

Formulación y caracterización de emulsiones magnéticas aceite-agua.

Valentina Gómez Sanabria y Laura Gineth Lucas Lancheros

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Químico

Director

Arlex Chaves Guerrero

Doctor en Ingeniería Química

Codirector

Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Doctor en Ingeniería química

María Daniela Contreras Mateus

Magister en Ingeniería química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Programa Académico

Bucaramanga

2022

**Agradecimientos**

*A Dios por ser nuestra fortaleza.*

*A nuestras familias por ser la brújula que nos guía, la motivación constante día a día y la base más fuerte que neutraliza los momentos ácidos de la vida.*

*A nuestra alma mater la Universidad Industrial de Santander por su formación integral a lo largo de este camino isobaro.*

*A María Daniela Contreras por acompañarnos incondicionalmente en este proceso, por ser un ejemplo a seguir, por disminuir la entropía que en ocasiones nos impedía avanzar y por enseñarnos que en ocasiones es necesario ser reo-fluidizante ante las adversidades para encontrar una verdadera solución.*

*A los profesores Arlex Chaves Guerrero y Ronald Alfonso Mercado Ojeda por la transferencia sinérgica de conocimiento que permitió el desarrollo del presente trabajo y contribuyó de manera positiva a nuestra formación.*

**Tabla de Contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	11
1. Objetivos.....	13
1.1 Objetivo general.....	13
1.2 Objetivos específicos .....	13
2. Antecedentes .....	14
3. Materiales y métodos .....	19
3.1 Materiales.....	19
3.2 Métodos.....	19
3.2.1 Diseño de experimentos .....	20
3.2.2 Formulación de las emulsiones O/W .....	20
3.2.2.1 Preparación de dispersiones.....	20
3.2.2.2 Incorporación de las fases.....	20
3.2.3 Seguimiento del envejecimiento de las emulsiones.....	21
3.2.4 Medición de la viscosidad en el tiempo.....	21
3.2.5 Determinación del tamaño promedio de gota .....	21
3.2.6 Caracterización morfológica.....	22
3.2.7 Propiedades reológicas.....	22
3.2.7.1 Prueba ORO.....	22
3.2.7.2 Barrido de amplitud (Strain Sweep). .....	23
3.2.7.3 Barrido de frecuencia.....	23
3.2.7.4 Curvas de flujo. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla.....	23

3.2.8 Propiedades magneto-reológicas .....	23
3.2.8.1 Efecto magneto-viscoso en un sistema de flujo con campo magnético estático uniforme. .....	24
3.2.8.2 Comportamiento viscoelástico en el tiempo. ....	24
3.2.8.3 Efecto magneto-viscoso a diferentes velocidades de deformación.....	24
4. Resultados y discusión.....	25
4.1 Seguimiento del envejecimiento de las emulsiones.....	25
4.2 Medición de la viscosidad en el tiempo.....	28
4.3 Distribución del tamaño promedio de gota.....	30
4.4 Caracterización morfológica.....	32
4.5 Propiedades reológicas.....	33
4.5.1 Prueba ORO.....	33
4.5.2 Barrido de amplitud.....	34
4.5.3 Barrido de frecuencia.....	36
4.5.4 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla.....	37
4.6 Propiedades magneto-reológicas.....	39
4.6.1 Efecto magneto-viscoso en un sistema de flujo con campo magnético estático uniforme..	39
4.6.2 Efecto magneto-viscoso a diferentes velocidades de deformación.....	41
5. Conclusiones.....	45
Referencias Bibliográficas .....	47
Apéndices.....	55

**Lista de Tablas**

Tabla 1. Estudios sobre las formulaciones e interacciones de las emulsiones O/W.....	17
Tabla 2. Diseño factorial $3^2$ .....	20

