de viscosidad en función de la tasa de cizalla a través del tiempo.	23
4.2.2 Barridos de amplitud.	25
4.3 Caracterización del comportamiento reológico en presencia de un campo magnético estático y uniforme	27
4.3.1 Efecto magneto-viscoso a diferentes tasas de cizalla con campo magnético estático y uniforme	27
4.3.2 Efecto magneto-viscoso a distintas tasas de cizalla bajo un campo magnético estático creciente.....	29

FORMULACIÓN DE EMULSIONES CRUDO/FERROFLUIDO

4.3.3 Efecto magneto-viscoso a tasa de cizalla constante bajo un campo magnético estático y uniforme mantenido.....	31
5. Conclusiones.....	33
6. Recomendaciones.....	35
Referencias Bibliográficas.....	36
Apéndices.....	43

FORMULACIÓN DE EMULSIONES CRUDO/FERROFLUIDO

Lista de tablas

Tabla 1. HLB de los surfactantes seleccionados.	9
Tabla 2. Composición del crudo pesado según análisis SARA.	9

Lista de figuras

Figura 1. Diagrama metodológico.	10
Figura 2. Evaluación visual de la estabilidad de las emulsiones un día después de su preparación (izquierda) y tras 21 días de almacenamiento (derecha). (a) CPC, (b) TNP10, (c) TNP40.....	16
Figura 3. Evolución de la zona clarificada en las emulsiones estabilizadas con CPC, TNP10 y TNP40 durante 21 días.....	17
Figura 4. Microscopías (40x) y distribución del diámetro promedio de gotas con ajuste log-normal para la emulsión estabilizada con CPC para las semanas 1 (a-c) y 3 (b-d).	19
Figura 5. Microscopías (40x) y distribución del diámetro promedio de gotas con ajuste log-normal para la emulsión estabilizada con TNP10 para las semanas 1 (a-c) y 3 (b-d).....	21
Figura 6. Microscopías (40x) y distribución del diámetro promedio de gotas con ajuste log-normal para la emulsión estabilizada con TNP40 para las semanas 1 (a-c) y 3 (b-d).....	21
Figura 7. Curvas de viscosidad en función del tasa de cizalla para las emulsiones estabilizadas con CPC (a), TNP10 (b) y TNP40 (c), semana 0 a 3.....	23
Figura 8. Barridos de amplitud para las emulsiones estabilizadas con CPC (a), TNP10 (b) y TNP40 (c), semana 0.	25
Figura 9. Curvas de viscosidad en función de la tasa de cizalla para la emulsión estabilizada con TNP10 bajo diferentes intensidades de campos magnéticos constantes.....	27
Figura 10. Efecto del campo magnético en la viscosidad aparente de la emulsión estabilizada con TNP10 a diferentes tasas de cizalla.	30
Figura 11. Respuesta de la emulsión estabilizada con TNP10 a pulsos magnéticos de distinta intensidad, a una tasa de cizalla constante de 10 s^{-1}	32

FORMULACIÓN DE EMULSIONES CRUDO/FERROFLUIDO

Lista de Apéndices

Apéndice A. Clarificación de emulsión crudo-ferrofluido/agua.....	43
Apéndice B. Distribución del tamaño de gota y microscopías	44
Apéndice C. Comportamiento magnetoreológico TNP40	49

Resumen

Título: Síntesis y caracterización reológica de emulsiones crudo-ferrofluido/agua.*

Autor: Luis Eduardo Peña Daza.**

Palabras Clave: Emulsiones O/W, Crudo pesado, Reología, Magnetoreología, Ferrofluido, Nanopartículas Magnéticas.

Descripción: Ante la necesidad de mejorar la eficiencia de flujo y la estabilidad durante el almacenamiento en la industria oil & gas, los fluidos complejos se perfilan como alternativas funcionales con reología ajustable, mayor robustez interfacial y control externo de la microestructura para operaciones de transporte y manejo. En este trabajo se prepararon emulsiones aceite-en-agua (O/W) que incorporan una mezcla crudo pesado/ferrofluido como fase dispersa. Se evaluaron tres tensioactivos: Tergitol NP-10 y Tergitol NP-40 (no iónicos, etoxilación 10 y 40, HLB 13,2 y 17,8) y cloruro de hexadecilpiridinio (CPC, catiónico, HLB 27). La estabilidad se monitoreó macroscópica y microscópicamente (clarificación, presencia de crudo libre, distribución de tamaños), mientras que la respuesta mecánica se caracterizó mediante reología oscilatoria de pequeña amplitud (SAOS, sin campo) y curvas de flujo con y sin aplicación de un campo magnético estático y uniforme. Todas las formulaciones mostraron comportamiento reofluidizante y dominio elástico en el régimen lineal. En almacenamiento, TNP40 exhibió la mayor robustez (menor clarificación y ausencia de crudo libre), TNP10 mostró estabilidad intermedia y CPC evidenció ruptura parcial. Para los ensayos magnetoreológicos se seleccionó TNP10 por su reproducibilidad: bajo campo, la viscosidad aumentó monótonamente a bajas–medias tasas de cizalla y se atenuó a altas tasas por desestructuración inducida por flujo; los ciclos de encendido/apagado revelaron una respuesta inmediata y reversible. Se observaron estructuras múltiples W/O/W en CPC y, en menor medida, en NP-40, fenómeno que explica incrementos transitorios de viscosidad sin cambios simultáneos en el tamaño externo de gota. En conjunto, los resultados confirman la viabilidad de estas emulsiones y su modulación magnetoviscosa, sugiriendo a TNP40 como formulación preferente para almacenamiento y a TNP10 como candidata para control reológico por campo.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda, Doctor en Ingeniería Química. Co-directores: María Daniela Contreras Mateus, Doctor en Ingeniería Química; Aura Michelle Perdomo Sánchez, Ingeniera Química.

Abstract

Title: Synthesis and rheological characterization of crude oil-ferrofluid/water emulsions. *

Author: Luis Eduardo Peña Daza.**

Keywords: O/W emulsions, Heavy crude oil, Rheology, Magnetorheology, Ferrofluid, Magnetic nanoparticles.

Description: Given the need to improve flow efficiency and stability during storage in the oil & gas industry, complex fluids emerge as functional alternatives with adjustable rheology, greater interfacial robustness, and external control of microstructure for transport and handling operations. In this work, oil-in-water (O/W) emulsions were prepared incorporating a heavy crude/ferrofluid mixture as the dispersed phase. Three surfactants were evaluated: Tergitol NP-10 and Tergitol NP-40 (nonionic, ethoxylation 10 and 40, HLB 13.2 and 17.8) and hexadecylpyridinium chloride (CPC, cationic, HLB 27). Stability was monitored macroscopically and microscopically (clarification, presence of free crude oil, size distribution), while the mechanical response was characterized by small-amplitude oscillatory rheology (SAOS, without field) and flow curves with and without the application of a static and uniform magnetic field. All formulations showed rheofluidizing behavior and elastic dominance in the linear regime. In storage, TNP40 exhibited the greatest robustness (less clarification and absence of free crude oil), TNP10 showed intermediate stability, and CPC showed partial breakdown. TNP10 was selected for magnetorheological tests due to its reproducibility: under a low field, viscosity increased monotonically at low-medium shear rates and attenuated at high rates due to flow-induced destructuring; on/off cycles revealed an immediate and reversible response. Multiple W/O/W structures were observed in CPC and, to a lesser extent, in NP-40, a phenomenon that explains transient increases in viscosity without simultaneous changes in external droplet size. Overall, the results confirm the viability of these emulsions and their magnetoviscous modulation, suggesting TNP40 as the preferred formulation for storage and TNP10 as a candidate for field rheological control.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda, Doctor in Chemical Engineering. Co-directors: María Daniela Contreras Mateus, Doctor in Chemical Engineering; Aura Michelle Perdomo Sánchez, Chemical Engineer.

Introducción

El transporte de crudos pesados sigue siendo un desafío debido a su alta viscosidad y a una microestructura compleja dominada por asfáltenos y resinas que condiciona la respuesta reológica y el desempeño en las operaciones de manejo y transporte (bombeo, almacenamiento y flujo en ductos). En la práctica industrial se emplean estrategias como la dilución con fracciones livianas, el calentamiento (térmico o electromagnético) y el acondicionamiento mecánico para reducir la viscosidad aparente; no obstante, estos métodos implican costos energéticos y operativos elevados, además de retos ambientales y de seguridad de proceso (Contreras-Mateus et al., 2024; Tian et al., 2022; Wang et al., 2021). Esta combinación de complejidad reológica y limitaciones tecnológicas ha impulsado la búsqueda de alternativas que modifiquen la microestructura del crudo y, con ello, su reología bajo condiciones de operación relevantes.

Una línea de desarrollo consiste en el uso de nanopartículas capaces de interactuar con los componentes pesados del crudo. Abu Tarboush & Husein (2015) mostraron la formación in situ de nanopartículas de Fe_2O_3 con alta afinidad por asfáltenos, evidenciando su potencial para alterar equilibrios coloidales y, por extensión, propiedades de flujo. Enayat et al. (2021) avanzaron en formulaciones orientadas a mitigar precipitación y deposición de asfáltenos, subrayando el papel de la estabilización interfacial y la modificación de umbrales de inestabilidad. Estos resultados sostienen la hipótesis de que plataformas nanoestructuradas pueden servir como modificadores reológicos en crudos pesados.

En este marco, los ferrofluidos, que son suspensiones coloidales de nanopartículas magnéticas dispersas y estabilizadas en un medio líquido, exhiben una respuesta magnética que, bajo campos uniformes, induce la magnetización de las partículas y su tendencia a la autoorganización,

alterando la viscosidad y, en ciertos regímenes, introduciendo esfuerzos de cedencia efectivos. En mezclas binarias crudo–ferrofluido, Contreras–Mateus et al. (2021) demostraron que es posible incidir en la reología mediante campos estáticos uniformes; si bien la magnitud del efecto fue menor que en fluidos magnetoreológicos clásicos, los hallazgos motivan formulaciones más complejas que amplifiquen la respuesta.

Una de esas formulaciones podría ser las emulsiones magnéticas, típicamente gotas de ferrofluido dispersas en una fase continua no magnética. Estas presentan dos grandes ventajas, como son la reducción de viscosidad relativa asociada a emulsiones y la capacidad de ajustar su microestructura mediante un campo magnético. Gómez-Sanabria et al. (2024) reportaron que emulsiones formadas por gotas de ferrofluido en base querosene suspendidas en agua (O/W), estabilizadas con surfactantes de diferente naturaleza, exhiben cambios en su comportamiento viscoso y elástico por la acción de campos magnéticos estáticos uniformes. Gómez Sanabria (2025), observó que el flujo de una emulsión magnética puede ser incrementado bajo ciertas condiciones de frecuencia e intensidad de un campo magnético oscilatorio, fenómeno conocido como viscosidad negativa. También, varios autores han reportado que el efecto magnetoviscoso es mayor en emulsiones que el del ferrofluido usado para preparar la emulsión. En relación con la estabilidad de la emulsión magnética, se ha logrado mantener por tiempos suficientemente largos para garantizar su consistencia durante una aplicación específica. En lo que concierne al caso específico de emulsiones con petróleo, la estabilidad depende de la composición del crudo, dosis de tensioactivos y la contribución de asfaltenos y resinas como estabilizantes interfaciales naturales, con implicaciones directas para su formulación y ruptura controlada (Tian et al., 2022; Wang et al., 2021).

Considerando lo expuesto, el presente trabajo de grado formula la hipótesis de que emulsiones de crudo pesado/ferrofluido - agua (O/W) pueden ofrecer ventajas para el transporte de crudos altamente viscosos al combinar la disminución de viscosidad propia de emulsiones adecuadamente estabilizadas y la posibilidad de ajuste externo de propiedades reológicas y magnetoreológicas mediante campos magnéticos. En consecuencia, el objetivo es formular emulsiones estables con gotas de una mezcla crudo-ferrofluido suspendidas en solución acuosa de surfactante, caracterizar su respuesta reológica y magnetoreológica bajo un campo magnético estático y uniforme, en comparación con mezclas binarias crudo/ferrofluido y con emulsiones magnéticas de referencia.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar el comportamiento reológico y magnetoreológico de emulsiones de mezcla de crudo pesado y ferrofluido en agua.

1.2 Objetivos Específicos

Formular y producir emulsiones estables de mezcla de crudo pesado y ferrofluido en agua.

Caracterizar el comportamiento reológico en presencia y ausencia de un campo magnético estático y uniforme.

Comparar los resultados obtenidos respecto al comportamiento magnetoviscoso de ferrofluidos y emulsiones magnéticas reportadas en la literatura.

2. Estado del arte

Las emulsiones son sistemas coloidales metaestables formados por dos líquidos inmiscibles, donde una fase se dispersa como gotas en la otra mediante esfuerzos de cizalla. Son termodinámicamente inestables, por lo que, en ausencia de agentes estabilizantes, evolucionan hacia la separación de fases para reducir el área interfacial y la energía libre del sistema (Leal-Calderon et al., 2007). Para contrarrestar esa tendencia, se emplean emulsionantes (surfactantes, polímeros o partículas sólidas) que se adsorben en la interfase y reducen la tensión interfacial; además, según su naturaleza, determinan el modo de estabilización: los aniónicos y catiónicos introducen repulsión electrostática, mientras que los no iónicos proporcionan blindaje estérico, y en ambos casos, pueden incrementar la elasticidad interfacial. Es de igual importancia tener en cuenta el HLB (Hydrophilic–Lipophilic Balance), el cual es un índice adimensional que cuantifica el carácter hidrofílico/lipofílico de un surfactante o mezcla y orienta su afinidad por la fase acuosa u oleosa, determinando el tipo de emulsión que favorece. Valores altos favorecen la formación de emulsiones de aceite en agua (O/W) y valores bajos favorecen agua en aceite (W/O) (J.-L. Salager, 2007; Schramm, 2005; Tadros, 2016).

La desestabilización de emulsiones es un aspecto por evitar, y responde a procesos físicos cuya importancia depende de la formulación, la distribución de tamaños de gota, el contraste de densidad entre las fases, la composición iónica y la temperatura (Leal-Calderon et al., 2007; Tadros, 2016). A continuación, se describen los principales procesos de desestabilización de emulsiones. En primer lugar, el cremado y la sedimentación se originan por fuerzas gravitacionales y, aunque aceleran la separación vertical con gotas mayores y mayor diferencia de densidad, suelen ser reversibles por redispersión (Schramm, 2005; Tadros, 2016). La floculación es un agrupamiento reversible producido por una barrera repulsiva que es insuficiente; el contacto

prolongado facilita el drenaje de la película interfacial y puede anteceder a la coalescencia (Leal-Calderon et al., 2007; Tadros, 2016). La coalescencia es un proceso irreversible por colapso de la película interfacial y conduce al aumento del tamaño medio de gota (Tadros, 2016). La maduración de Ostwald se da por la disolución de gotas pequeñas y reprecipitación en gotas más grandes, se acelera con tensión interfacial alta o mayor solubilidad de la fase dispersa y se atenúa introduciendo una segunda fase poco soluble y reduciendo la tensión con tensioactivos adecuados (Leal-Calderon et al., 2007; Tadros, 2016). Variables de proceso como la intensidad de mezclado y la temperatura modulan la ruptura de gotas y la cinética de coalescencia (J.-L. Salager, 2007; Schramm, 2005). Un caso particular son las emulsiones Pickering, donde partículas sólidas (sílice, arcillas, carbonatos, látex, óxidos metálicos, entre otros) son adsorbidas en la interfase y actúan como un refuerzo mecánico-energético frente a los principales mecanismos de inestabilidad (coalescencia, floculación, cremado/sedimentación y maduración de Ostwald). La alta energía de desorción de partículas parcialmente humectadas confiere elasticidad y rigidez a la película; una vez anclada, sea difícil removerla, lo que explica su notable estabilidad frente a choques y drenaje de películas interfaciales. La humectabilidad, el tamaño y la forma de la partícula controlan su eficacia estabilizante y el empaquetamiento en la superficie de la gota; además, la presencia de sales o cambios de pH puede modificar la carga superficial y favorecer transiciones de floculación o coalescencia si se reduce demasiado la repulsión interpartícula (Leal-Calderon et al., 2007; Schramm, 2005; Tadros, 2016).

Por otro lado, cuando las partículas estabilizantes son magnéticas (magnetita Fe_3O_4 , maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o ferritas como CoFe_2O_4 , entre otras), la emulsión, ahora llamada emulsión magnética, adquiere capacidad de respuesta reológica a campos magnéticos externos. La selección de la nanopartícula (composición, tamaño y recubrimiento) determina no solo la afinidad interfacial y

la estabilidad coloidal, sino el grado de respuesta (Kolhatkar et al., 2013; Montagne et al., 2002). En ausencia de campo, el sistema se comporta como una emulsión estabilizada por partículas, y al aplicar un campo magnético, surgen interacciones dipolares que promueven la formación de agregados y estructuras tipo cadena, lo que puede incrementar la viscosidad aparente e inducir comportamiento viscoelástico, con transiciones reversibles al retirar el estímulo (De Vicente et al., 2011; Khajehsaeid et al., 2022a; Schramm, 2005). Este acoplamiento magneto-hidrodinámico permite ajustar propiedades de flujo y habilita aplicaciones como la hipertermia o la separación asistida magnéticamente (Bielas et al., 2020; Cheng et al., 2020). No obstante, la acción del campo también puede competir con la estabilización del sistema, pues dipolos atractivos entre gotas o entre partículas en la corona interfacial pueden promover floculación anisótropa si la barrera estérica/electrostática no es suficiente, por lo que, para mantener la estabilidad en presencia de campo, resulta crucial una formulación que integre mezcla correcta de surfactante y partícula (Kolhatkar et al., 2013; Osial et al., 2023).

Por lo demás, la caracterización reológica y magnetoreológica es indispensable para identificar los mecanismos de estabilidad/inestabilidad y medir la respuesta bajo campo. Es recomendable obtener la distribución de tamaños de gota por microscopía o dispersión y monitorizarla en el tiempo para analizar la evolución del tamaño. En consecuencia, los barridos de esfuerzo o tasa de deformación permiten construir curvas de flujo y detectar el tipo de comportamiento reológico de la suspensión; mientras que los ensayos oscilatorios de pequeña amplitud (G' , G'' versus frecuencia o amplitud) informan sobre la microestructura y su estabilidad. En el caso de fluidos magnéticos en general, los ensayos rotacionales y oscilatorios se deben realizar con y sin campo magnético con el fin de revelar la anisotropía inducida y la intensidad de la respuesta magnetoreológica (De Vicente et al., 2011; Shi et al., 2024).

Dado el interés en estabilidad interfacial y reología bajo campos magnéticos, conviene introducir el ferrofluido como una dispersión coloidal estable de nanopartículas magnéticas en un líquido portador, estabilizada superficialmente. Este sistema exhibe superparamagnetismo y responde de forma rápida y reversible a campos aplicados mediante relajaciones de Néel y de Brown, con modulación magnetoviscosa sin remanencia. Al igual que ciertas emulsiones formuladas con constituyentes magnetizables, los ferrofluidos integran la familia de fluidos magnetoreológicos, suspensiones concentradas que desarrollan esfuerzo de cedencia por encadenamiento bajo campo (Rosensweig, 2014).

Sobre esta base, los estudios en crudos pesados y extrapesados muestran que la incorporación de ferrofluidos reconfigura asociaciones de asfáltenos y modula tanto la viscosidad como la respuesta al campo magnético. Contreras–Mateus et al. (2021) documentaron reducciones limitadas de viscosidad en ausencia de campo por adsorción de asfaltenos sobre la superficie de las nanopartículas; e incremento de viscosidad bajo un campo magnético uniforme, lo que permitió comprobar la posibilidad de inducir comportamiento magnetoreológico al crudo cuando se mezcla con un ferrofluido. En una vía complementaria, Contreras–Mateus et al. (2022) evaluaron la adición directa de nanopartículas de Fe_3O_4 al crudo y mostraron que la adsorción de asfáltenos sobre las partículas modifica la susceptibilidad magnética y habilita respuestas magnetoreológicas ajustables. En consonancia, Gómez-Sanabria et al. (2024) estudiaron emulsiones magnéticas (gotas de ferrofluido en base queroseno dispersas en solución acuosa de surfactantes) y definieron lineamientos de formulación, evidenciaron estabilidad por semanas y presentaron perfiles reológicos y magnetoreológicos reproducibles, con implicaciones para el manejo y el transporte de crudos.

En conjunto, el estado del arte confirma que la estabilidad de emulsiones y, en particular, de emulsiones Pickering magnéticas depende de un delicado balance entre interacciones interfaciales (DLVO y estéricas), propiedades de las partículas (tamaño, humectabilidad, carga, recubrimientos), condiciones del medio (pH, fuerza iónica, temperatura) e historia de proceso (cizalla, tiempo), al que se suma la acción de campos magnéticos que pueden reforzar o comprometer la microestructura según la formulación (De Vicente et al., 2011; Leal-Calderon et al., 2007; Tadros, 2016). Por tanto, es relevante estudiar la formulación de emulsiones magnéticas con el fin de optimizar la energía de desorción, la repulsión efectiva y la elasticidad interfacial, junto con protocolos de caracterización que integren distribución de tamaños, pruebas reológicas y ensayos bajo campo para delimitar con precisión los regímenes de estabilidad y las ventanas operativas de aplicación (J.-L. Salager, 2007; Schramm, 2005; Shi et al., 2024).

En consecuencia, el objetivo de este trabajo de grado en investigación fue desarrollar una metodología para la síntesis y formulación de emulsiones magnéticas estables compuestas por una fase dispersa conformada por una mezcla de crudo pesado-ferrofluido, así como su caracterización reológica y magnetoreológica, con el fin de ampliar sus aplicaciones industriales.

3. Metodología.

3.1 Materiales

El crudo pesado utilizado en este estudio tiene una composición presentada en la **Tabla 1**.

El ferrofluido se formuló empleando nanopartículas de magnetita recubiertas con polímero, adquiridas a Ferrotec Corporation (EMG 1300M) y dispersas en queroseno como fase portadora, adquirido de Sigma-Aldrich.

Como fase acuosa continua se utilizó agua desionizada tipo I; para la estabilización de las emulsiones se seleccionaron tres surfactantes comerciales: Tergitol NP-40 (TNP40), Tergitol NP-10 (TNP10) y cloruro de hexadecilpiridinio monohidrato (CPC) adquiridos del fabricante Sigma-Aldrich. Los dos primeros son surfactantes no iónicos de tipo nonilfenol etoxilado con grado de etoxilación 40 y 10 respectivamente, mientras que el CPC es un surfactante catiónico de amonio cuaternario.

En la **Tabla 2.** se presentan los valores de HLB de los tensioactivos empleados en este estudio.

Tabla 1.

Composición del crudo pesado según análisis SARA.

Fracciones %(p/p)					Gravedad API
Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Volátiles	
24.5	24.6	25.2	25.0	0.7	11,46

Tabla 2.

HLB de los surfactantes seleccionados.

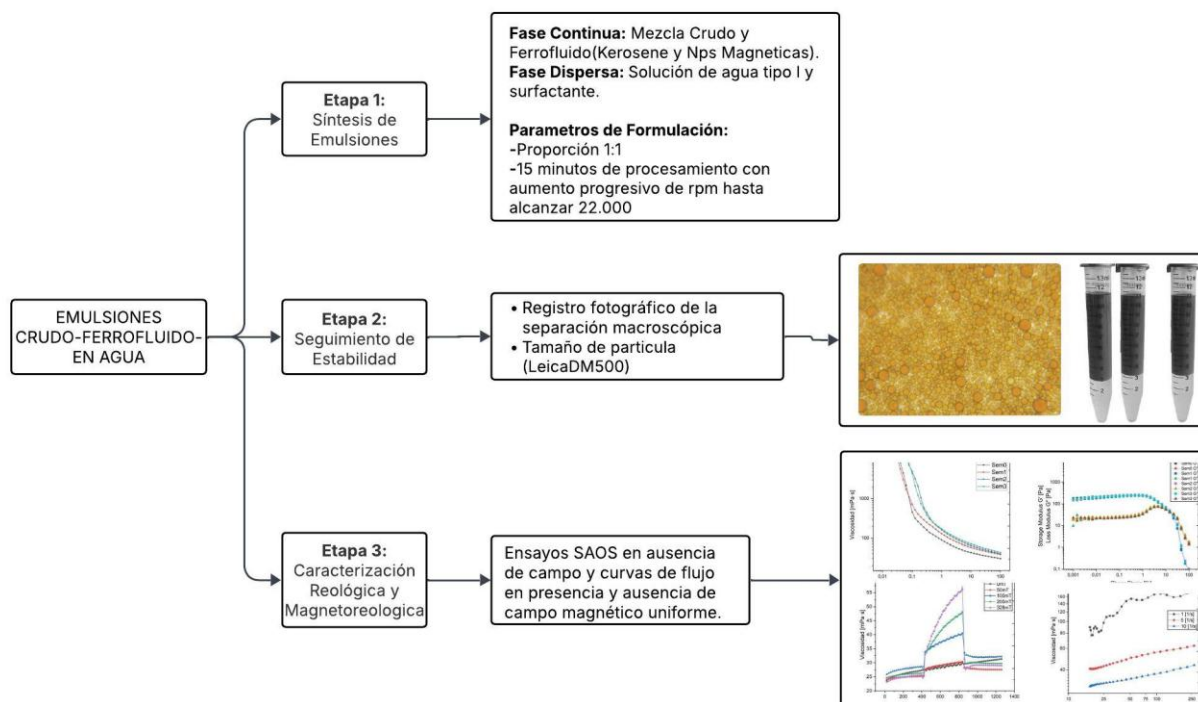
Surfactante	Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB)
CPC	27
TNP40	17,8
TNP10	13,2

Nota. Información adaptada de Sigma-Aldrich y Pánek et al.

La metodología empleada en este estudio se resume en la **Figura 1**.

Figura 1.

Diagrama metodológico.



3.2 Formulación de emulsiones

3.2.1 Fase continua

Se utilizaron soluciones de los tres surfactantes (CPC, TNP10 y TNP40), fijando su concentración al 6 % (p/v) en agua desionizada tipo I, las cuales se mantuvieron en agitación magnética por 2 h.

3.2.2 Fase dispersa

Para la fase dispersa se usó una mezcla 40/60 % (p/p) ferrofluido–crudo, conteniendo además 1% (p/p) de nanopartículas; esta fue seleccionada por su mayor facilidad de emulsificación y menor

separación de fases observada visualmente. Los componentes se homogenizaron aplicando el protocolo propuesto por Contreras–Mateus et al. (2021)), que consiste en una secuencia de baño ultrasónico (CPX 5800 Branson) durante 6 horas, seguido de agitación orbital durante 12 horas a 400 rpm y finalmente 6 horas adicionales de tratamiento ultrasónico.

3.2.3 Emulsificación

Las emulsiones se formularon con una relación volumétrica agua/aceite de 1:1 (Water to Oil Ratio, WOR = 1). Las fases se emulsionaron utilizando un dispersor Ultra-Turrax IKA, modelo T-25, equipado con un Útil de dispersión S25N-25G, incrementando gradualmente la velocidad de dispersión hasta alcanzar 22000 rpm en un lapso de 15 minutos. Se prepararon 80 mL de emulsión para cada surfactante; de estos volúmenes, se reservaron 15 mL en tubos cónicos (Falcon) para el seguimiento visual del envejecimiento (registro fotográfico de la separación de fases), y el volumen restante se destinó a las pruebas reológicas y magnetoreológicas.

3.3 Seguimiento de la estabilidad de las emulsiones

3.3.1 Evolución del envejecimiento de las emulsiones

El seguimiento de la estabilidad macroscópica del sistema se realizó mediante observación visual en reposo a temperatura ambiente, registrando fotografías dos veces por semana durante las tres semanas del estudio. El objetivo fue identificar y documentar la evolución de las emulsiones mediante la observación de la separación de fases (clarificación de fase acuosa). Las imágenes se procesaron utilizando el software ImageJ, segmentando en cada fotografía la zona clarificada y la zona concentrada y calculando su fracción volumétrica respecto del volumen total de la muestra.