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Diagrama metodológico .....	19
Figura 2. Modelo establecido para prueba ORO. ....	23
Figura 3. Evaluación visual de la estabilidad de las emulsiones ( $E_{10000-7.5}$ ) al tercer día y posterior a dos meses. (a) Tergitol, (b) CPC, (c) SDBS. ....	26
Figura 4. Seguimiento del creaming para emulsiones estabilizadas con tergitol, (a) $E_{X-2.5}$ , (B) $E_{X-7.5}$ . ....	27
Figura 5. Variación de la viscosidad en función del tiempo para $E_{10000-Y}$ . (a) CPC, (b) Tergitol. 28	
Figura 6. Variación de la viscosidad en el tiempo para emulsiones $E_{X-7.5}$ , (a) CPC, (b) Tergitol. 29	
Figura 7. Microscopías y distribución de tamaño de partícula para emulsiones estabilizadas con Tergitol NANOPARTÍCULA-40. (a-e) $E_{1000-7.5}$ , (b-f) $E_{10000-7.5}$ , (c-g) $E_{10000-2.5}$ . ....	31
Figura 8. Microscopías (SEM) de emulsiones estabilizadas con tergitol ( $E_{10000-2.5}$ ), (a) Ausencia de campo, (b) Campo magnético perpendicular de 0,2 T proporcionado por un imán de neodimio. 33	
Figura 9. Prueba ORO para determinar tixotropía para los sistemas emulsionados a concentraciones de $E_{10000-7.5}$ para ambos surfactantes.....	34
Figura 10. Barrido de amplitud a frecuencia angular de 10 rad/s para emulsiones estabilizadas con CPC y Tergitol respectivamente, (a-b) $E_{X-7.5}$ , (c-d) $E_{10000-Y}$ . ....	35
Figura 11. Barrido de frecuencia a $\gamma = 0,05$ % para emulsiones estabilizadas con CPC y Tergitol respectivamente, (a-b) $E_{X-7.5}$ , (c-d) $E_{10000-Y}$ . ....	37
Figura 12. Viscosidad de las emulsiones en función de la velocidad de cizalla $E_{X-7.5}$ , (a) CPC, (b) Tergitol.....	38

Figura 13. Curva de flujo transitorio a  $E_{10000-7,5}$  donde la zona I está en ausencia de campo, II en presencia de un pulso magnético de 328,13 mT y la III en ausencia de campo, (a) CPC, (b) Tergitol.

..... 40

Figura 14. Efecto magneto-viscoso a  $E_{10000-2,5}$  para tasas de cizallamiento de 1, 10, 25  $s^{-1}$ , (a) CPC,

(b) Tergitol. .... 42

**Lista de Apéndices**

	<b>pág.</b>
Apéndice A. Propiedades de los materiales.....	56
Apéndice B. Seguimiento del envejecimiento de los sistemas emulsionados.....	60
Apéndice C. Seguimiento del creaming de las emulsiones a través del tiempo.....	64
Apéndice D. Variación de la viscosidad en el tiempo.....	66
Apéndice E. Diseño de experimentos.....	68
Apéndice F. Micrografías y distribución de tamaño promedio de gota.....	70
Apéndice G. Caracterización morfológica.....	75