3.3.2 Distribución y tamaño promedio de gota

La caracterización del tamaño de gota se realizó mediante microscopía óptica utilizando un microscopio Leica DM500 con una magnificación 40x, obteniendo micrografías representativas de las emulsiones. Las imágenes se procesaron con el software ImageJ, contabilizando 500 gotas por micrografía para estimar el tamaño medio de gota y la distribución de tamaños; los histogramas y el resumen estadístico se elaboraron en el software OriginLab.

3.4 Propiedades reológicas

La caracterización reológica se realizó en un reómetro MCR 302 Anton Paar controlado con el software RheoCompass. Se empleó geometría plato-plato de 50 mm con separación (gap) de 0,5 mm. Todas las mediciones se efectuaron a 25 °C, con control térmico por plataforma Peltier acoplada a un baño criostato-termostato JULABO F32.

3.4.1 Curva de viscosidad en función de la tasa de cizalla

Se realizó un barrido logarítmico de tasa de cizalla en el rango de 100 a 0,01 s⁻¹. En esta prueba no se aplicó preacondicionamiento (cizallado y tiempo de recuperación previo) a la muestra.

3.4.2 Barrido de amplitud

Para delimitar la región viscoelástica lineal (LVE) y evaluar la estabilidad de la microestructura de las emulsiones, se realizó un barrido de amplitud a frecuencia angular constante de 10 rad/s. El barrido se aplicó en escala logarítmica dentro del rango de deformación 0,001–100%. Las muestras fueron preacondicionadas por cizallado a 10 s⁻¹ durante 3 min, seguido de 10 min de recuperación en reposo.

3.5 Propiedades magnetoreológicas

Para los ensayos magnetoreológicos se eligió la emulsión que mostró la mayor estabilidad y las propiedades reológicas más favorables.

La caracterización magnetoreológica se realizó en un reómetro MCR 302 Anton Paar acoplado a la celda magnetoreológica MRD 170/1T con geometría de platos paralelos de 20 mm de diámetro con separación (gap) de 0,4 mm. Todas las pruebas se efectuaron a 15 °C, con control térmico mediante sensor PT-100 integrado a un baño termorregulado JULABO F32.

3.5.1 Curva de viscosidad en función de la tasa de cizalla bajo campo magnéticos estáticos y uniformes

Se realizó un barrido logarítmico de tasa de cizalla en el rango de 100 a 0,01 s⁻¹. No se aplicó preacondicionamiento a la muestra (cizallado y tiempo de recuperación previo), en donde la muestra estuvo bajo campos magnéticos constantes de 100, 200 y 328 mT.

3.5.2 Efecto magneto-viscoso a diferentes tasas de cizalla bajo un campo magnético creciente

De forma análoga, se realizaron curvas de viscosidad evaluando la respuesta magnetoviscosa de la emulsión a tres tasas de cizalla constantes: 1, 5, 10 s⁻¹, aplicando una rampa logarítmica creciente de campo magnético desde 0 hasta 265 mT.

3.5.3 Efecto magnetoviscoso bajo campos magnéticos estáticos y uniformes

Se realizó un ensayo de tres intervalos a tasa de cizalla constante de 10 s⁻¹. En el primer intervalo (7 min) se registró la viscosidad en ausencia de campo, en el segundo intervalo (7 min) se aplicaron pulsos de campo magnético de 50, 100, 200 y 328 mT, evaluando la respuesta magnetoviscosa de

la emulsión, finalmente, en el tercer intervalo (7 min) se retiró el campo y se continuó la medición para analizar la recuperación del sistema tras la perturbación.

4. Resultados.

4.1 Formulación de emulsiones directas crudo pesado/ferrofluido en agua (O/W)

Se emplearon tensioactivos con un amplio rango de HLB, desde 13,2 (TNP10) hasta 27 (CPC), lo que permite comparar comportamientos interfaciales y modos de estabilización con distintas afinidades de fase. En términos generales, los HLB altos favorecen emulsiones O/W y una mayor contribución electrostática, mientras que valores en torno a medios ofrecen un buen balance hidrofílico-lipofílico, propicio para reducir la tensión interfacial y mejorar la cobertura de la interfaz, reforzando el blindaje estérico.

4.1.1 Evolución del envejecimiento de las emulsiones

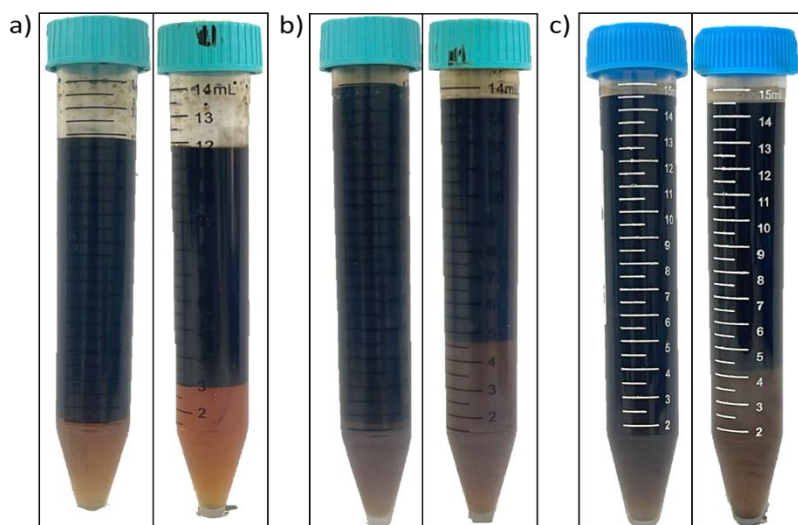
La estabilidad macroscópica de las emulsiones se evaluó mediante observación visual en los recipientes presentados en la **Figura 2**. La clarificación muestra que el surfactante CPC produce la emulsión más estable macroscópicamente, lo cual se puede atribuir a su naturaleza catiónica, que confiere estabilización electrostática y, en presencia de nanopartículas magnéticas, puede mostrar sinergia tipo Pickering por adsorción del tensioactivo sobre la superficie y anclaje particulado en la interfase, lo cual pudiera aportar rigidez mecánica adicional (Binks et al., 2007). El surfactante TNP40 produjo la emulsión con la segunda menor clarificación, con un desempeño muy próximo al del sistema que mostró la menor separación de fases, lo cual se puede atribuir a su alto HLB (17.8) y a la larga cadena OE (óxido de etileno), que forman una barrera estérica hidratada más robusta en la interfase O/W, reduciendo la coalescencia y el crecimiento de las gotas. En contraste, el TNP10 presentó la mayor clarificación, un comportamiento consistente con su HLB menor (13.2), que genera una película interfacial menos densa, donde probablemente las repulsiones estéricas son menores, favoreciendo la coalescencia y, por consiguiente, el cremado/clarificación durante el reposo prolongado (Forgiarini et al., 2021; Tadros, 1994). En

conjunto, se observó que el CPC presentó la mayor resistencia a la separación de fases, seguido por TNP40 con una estabilidad intermedia y, finalmente, TNP10 como el sistema menos estable. Este comportamiento se relaciona con la robustez y naturaleza de la película interfacial formada por cada surfactante, además de la contribución de las nanopartículas del ferrofluido reportada para emulsiones similares (Sharma et al., 2015).

En el **Apéndice A**. Clarificación de emulsión crudo-ferrofluido/agua. se presenta el registro fotográfico para los sistemas formulados.

Figura 2.

Evaluación visual de la estabilidad de las emulsiones un día después de su preparación (izquierda) y tras 21 días de almacenamiento (derecha). (a) CPC, (b) TNP10, (c) TNP40.

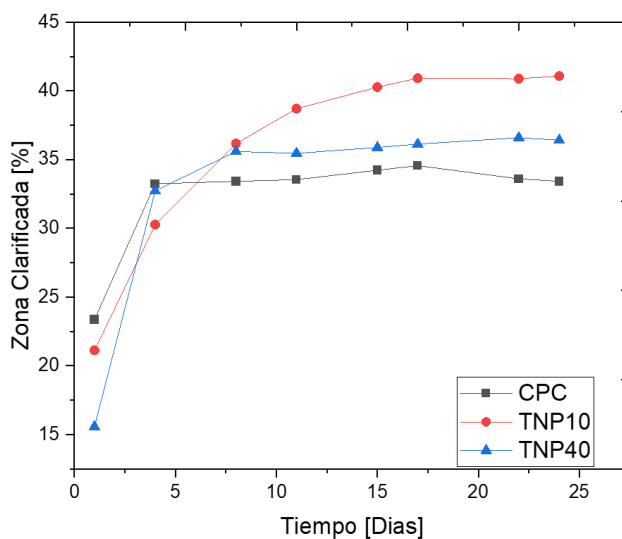


La **Figura 3**. presenta la evolución del volumen clarificado en función del tiempo. Se puede ver que las tres emulsiones mostraron un aumento progresivo de la zona clarificada a lo largo de las tres semanas, comportamiento asociado principalmente a la separación gravitacional (creaming) por diferencia de densidad entre fases (Low et al., 2020), donde la separación ocurre sin necesidad

de coalescencia mientras la película interfacial conserve su integridad. La emulsión estabilizada con CPC presentó la mayor estabilidad macroscópica, alcanzando la menor fracción clarificada; La repulsión electrostática entre gotas puede, en presencia de nanopartículas magnéticas, actuar de manera sinérgica mediante la adsorción del tensioactivo sobre las partículas y su posterior anclaje en la interfase, lo que refuerza mecánicamente la película interfacial (Binks et al., 2007). La emulsión estabilizada con TNP40 exhibió estabilidad intermedia, como se mencionó anteriormente, este resultado se explica por el alto grado de etoxilación (40 EO), que genera una película más gruesa y con mayor repulsión estérica en la interfase, reduciendo la velocidad de separación gravitacional. En contraste, el sistema con TNP10 clarificó más rápido debido a su menor longitud de cadena etoxilada, lo que limita el espesor de la barrera estérica y hace menos eficiente la estabilización (Tadros, 1994).

Figura 3.

Evolución de la zona clarificada en las emulsiones estabilizadas con CPC, TNP10 y TNP40 durante 21 días.



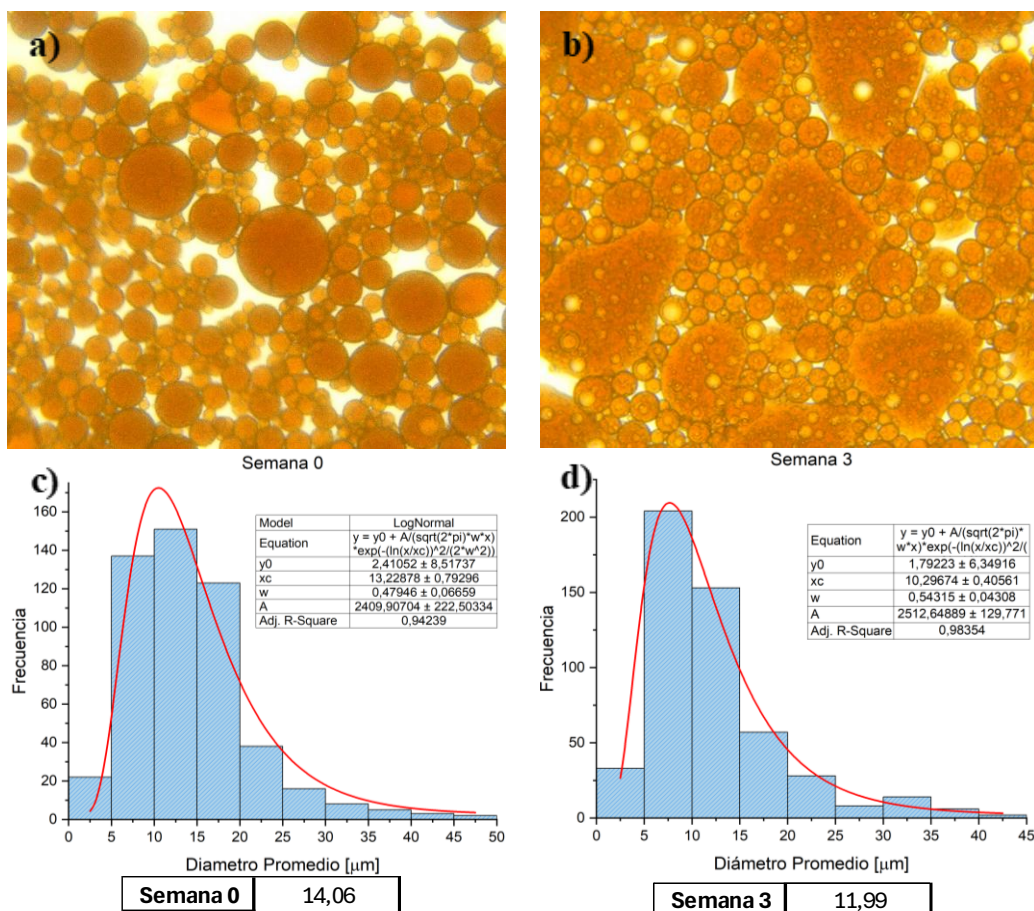
4.1.2 Seguimiento del tamaño promedio de gota

En la literatura se describen distintos enfoques para la determinación del tamaño de gota en emulsiones. McClements señala que el tamaño de gota en emulsiones puede estimarse mediante microscopía óptica y mediante análisis matemático de los datos de conteo, empleando, por ejemplo, la distribución log-normal (McClements, 2007.).

En la **Figura 4.** se presentan las micrografías para el sistema emulsionado con CPC, en donde los histogramas muestran cómo el diámetro medio pasa de 14,06 μm en la semana 0 a 11,99 μm en la semana 3. Además, se evidencian zonas de crudo libre, lo que indica la coalescencia y ruptura de las gotas grandes formadas en el almacenamiento temprano (**Figura 4.**). En estas condiciones, la emulsión se considera parcialmente “rota” y, al separarse como fase continua, esas gotas dejan de contabilizarse en el análisis de imagen y, por lo tanto, el promedio aparente se desplaza hacia tamaños menores, mientras la población de gotas pequeñas permanece prácticamente constante entre semanas. Este comportamiento concuerda con los mecanismos de inestabilidad en reposo (maduración de Ostwald, coalescencia y drenaje de película), que en ausencia de agitación predominan sobre la ruptura de gotas y explican la desaparición selectiva de las fracciones de gran tamaño (Derkach, 2009). Además, este comportamiento también podría estar asociado a interacciones competitivas entre el surfactante (CPC), los compuestos polares del crudo y las nanopartículas de magnetita (Mohammadpour et al., 2023).

Figura 4.

Microscopías (40x) y distribución del diámetro promedio de gotas con ajuste log-normal para la emulsión estabilizada con CPC para las semanas 1 (a-c) y 3 (b-d).



Por otra parte, en la **Figura 5**. se observa que para la emulsión estabilizada con TNP10 hubo un aumento sostenido del diámetro medio de gota, que pasó de 6,70 μm en la semana 0 a 9,51 μm en la semana 3, lo cual indica un aumento moderado del tamaño medio de gota y, por ende, baja coalescencia y maduración de Ostwald, como se prevé en sistemas termodinámicamente inestables almacenados en reposo (Tadros, 1994). En contraste, en la **Figura 6**. se puede ver que en la

formulación con TNP40, el diámetro medio no presenta tendencia al crecimiento pasando de un tamaño de 12,76 μm a 10,31 μm en la última semana, sin zonas de crudo libre en la semana 3, lo que indica un ralentizamiento en los procesos de desestabilización de la emulsión. Esto se puede atribuir a una capa interfacial más eficaz por la muy larga cadena del grupo hidrofílico, que reduce la tensión interfacial y aporta una barrera estérica más robusta frente al drenaje y la fusión de películas.

En los tres sistemas, el 0,5% de nanopartículas de Fe_3O_4 provenientes de la fase oleosa, puede contribuir a la estabilidad por actuar como agente Pickering parcial y su sinergia con el tensioactivo, lo que puede ayudar a inhibir el fenómeno de coalescencia. Este efecto se ha estudiado tanto para formulaciones estabilizadas solo con nanopartículas de Fe_3O_4 en O/W, como para combinaciones nanopartícula–surfactante. En todos los casos, el Fe_3O_4 adsorbido en la interfase líquido/líquido puede actuar como barrera mecánica adicional, pero su eficacia depende de la humectabilidad/empacado alcanzados con cada tensioactivo (Binks et al., 2007; Zhou et al., 2011).

Adicionalmente, en las **Figura 5.** y **Figura 6.**, y notablemente para la emulsión estabilizada con CPC (**Figura 4.**), se puede observar que, tras semanas en reposo, el sistema genera emulsiones múltiples (W/O/W). Esto puede deberse a que el sistema entra en una ventana de formulación muy hidrofílica, favoreciendo fenómenos de perforación de gotas y transporte osmótico de agua a través de la fase oleosa. Este escenario es coherente con lo observado O/W con surfactante y tensiones muy bajas, se han descrito inestabilidades estructurales y reorganización interfacial que facilitan múltiples emulsiones o su ruptura (Muschiolik, 2007; J. L. Salager et al., 2004).

En el **Apéndice B. Distribución del tamaño de gota y microscopías** se presenta la información adicional sobre la distribución del tamaño de gota y microscopías para las semanas 1 y 2 para todos los surfactantes.

Figura 5.

Microscopías (40x) y distribución del diámetro promedio de gotas con ajuste log-normal para la emulsión estabilizada con TNP10 para las semanas 1 (a-c) y 3 (b-d).

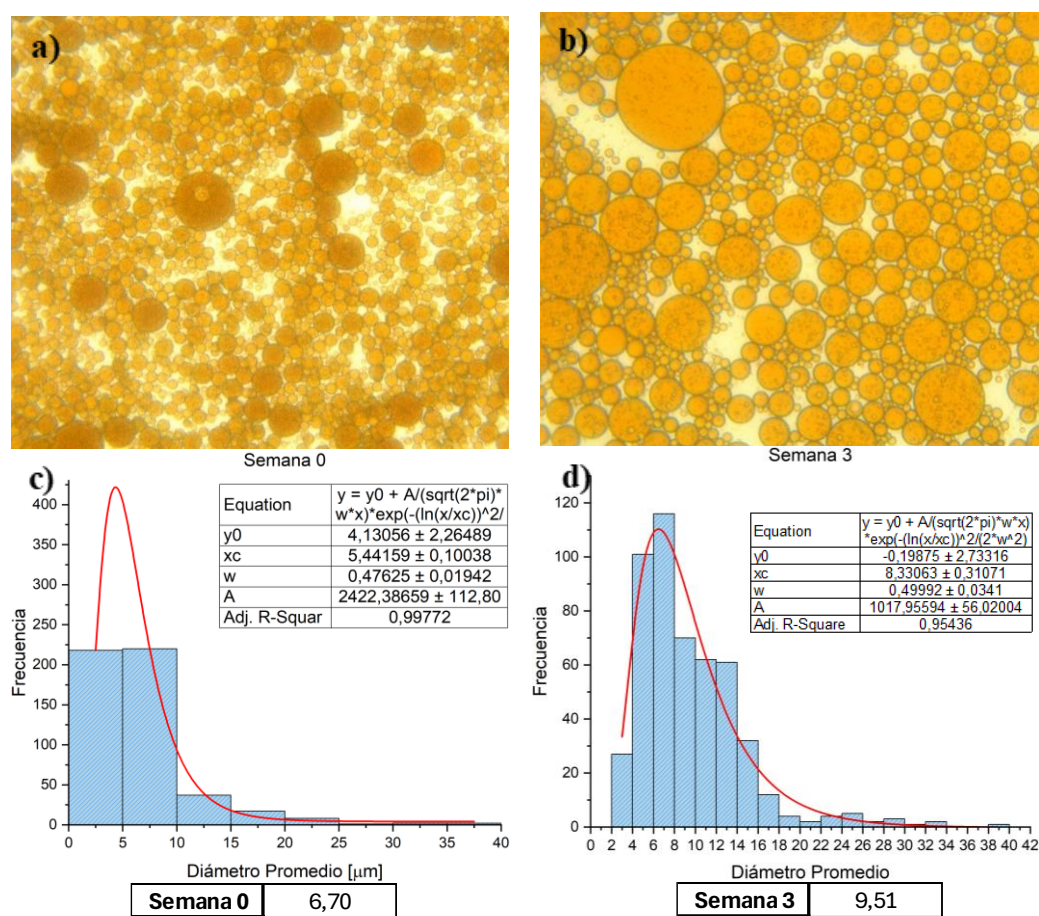
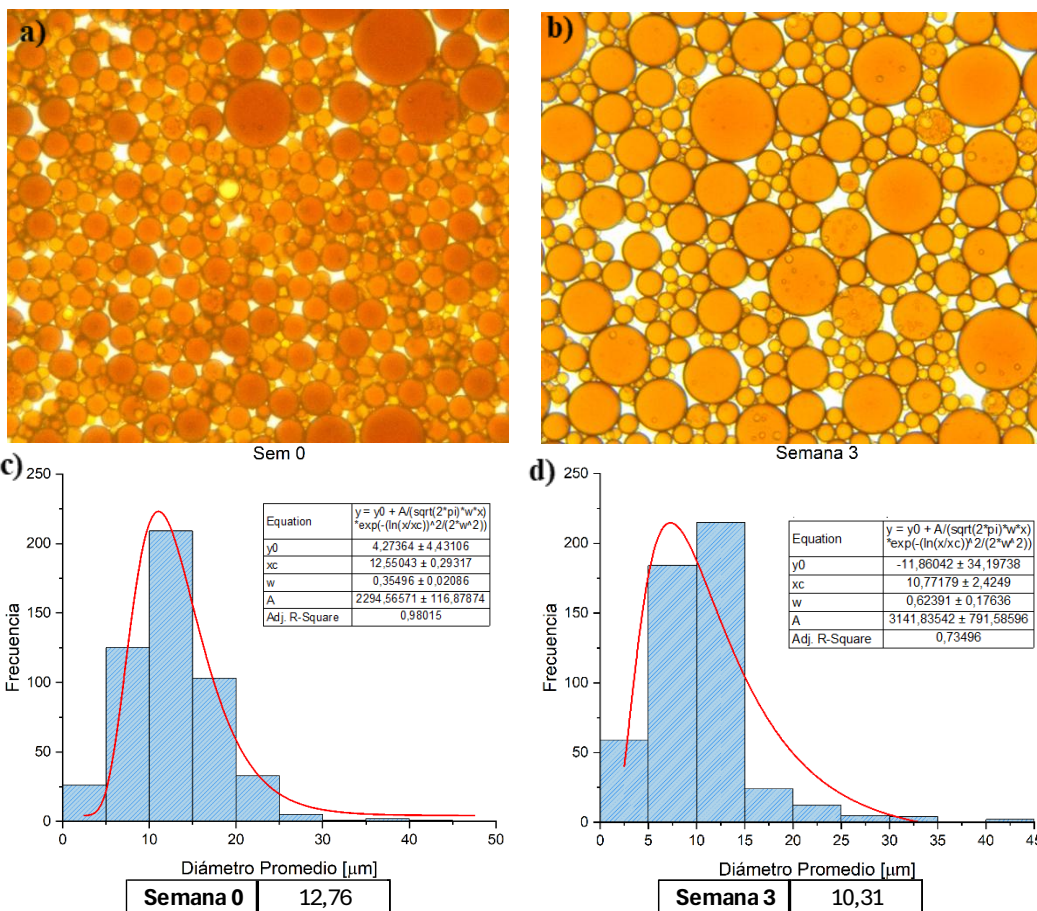


Figura 6.

Microscopías (40x) y distribución del diámetro promedio de gotas con ajuste log-normal para la emulsión estabilizada con TNP40 para las semanas 1 (a-c) y 3 (b-d).



En síntesis, la emulsión O/W con TNP40 fue la más estable, seguida por CPC y TNP10; TNP40 mostró la menor clarificación, ausencia de crudo libre a 3 semanas y sin crecimiento del diámetro medio (12,76 a 10,31 μm), atribuible a su HLB alto y larga cadena EO, que confieren blindaje estérico y una película interfacial robusta; CPC exhibió estabilidad intermedia, con emulsión parcialmente rota, evidenciada por zonas de crudo libre y una leve disminución aparente del tamaño por pérdida de gotas grandes, mientras que TNP10 presentó un incremento moderado del tamaño medio (6,70 a 9,51 μm), coherente con coalescencia en reposo y una barrera estérica menos eficaz, aunque sin cambios drásticos en términos absolutos.

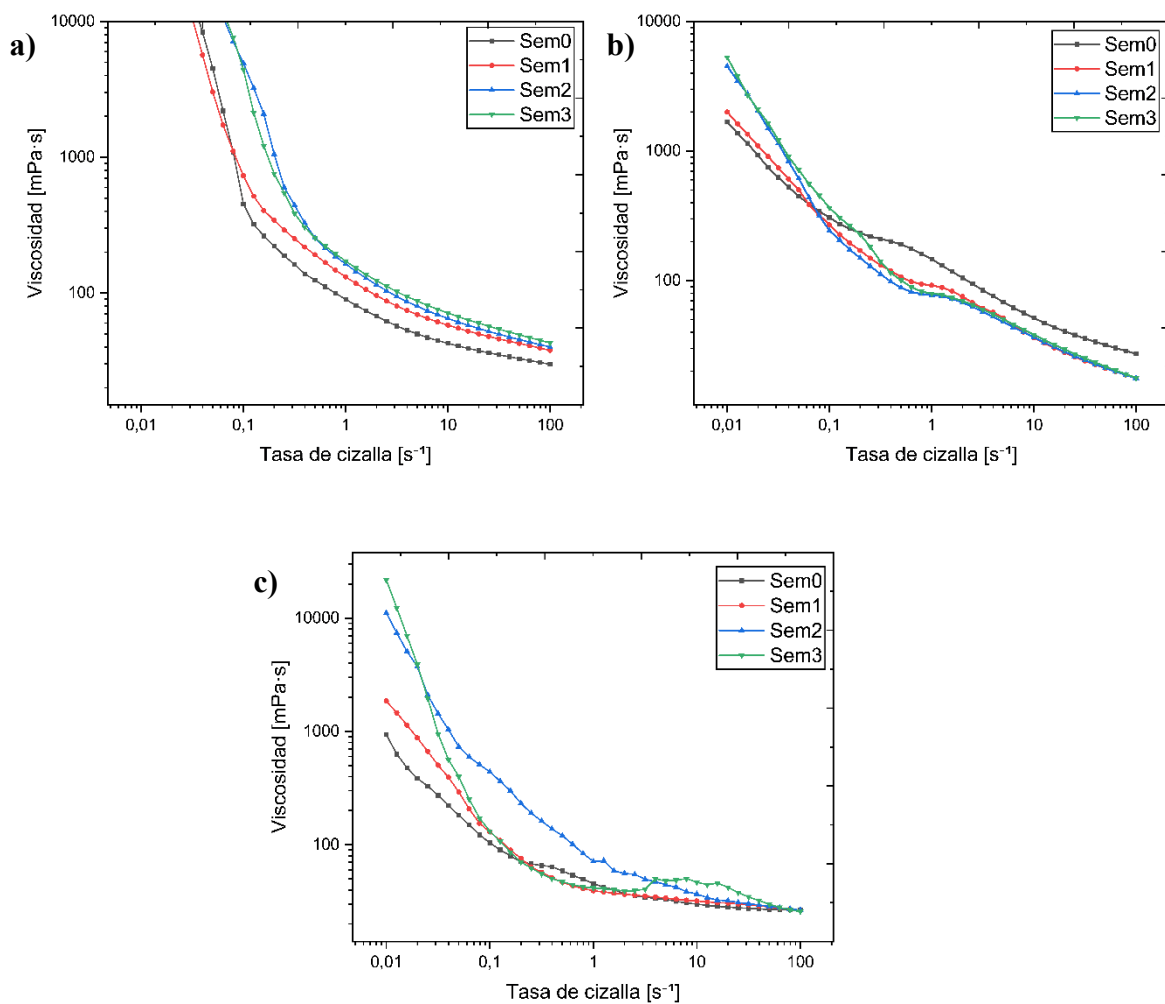
4.2 Caracterización del comportamiento reológico en ausencia de un campo magnético estático y uniforme

4.2.1 Evolución de la curva de viscosidad en función de la tasa de cizalla a través del tiempo

Se evaluó la dependencia de la viscosidad de las emulsiones en relación con la velocidad de cizalla, a lo largo del tiempo. A partir de la **Figura 7**, se observa un comportamiento reofluidizante para las tres formulaciones, pues la viscosidad disminuye continuamente al aumentar la tasa de cizalla, típico de emulsiones O/W en el régimen de moderadamente concentradas a concentradas donde la red de gotas se desestructura y se alinea bajo flujo (dos Santos et al., 2014). A bajas tasas de cizalla, se puede observar la separación entre curvas tomadas en diferentes semanas, lo cual puede estar asociado a una viscosidad de reposo alta e incluso un pequeño esfuerzo umbral, asociado a una microestructura conectada que opone resistencia inicial al movimiento. El cambio en la inclinación de la curva en la región intermedia puede deberse a rompimiento y reacomodo progresivo de agregados, mientras que la convergencia parcial a altas tasas revela un régimen dominado por la fase continua. En conjunto, los perfiles concuerdan con sistemas pseudoplásticos, como se reporta para emulsiones con fracción dispersa elevada (Arinina et al., 2020; Mason et al., 1996).

Figura 7.

Curvas de viscosidad en función del tasa de cizalla para las emulsiones estabilizadas con CPC (a), TNP10 (b) y TNP40 (c), semana 0 a 3.



En casos CPC (**Figura 7.**) y TNP40 (**Figura 7.**) se observa un incremento temporal de la viscosidad que no puede atribuirse a disminución del tamaño medio de gota ni a aumento de la fracción volumétrica dispersa. Una interpretación congruente con la evidencia es la generación de emulsiones múltiples (W/O/W) y la expansión osmótica del compartimento acuoso interno: el agua migra desde la fase continua hacia las gotículas internas a través de la fase oleosa, aumenta la “pseudofase” interna y, con ello, la resistencia al flujo (en especial a bajas tasas de cizalla). Esta reconfiguración puede dar lugar a máximos transitorios de viscosidad seguidos de una atenuación

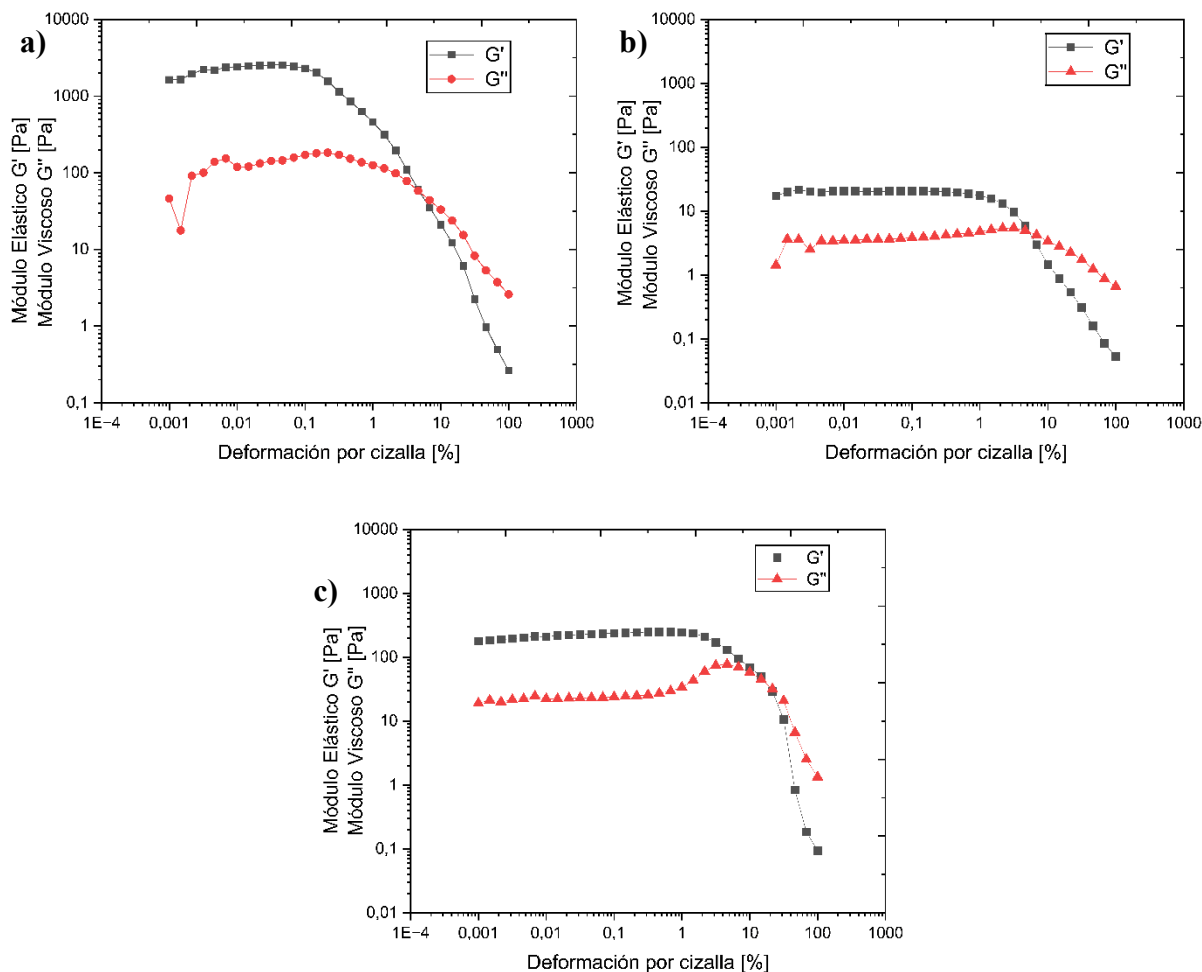
asociada a redistribución de tamaños y/o ruptura parcial de la múltiple. (Cárdenas & Castro, 2003); En el caso de la emulsión con TNP10 (**Figura 7.**), domina una disminución sostenida de la viscosidad por encima de 0.1 1/s, que se puede atribuir al crecimiento de las gotas por coalescencia o maduración de Ostwald, que reduce la relación de área interfacial a volumen de gota y debilita la red interna de la emulsión (Arinina et al., 2020; Weiss & McClements, 2000)

4.2.2 Barridos de amplitud

En la **Figura 8.**, se presentan los resultados de los barridos de amplitud en donde, a bajas deformaciones, todas las formulaciones se comportan como sólidos viscoelásticos débiles en donde $G' > G''$ y ambos módulos se mantienen casi constantes, señal de que la red interna de la emulsión permanece intacta dentro de la región lineal viscoelástica (LVE). El valor “meseta” de G' refleja la rigidez inicial, pues cuanto mayor es, más resistente será la red de gotas a pequeñas perturbaciones (Gómez-Sanabria et al., 2024). Al aumentar la deformación, el criterio para conocer el fin del LVE suele tomarse cuando G' cae más del 10% respecto al valor constante, seguido a veces de un cruce entre G' y G'' que marca la cedencia y el tránsito a un régimen dominante líquido; este patrón es característico en emulsiones concentradas con redes cohesivas o débilmente gelificadas (Ghannam et al., 2023; Mason et al., 1996).

Figura 8.

Barridos de amplitud para las emulsiones estabilizadas con CPC (a), TNP10 (b) y TNP40 (c), semana 0.



Al analizar la emulsión con CPC (**Figura 8.**), se observa el G' más alto en la zona lineal, lo que indica una red más rígida y cohesionada que en las formulaciones con TNP10 (**Figura 8.**) y TNP40 (**Figura 8.**). Esta mayor rigidez suele acompañarse de cedencia a menores deformaciones, mientras que las formulaciones con Tergitol que presentan G' más bajo toleran algo más de deformación antes de romper la linealidad (Gómez-Sanabria et al., 2024). La diferencia en el comportamiento reológico de emulsiones preparadas con TNP10 y TNP40 se puede asociar al valor de HLB, pues mayor etoxilación tiende a generar capas más hidrofílicas y micelas libres que, a ciertas concentraciones, induce una red menos rígida por menor refuerzo interfacial y, por lo tanto, un G' mayor.

4.3 Caracterización del comportamiento reológico en presencia de un campo magnético estático y uniforme

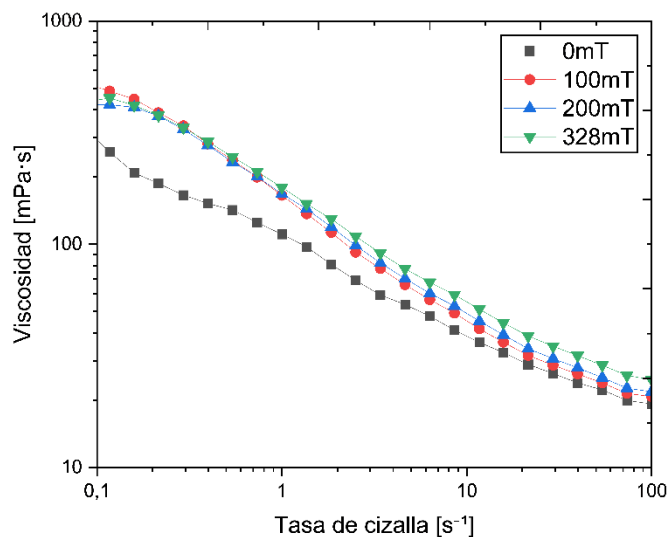
Se decidió continuar con el estudio, únicamente con las emulsiones estabilizadas con TNP10 y TNP40, dado que fueron las que presentaron mayor estabilidad reológica en los ensayos previos. A partir de ello, se efectuó una prueba preliminar bajo campo magnético con ambas formulaciones; sin embargo, en el sistema con TNP40 no se obtuvo un comportamiento replicable, tal como se evidencia en el **Apéndice C. Comportamiento magnetoreológico TNP40**. Por lo tanto, se continuó trabajando exclusivamente con TNP10 para el estudio de las propiedades magnéticas.

4.3.1 Efecto magneto-viscoso a diferentes tasas de cizalla con campo magnético estático y uniforme

En la **Figura 9.**, se presentan las curvas de viscosidad contra tasa de cizalla de la emulsión estabilizada con TNP10, para campos magnéticos estáticos y uniformes de diferentes intensidades. Como se puede observar, la emulsión experimenta un incremento sostenido de la viscosidad aparente en el rango de bajas a medias tasas de cizalla como función de la intensidad del campo magnético. Adicionalmente, es notable que el efecto del campo sobre la viscosidad de la emulsión es mayor a bajas tasas de deformación. Ambas observaciones son consistentes con predicciones numéricas del comportamiento reológico de emulsiones magnéticas diluidas (Capobianchi et al., 2021) y con resultados experimentales bajo condiciones similares a las usadas en esta investigación (Gómez-Sanabria et al., 2024).

Figura 9.

Curvas de viscosidad en función de la tasa de cizalla para la emulsión estabilizada con TNP10 bajo diferentes intensidades de campos magnéticos constantes.



El incremento de la viscosidad se atribuye a la formación de estructuras en forma de agregados de nanopartículas (fase dispersa) y de gotas que varían en número, especialmente bajo el efecto del campo magnético como resultado de las interacciones dipolo-dipolo, generando una mayor disipación viscosa que se traduce en un incremento de viscosidad (Khajehsaeid et al., 2022b). Este autoensamblaje de origen dipolar domina en la región de baja tasa de cizalla sobre las fuerzas hidrodinámicas y la red anisotrópica permanece íntegra (Gómez-Sanabria et al., 2024). Por el contrario, a altas tasas de cizalla, las curvas de viscosidad convergen porque el cizallamiento rompe los agregados o cadenas, de modo que las fuerzas viscosas dominan y el aporte magnético se debilita; por lo tanto, en este régimen el sistema vuelve a un comportamiento reofluidizante controlado por la fase dispersa (Capobianchi et al., 2021; Khajehsaeid et al., 2022b).

4.3.2 Efecto magneto-viscoso a distintas tasas de cizalla bajo un campo magnético estático creciente

Se evaluó la dependencia del efecto magneto-viscoso respecto a la tasa de cizalla aplicando tres valores constantes (1, 5 y 10 s⁻¹), y determinando el aumento de viscosidad en función de la intensidad del campo magnético.

La **Figura 10.** nos permite identificar que, de forma similar a lo observado en la sección previa, el sistema presenta una doble respuesta: un aumento de la viscosidad asociado al efecto del campo magnético, el cual es más pronunciado a bajas tasas de cizalla.

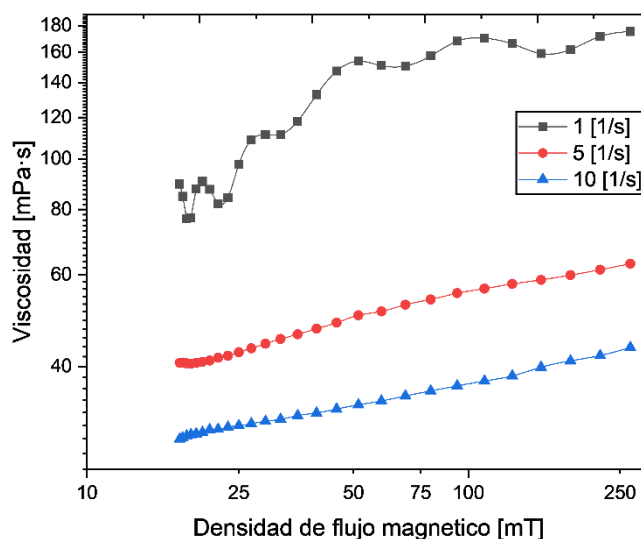
Como ya se ha mencionado, en emulsiones magnéticas, la literatura muestra que el campo genera deformación de las gotas hacia elipsoides y una tendencia a orientarse en la dirección del campo magnético. Adicionalmente, en el caso de emulsiones magnéticas concentradas, la formación de agregados y columnas de gotas incrementa la respuesta viscoelástica a bajas tasa de cizalla, y al aumentar esta, la fragmentación de dichas estructuras atenúa el efecto magnetoviscoso (Khajehsaeid et al., 2022a). Por otro lado, se ha demostrado que, en mezclas de crudo ferrofluido, los asfaltenos se adsorben sobre la superficie de las nanopartículas, reduciendo la respuesta magnetoviscosa, lo que indica una modulación en la reorganización microestructural (Contreras–Mateus et al., 2022; Gómez-Sanabria et al., 2024).

Como se puede ver en la **Figura 10.**, para el caso de tasa de cizalla de 1 s⁻¹, la viscosidad crece de forma marcada con el campo y presenta pequeñas oscilaciones, coherentes con ciclos de formación–ruptura de estructuras dipolares cuando la energía magnética supera las fuerzas viscosas que son aún débiles, generando estas fluctuaciones (Khajehsaeid et al., 2022a). También se puede ver cómo a campos bajos la curva presenta una pendiente marcada, pues la emulsión es

más sensible al efecto magnético, ya que el sistema se encuentra lejos de su valor de saturación, y cómo se va atenuando a medida que se acerca a un estado casi saturado.

Figura 10.

Efecto del campo magnético en la viscosidad aparente de la emulsión estabilizada con TNPI0 a diferentes tasas de cizalla.



Por otra parte, en las curvas a 5 s^{-1} y 10 s^{-1} de tasa de cizalla, el comportamiento de la viscosidad es consistente, pues sigue aumentando con el campo magnético, pero lo hace de manera más moderada y estable que a baja cizalla. La acción del flujo fragmenta con rapidez las estructuras internas inducidas por el campo, de modo que solo subsisten agregados cortos y transitorios; por eso la curva avanza con un trazo limpio, casi lineal durante buena parte del recorrido, y muestra una curvatura suave cuando el campo es alto, señal del acercamiento a la saturación magnética que reduce la ganancia adicional (De Vicente et al., 2011). Desde una perspectiva microestructural, la acción de la cizalla restringe la longitud efectiva de las cadenas y homogeneiza su contribución a la resistencia al flujo, lo que atenúa el efecto magnetoviscoso sin eliminarlo (Ivanov & Zubarev, 2020).

4.3.3 Efecto magneto-viscoso a tasa de cizalla constante bajo un campo magnético estático y uniforme mantenido

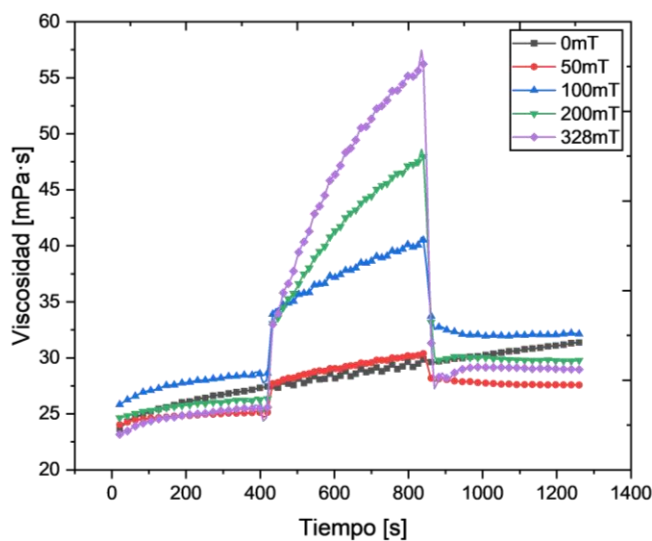
Los resultados de viscosidad contra tiempo a intensidad del campo magnético constante son presentados en la **Figura 11.** Los resultados para las cinco curvas tomadas a una tasa de cizalla constante de 10 s^{-1} muestran una respuesta magnetoviscosa rápida, graduable y altamente reversible. En el primer tramo sin campo, la viscosidad se mantiene estable, lo que caracteriza el estado base de la emulsión, al iniciar el pulso con el campo perpendicular al flujo, la curva muestra un aumento inmediato de viscosidad cuya magnitud escala con la intensidad aplicada: cuanto mayor es el campo, mayor es el salto y más alto el valor que se alcanza durante los siete minutos del segundo tramo, esta subida rápida es lo esperado pues un campo más intenso refuerza la magnetización de las nanopartículas, incrementa la atracción dipolo a dipolo y favorece la formación de cadenas y estructuras internas que ocurre en tiempos muy cortos incrementando de manera efectiva la resistencia al flujo de manera estable y con poca ondulación. En tasas de cizalla bajas, estas estructuras se mantienen, aunque en forma acortada y continuamente renovada por la acción del flujo (De Vicente et al., 2011; Ivanov & Zubarev, 2020). La orientación perpendicular del campo favorece el apilamiento transversal y la conectividad de dominios magnéticos, lo que explica la fuerte sensibilidad de la viscosidad al nivel de campo, esto es un comportamiento común en emulsiones con ferrofluidos y suspensiones magnéticas bajo condiciones comparables (Bossis et al., 2002; Gómez-Sanabria et al., 2024; Khajehsaeid et al., 2022a).

Al retirar el campo, la viscosidad cae con rapidez y regresa muy cerca del valor inicial, lo que confirma una reversibilidad esencialmente física, gobernada por la desintegración de las estructuras inducidas cuando desaparece la interacción magnética. La ausencia de histéresis apreciable entre el estado antes y después del pulso sugiere que el sistema no sufre envejecimiento

ni cambios irreversibles en la estructura de la emulsión durante el ciclo de siete minutos; rasgo característico de formulaciones estabilizadas donde el surfactante preserva la dispersión al cesar el estímulo. Este equilibrio entre organización por campo y desorganización por cizalla coincide con la teoría y con múltiples resultados experimentales en emulsiones con partículas magnéticas (De Vicente et al., 2011; Gómez-Sanabria et al., 2024; Ivanov & Zubarev, 2020; Shliomis Ben-, 1972)

Figura 11.

Respuesta de la emulsión estabilizada con TNP10 a pulsos magnéticos de distinta intensidad, a una tasa de cizalla constante de 10 s^{-1} .



5. Conclusiones.

Se prepararon emulsiones estables de tipo O/W empleando dos surfactantes de naturaleza no iónica, Tergitol NP-10 y NP-40 (TNP10 y TNP40). Por otra parte, el surfactante catiónico: cloruro de hexadecilpiridinio monohidratado (CPC) no permitió una formulación estable dentro del periodo de estudio.

El análisis microscópico y macroscópico mostró que los surfactantes no iónicos mantuvieron tamaños de gota estables y un crecimiento controlado. Por su parte, CPC evidenció una disminución del tamaño promedio al final del seguimiento por pérdida selectiva de gotas grandes asociada a ruptura parcial.

En los tres sistemas se detectaron estructuras W/O/W, marcadas en CPC y limitadas en TNP10 y TNP40, sin comprometer la integridad global de estas últimas. A pesar de su clarificación comparable a TNP40, la inestabilidad observada descarta a CPC como sistema viable. En conjunto, TNP10 y TNP40 se consideran estables en el periodo evaluado, destacando este último por su mayor robustez en almacenamiento en reposo.

Todas las formulaciones mostraron un comportamiento refluidizante y dominio elástico en la zona lineal ($G' > G''$); CPC presentó una red rígida pero frágil (cedencia temprana), mientras que los demás surfactantes exhibieron respuestas más equilibradas, acordes con una microestructura más estable. Para la emulsión seleccionada (TNP10), bajo campo magnético estático y uniforme, la viscosidad aumentó de forma monótona con la intensidad de campo en bajas-medias tasas de cizalla y se atenuó a altas tasas por desestructuración inducida por el flujo; las rampas logarítmicas revelaron mayor sensibilidad del incremento de viscosidad a bajas tasas de cizalla, y los ciclos de

aplicación y retiro del campo, evidenciaron una respuesta inmediata y reversible con recuperación casi total al retirar el campo.

El comportamiento reológico bajo la influencia de un campo magnético y sin esta confirmó la coherencia del sistema con el magnetoviscoso clásico descrito para ferrofluidos y emulsiones magnéticas, evidenciado en la formación y alineación de agregados a bajas tasas de cizalla, su debilitamiento a altas tasas y la reversibilidad al suprimir el campo. Este patrón, reflejado en un incremento de viscosidad ajustable, su dependencia con la tasa de cizalla y la respuesta reversible frente a ciclos de campo respalda el cumplimiento de los objetivos de caracterización planteados. En conjunto, el análisis integral permite concluir que TNP10 y TNP40 cumplen los criterios de estabilidad en el periodo evaluado, destacándose TNP40 para condiciones de almacenamiento en reposo y TNP10 como alternativa adecuada para aplicaciones que requieran control reológico activo mediante campo magnético.

6. Recomendaciones

Como trabajo futuro, se recomienda profundizar en la caracterización interfacial, idealmente con presencia y ausencia de campo magnético que permita vincular de forma directa las propiedades de la interfaz con la estabilidad y la respuesta reológica del sistema.

Referencias Bibliográficas.

- Abu Tarboush, B. J., & Husein, M. M. (2015). Dispersed Fe₂O₃ nanoparticles preparation in heavy oil and their uptake of asphaltenes. *Fuel Processing Technology*, 133, 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.049>
- Arinina, M. P., Zuev, K. V., Kulichikhin, V. G., & Malkin, A. Y. (2020). Effect of Composition and Interfacial Tension on the Rheology and Morphology of Heavy Oil-In-Water Emulsions. *ACS Omega*, 5(27), 16460–16469. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00769>
- Bielas, R., Hornowski, T., Paulovičová, K., Rajňák, M., & Józefczak, A. (2020). The effect of magnetic particles covering the droplets on the heating rate of Pickering emulsions in the AC magnetic field. *Journal of Molecular Liquids*, 320. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114388>
- 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>
- Bossis, G., Volkova, O., Lacis, S., & Meunier, A. (2002). *Magnetorheology: Fluids, Structures and Rheology* (pp. 202–230). https://doi.org/10.1007/3-540-45646-5_11
- Capobianchi, P., Lappa, M., Oliveira, M. S. N., & Pinho, F. T. (2021). *Shear rheology of a dilute emulsion of ferrofluid droplets dispersed in a non-magnetizable carrier fluid under the influence of a uniform magnetic field*. <https://doi.org/10.1122/8.0000226>
- Cárdenas, A., & Castro, E. (2003). *BREAKING OF MULTIPLE EMULSIONS UNDER OSMOTIC PRESSURE AND THE EFFECT OF W/O RELATION*. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=33908407>

- Cheng, H., Li, Z., Li, Y., Shi, Z., Bao, M., Han, C., & Wang, Z. (2020). Multi-functional magnetic bacteria as efficient and economical Pickering emulsifiers for encapsulation and removal of oil from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, *560*, 349–358. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.045>
- Contreras-Mateus, M. D., Chaves-Guerrero, A., Sánchez, F. H., & Nassar, N. N. ((2024) .نشأت ن. Ferrofluids and magnetism in the oil industry: Theories, challenges, and current applications—A comprehensive review. *Physics of Fluids*, *36*(12), 121302. <https://doi.org/10.1063/5.0241131>
- Contreras–Mateus, M. D., López–López, M. T., Ariza–León, E., & Chaves–Guerrero, A. (2021). Rheological implications of the inclusion of ferrofluids and the presence of uniform magnetic field on heavy and extra-heavy crude oils. *Fuel*, *285*, 119184. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119184>
- Contreras–Mateus, M. D., Sánchez, F. H., Cañas–Martínez, D. M., Nassar, N. N., & Chaves–Guerrero, A. (2022). Effect of asphaltene adsorption on the magnetic and magnetorheological properties of heavy crude oils and Fe₃O₄ nanoparticles systems. *Fuel*, *318*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123684>
- De Vicente, J., Klingenberg, D. J., & Hidalgo-Alvarez, R. (2011). Magnetorheological fluids: A review. In *Soft Matter* (Vol. 7, Issue 8, pp. 3701–3710). <https://doi.org/10.1039/c0sm01221a>
- Derkach, S. R. (2009). Rheology of emulsions. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 151, Issues 1–2, pp. 1–23). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.001>

- dos Santos, R. G., Bannwart, A. C., & Loh, W. (2014). Phase segregation, shear thinning and rheological behavior of crude oil-in-water emulsions. *Chemical Engineering Research and Design*, *92*(9), 1629–1636. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.12.002>
- Enayat, S., Safa, M. A., Tavakkoli, M., Valdes, H., Rashed, A. M., Ghloum, E. F., Gharbi, R., Santhanagopalan, S., & Vargas, F. M. (2021). Novel Nanoparticle-Based Formulation to Mitigate Asphaltene Deposition. *Energy and Fuels*, *35*(16), 12974–12981. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00659>
- Forgiarini, A. M., Marquez, R., & Salager, J. L. (2021). Formulation improvements in the applications of surfactant-oil-water systems using the hldn approach with extended surfactant structure. *Molecules*, *26*(12). <https://doi.org/10.3390/molecules26123771>
- Ghannam, M. T., Selim, M. Y. E., Zekri, A. Y., & Esmail, N. (2023). Rheological Assessment of Oil-Xanthan Emulsions in Terms of Complex, Storage, and Loss Moduli. *Polymers*, *15*(2). <https://doi.org/10.3390/polym15020470>
- Gómez Sanabria, V., & Alfonso Mercado Ojeda en, R. (2025). *EVALUACIÓN MAGNETOREOLÓGICA DE EMULSIONES MAGNÉTICAS I Evaluación reológica y magnetoreológica de emulsiones magnéticas.*
- 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>
- Ivanov, A. O., & Zubarev, A. (2020). Chain formation and phase separation in ferrofluids: The influence on viscous properties. *Materials*, *13*(18). <https://doi.org/10.3390/ma13183956>

- Khajehsaeid, H., Alagheband, N., & Babil, P. K. (2022a). On the Yield Stress of Magnetorheological Fluids. *Chemical Engineering Science*, 256. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117699>
- Khajehsaeid, H., Alagheband, N., & Babil, P. K. (2022b). On the Yield Stress of Magnetorheological Fluids. *Chemical Engineering Science*, 256. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117699>
- Kolhatkar, A. G., Jamison, A. C., Litvinov, D., Willson, R. C., & Lee, T. R. (2013). Tuning the magnetic properties of nanoparticles. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 14, Issue 8, pp. 15977–16009). <https://doi.org/10.3390/ijms140815977>
- Leal-Calderon, F., Schmitt, V., & Bibette, J. (2007). *Emulsion Science BASIC PRINCIPLES SECOND EDITION*.
- 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. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 277). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102117>
- Mason, T. G., Bibette, J., & Weitz, D. A. (1996). Yielding and Flow of Monodisperse Emulsions. In *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* (Vol. 179).
- McClements, D. J. (n.d.). *Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability*. Retrieved October 1, 2025, from <https://www.proquest.com/docview/199136626/fulltextPDF?pq-origsite=primo&searchKeywords=Critical%20Review%20of%20Techniques%20and%20M>

ethodologies%20for%20%20Characterization%20of%20Emulsion%20Stability&sourcetype=Scholarly%20Journals

- Mohammadpour, M., Malayeri, M. R., Kazemzadeh, Y., & Riazi, M. (2023). On the impact of oil compounds on emulsion behavior under different thermodynamic conditions. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-42886-5>
- Montagne, F., Mondain-Monval, O., Pichot, C., Mozzanega, H., & Issari, A. E. (2002). Preparation and characterization of narrow sized (o/w) magnetic emulsion. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (Vol. 250).
- Muschiolik, G. (2007). Multiple emulsions for food use. In *Current Opinion in Colloid and Interface Science* (Vol. 12, Issues 4–5, pp. 213–220). <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.07.006>
- Osial, M., Pregowska, A., Warczak, M., & Giersig, M. (2023). Magnetorheological fluids: A concise review of composition, physicochemical properties, and models. In *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* (Vol. 34, Issue 16, pp. 1864–1884). SAGE Publications Ltd. <https://doi.org/10.1177/1045389X231157357>
- Pánek, J., Filippov, S. K., Koňák, Č., Nallet, F., Noirez, L., Karlsson, G., & Štěpánek, P. (2011). Polymeric nanoparticles stabilized by surfactants investigated by light scattering, small-angle neutron scattering, and Cryo-TEM methods. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32(6), 888–897. <https://doi.org/10.1080/01932691.2010.488475>
- Rosensweig, R. E. (2014). 1.3 Magnetic Fluids. In *Ferrohydrodynamics*. Dover Publications. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011YL6W4/ferrohydrodynamics/magnetic-fluids>

- Salager, J. L., Forgiarini, A., Márquez, L., Peña, A., Pizzino, A., Rodriguez, M. P., & Rondón-González, M. (2004). Using emulsion inversion in industrial processes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108–109, 259–272. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.10.008>
- Salager, J.-L. (2007). *LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES REOLOGIA Y PROCESOS UNIVERSIDAD DE LOS ANDES FACULTAD DE INGENIERIA ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte A Introducción y Conceptos de Formulación Fisicoquímica CUADERNO FIRP S747-A CUADERNO FIRP S747-A en español.*
- Schramm, L. L. (2005). Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications. In *Emulsions, Foams, and Suspensions*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527606750.fmatter>
- Sharma, T., Kumar, G. S., Chon, B. H., & Sangwai, J. S. (2015). Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 324–334. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.026>
- Shi, X., Qi, D., Lin, C., & Li, J. (2024). A technical review on characterization methods for structures and properties of emulsion. In *APL Materials* (Vol. 12, Issue 11). American Institute of Physics. <https://doi.org/10.1063/5.0241903>
- Shliomis Ben-, M. (1972). *Effective Viscosity Of Magnetic Suspensions*. <https://www.researchgate.net/publication/230597023>

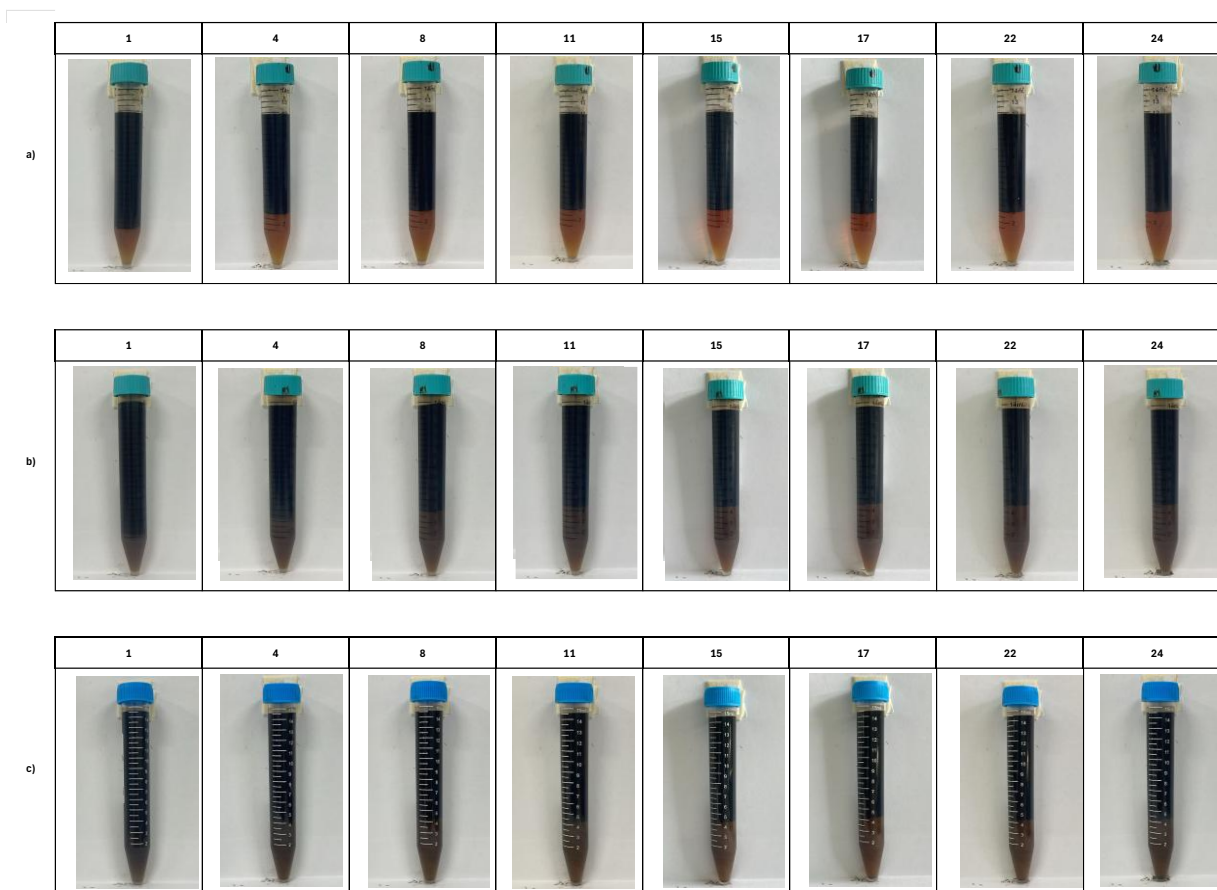
- Tadros, T. F. (1994). Fundamental principles of emulsion applications. In *SURFACES A rheology and their ZENECA Agrochemicals* (formerly part of the. In *Colloids and Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects* (Vol. 91).
- Tadros, T. F. . (2016). *Emulsions : formation, stability, industrial applications*. De Gruyter.
- Tian, Y., Zhou, J., He, C., He, L., Li, X., & Sui, H. (2022). The Formation, Stabilization and Separation of Oil–Water Emulsions: A Review. In *Processes* (Vol. 10, Issue 4). MDPI. <https://doi.org/10.3390/pr10040738>
- Wang, D., Yang, D., Huang, C., Huang, Y., Yang, D., Zhang, H., Liu, Q., Tang, T., Gamal El-Din, M., Kempfi, T., Perdicakis, B., & Zeng, H. (2021). Stabilization mechanism and chemical demulsification of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry: A review. In *Fuel* (Vol. 286). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119390>
- Weiss, J., & McClements, D. J. (2000). Influence of Ostwald ripening on rheology of oil-in-water emulsions containing electrostatically stabilized droplets. *Langmuir*, *16*(5), 2145–2150. <https://doi.org/10.1021/la9909392>
- 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>

Apéndices

Apéndice A. Clarificación de emulsión crudo-ferrofluido/agua.

Figura A1.

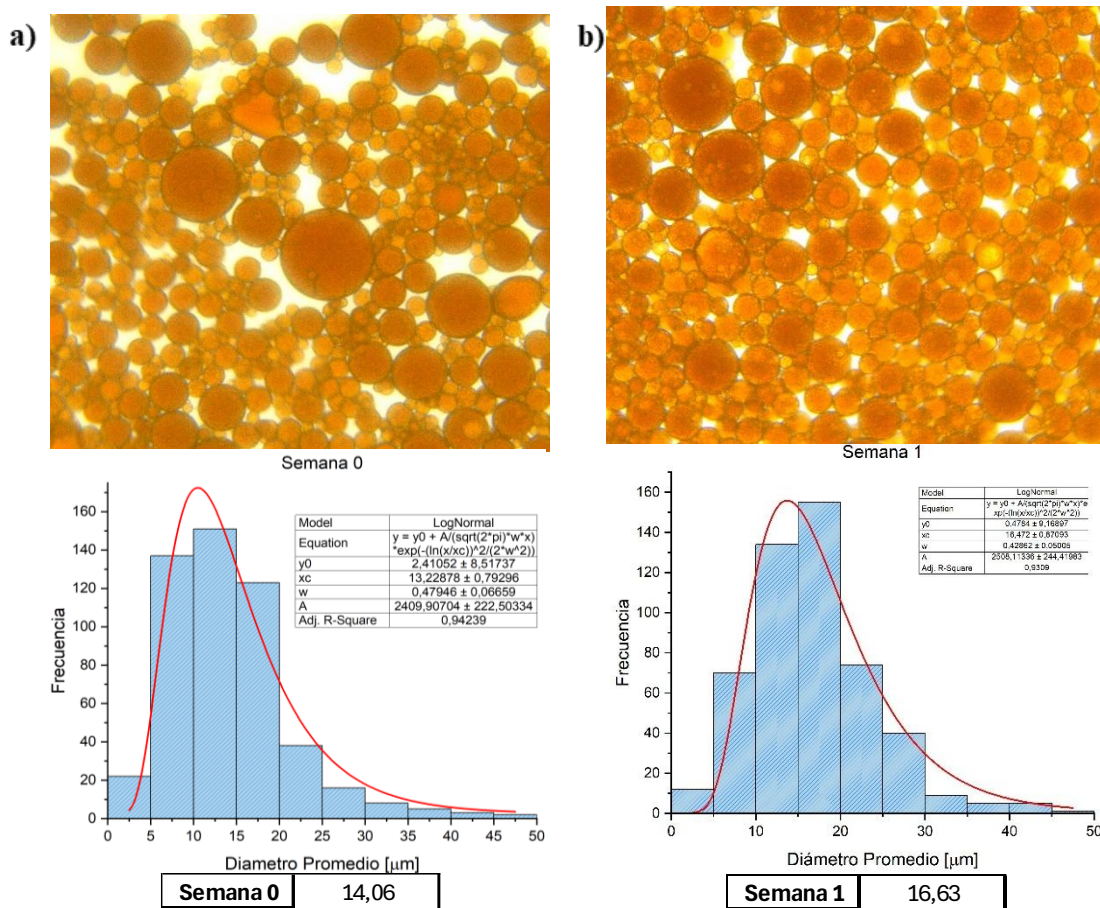
Seguimiento fotografico de la estabilidad de las emulsiones. (a) CPC, (b) TNP10, (c) TNP40



Apéndice B. Distribución del tamaño de gota y microscopías

Figura B1.

Distribución del tamaño de gota y microscopías semanas 0 – 3 Microscopías (40x) y distribución del diámetro promedio de gotas con ajuste log-normal para la emulsión estabilizada con CPC para semanas 0 (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d)



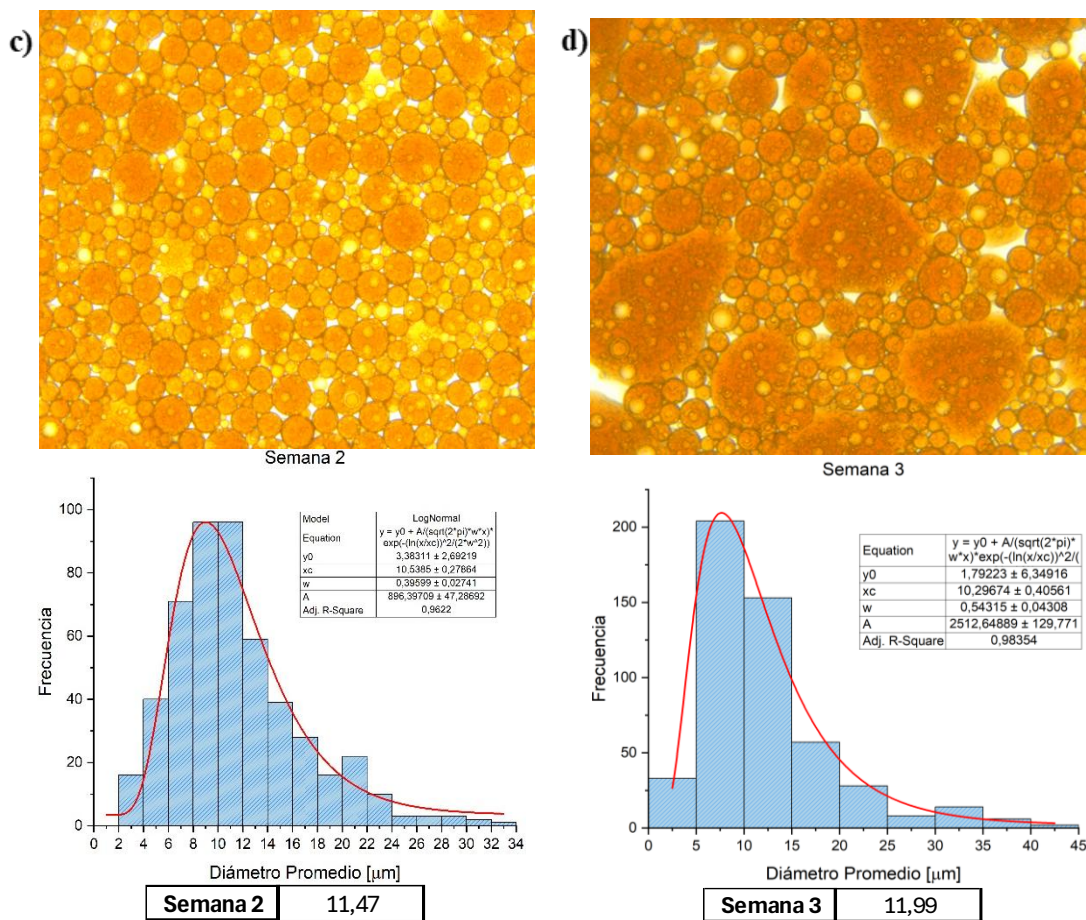
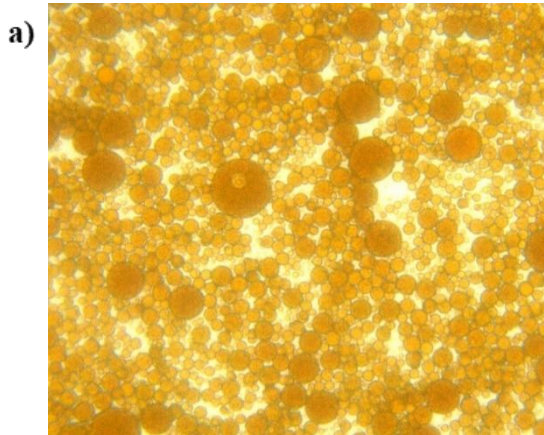
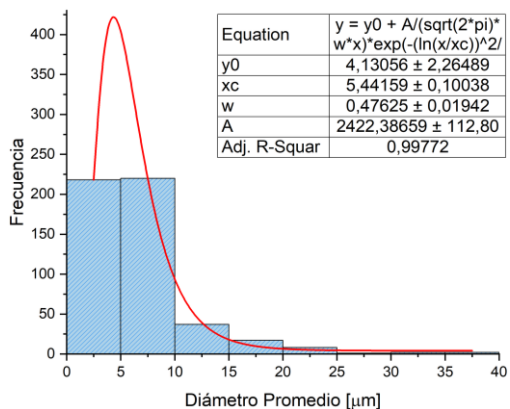


Figura B2.

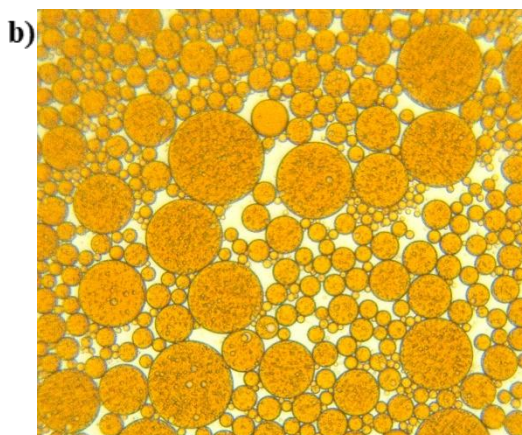
Distribución del tamaño de gota y microscopías semanas 0 – 3 Microscopías (40x) y distribución del diámetro promedio de gotas con ajuste log-normal para la emulsión estabilizada con TNP10 para semanas 0 (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d)



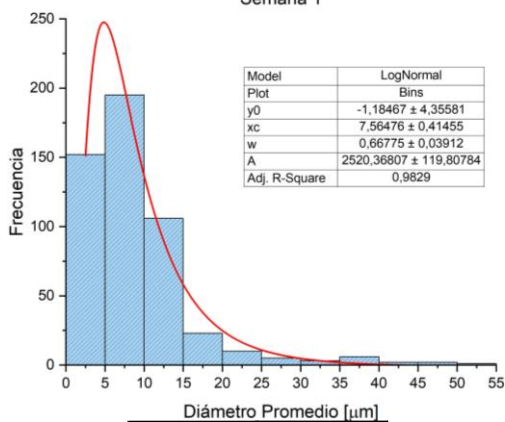
Semana 0



Semana 0 6,70



Semana 1



Semana 1 9,01

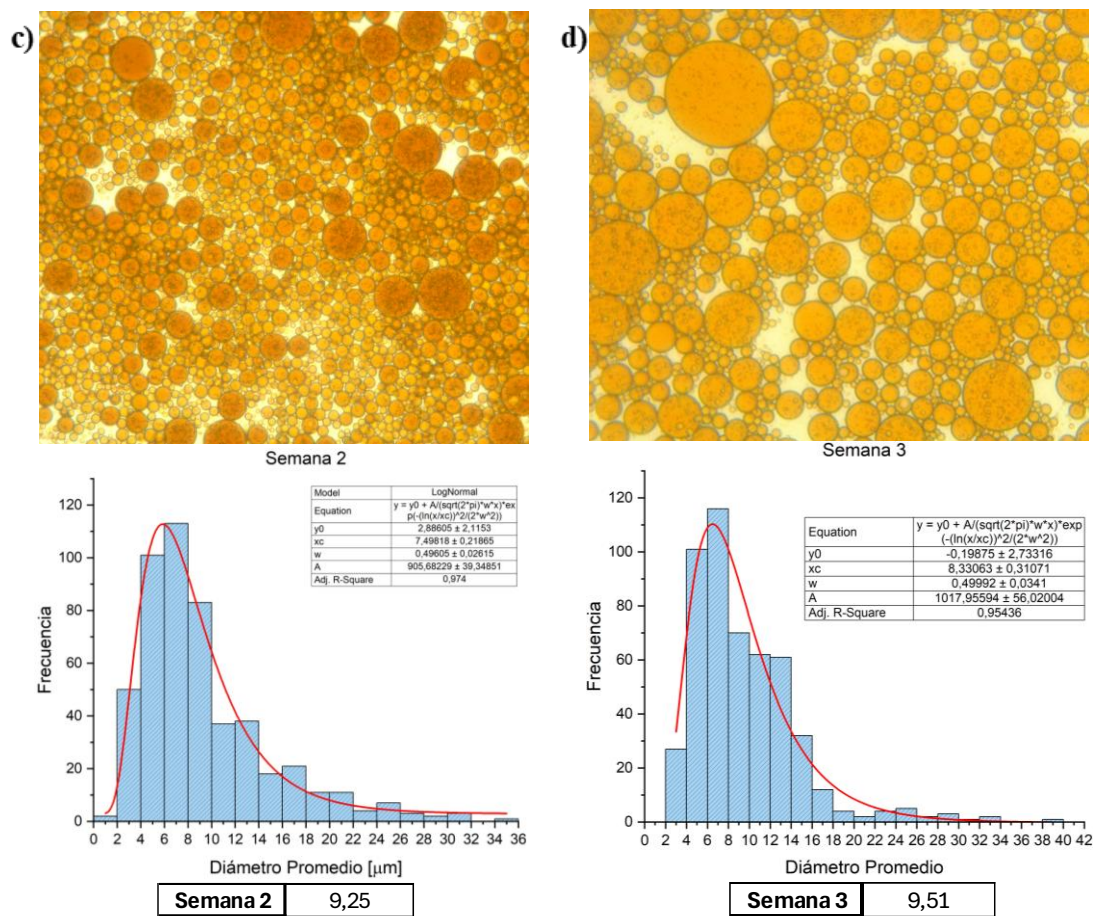
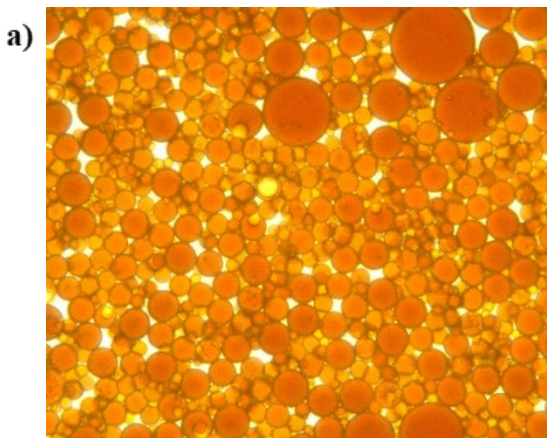
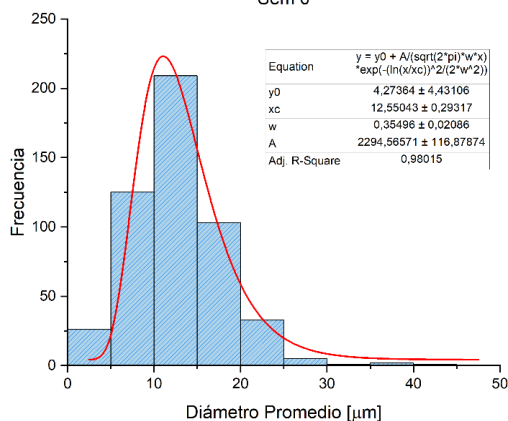


Figura B3.

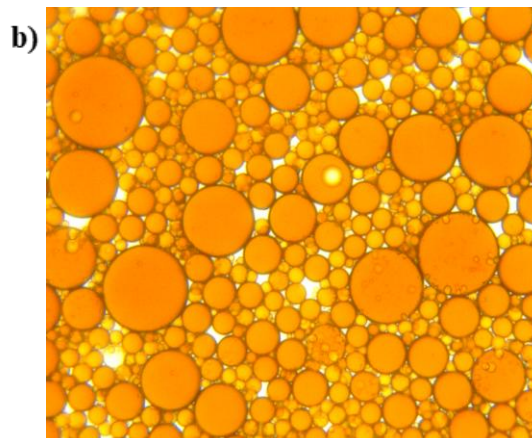
Distribución del tamaño de gota y microscopías semanas 0 – 3 Microscopías (40x) y distribución del diámetro promedio de gotas con ajuste log-normal para la emulsión estabilizada con TNP40 para semanas 0 (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d)



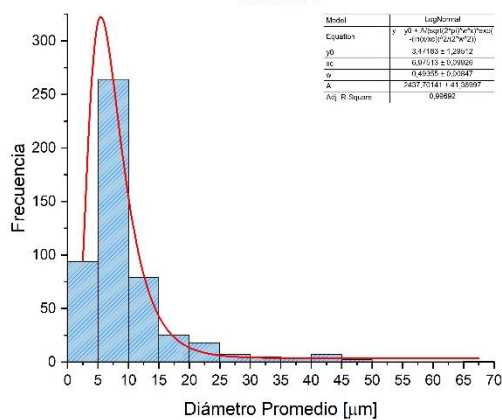
Sem 0



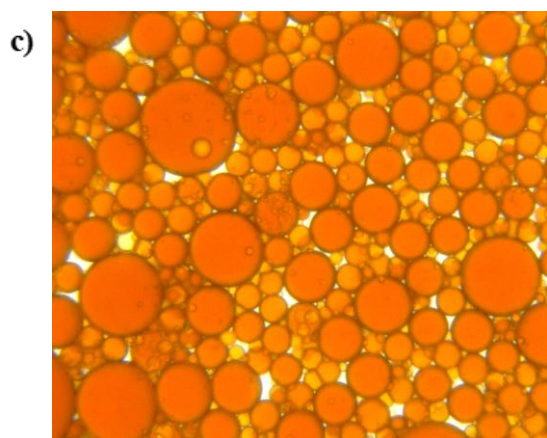
Semana 0 12,76



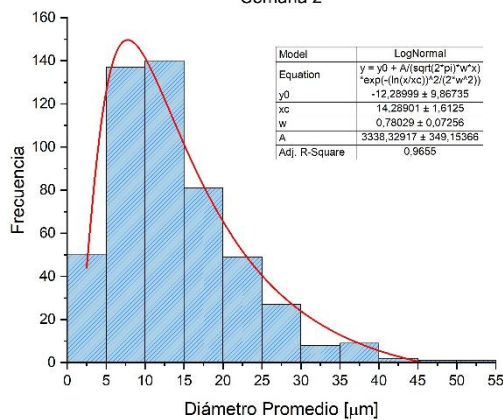
Semana 1



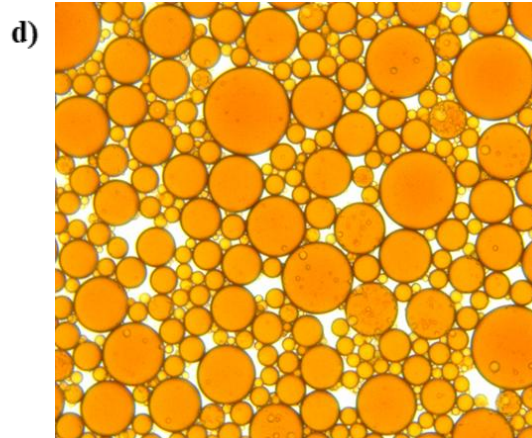
Semana 1 9,81



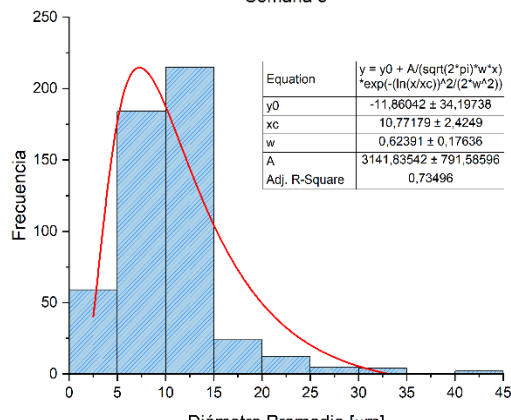
Semana 2



Semana 2 13,71



Semana 3



Semana 3 10,31

Apéndice C. Comportamiento magnetoreológico TNP40

Figura C1

Respuesta de la emulsión estabilizada con TNP40 a un pulso magnético de 328mT de intensidad, a una tasa de cizalla constante de 10 s^{-1} .