## Resumen

**Título:** Formulación y caracterización de emulsiones magnéticas aceite-agua\*

**Autor:** Valentina Gómez Sanabria, Laura Gineth Lucas Lancheros\*\*

**Palabras Clave:** Emulsión magnética, ferrofluido, surfactante, reología, magneto-reología.

**Descripción:** Recientemente, la integración simultánea de tensioactivos/polímeros y nanopartículas en la estabilización de emulsiones ha cobrado especial relevancia, bajo el supuesto de que puede existir un trabajo sinérgico entre ambos agentes, que permite mejorar la vida útil de la emulsión. En este trabajo, se prepararon emulsiones de ferrofluido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -kerosene) en soluciones acuosas de surfactantes de naturaleza iónica y no-iónica, siguiendo un diseño factorial  $3^2$  (concentración de nanopartículas y surfactante, para cada surfactante). Se evaluó la estabilidad de las emulsiones, mediante medidas de viscosidad en el tiempo y registro fotográfico para cuantificar la separación de fases; microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM) para caracterizar la distribución de tamaño y morfología; finalmente, propiedades viscoelásticas mediante ensayos de cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS) en presencia y ausencia de campo magnético. Se logró la formulación de sistemas estables (>70 días) con distribuciones de tamaño promedio  $D_p < 4\mu\text{m}$ . A la concentración máxima de surfactante (7.5 %p/v) se observó un favorecimiento sinérgico, resaltando que, el no-iónico presentó un aumento significativo en la viscosidad y resistencia a la sedimentación inversa, conferido por la afinidad fisicoquímica surfactante-nanopartículas. En contraste, en el catiónico, el mecanismo predominante obedeció a la actividad interfacial intrínseca del surfactante. Lo anterior se revalidó al observar una proporcionalidad directa de los módulos dinámicos ( $G'$ - $G''$ ) y la concentración de nanopartículas; el surfactante no-iónico presentó un límite de viscoelasticidad lineal dos órdenes superiores al catiónico, aunque este último exhibió módulos dinámicos un orden de magnitud mayor. El comportamiento magneto-reológico de ambos sistemas mostró equivalencia directa con ferrofluidos.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Arlex Chaves Guerrero, Doctor en Ingeniería Química. Co-directores: Ronald Alfonso Mercado Ojeda, Doctor en Ingeniería Química; María Daniela Contreras Mateus, Magíster en Ingeniería Química, Candidata a Doctor.

**Abstract**

**Title:** Formulation and characterization of magnetic Oil-Water emulsions\*

**Author(s):** Valentina Gómez Sanabria, Laura Gineth Lucas Lancheros\*\*

**Key Words:** Magnetic emulsion, ferrofluid, surfactant, rheology, magneto-rheology.

**Description:** Recently, the simultaneous integration of surfactants/polymers and nanoparticles in the stabilization of emulsions has gained remarkable relevance, under the assumption that there may be a synergistic effect between both agents, which enables improving the lifetime of emulsions. In this research, emulsions of ferrofluid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -kerosene) and aqueous solutions of ionic and non-ionic surfactants were formulated, following a  $3^2$ -factorial design (concentration of nanoparticles and surfactant, per surfactant). The stability of the emulsions was evaluated by viscosity measurements over time, photographic recording to quantify phase separation, optical and scanning electron microscopy (SEM) to characterize the size distribution and morphology, and viscoelastic properties by implementing small amplitude oscillatory shear (SAOS) tests in the presence and absence of a magnetic field. The formation of stable systems was reached (>70 days), obtaining average droplet size distributions  $D_p < 4\mu\text{m}$ . At the maximum surfactant concentration (7.5 % w/v) was observed a synergistic influence of both agents, pointing out that, the non-ionic presented a significant increase in viscosity and a decrease in creaming, conferred by the physicochemical surfactant-nanoparticle affinity. In contrast, for the cationic one, the predominant mechanism was due to the intrinsic interfacial activity of the surfactant. The above was revalidated by observing a direct proportionality of the dynamic moduli ( $G'$ - $G''$ ) and nanoparticle concentration; the non-ionic surfactant presented a linear viscoelastic limit two orders higher than the cationic one, although the latter exhibited dynamic moduli one order of magnitude above. Most importantly, the magneto-rheological behavior of both systems showed direct equivalence with ferrofluids.

---

\* Degree Work

\*\*Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Arlex Chaves Guerrero, Doctor in Chemical Engineering. Co-directors: Ronald Alfonso Mercado Ojeda, Doctor in Chemical Engineering; María Daniela Contreras Mateus, Master in Chemical Engineering, doctoral candidate.

## Introducción

Las emulsiones hacen referencia a sistemas coloidales compuestos por dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles, en los que uno de ellos se dispersa formando gotas (fase dispersa) en el otro (fase continua). Desde el punto de vista termodinámico, una emulsión se considera un sistema inestable debido a la elevada energía superficial entre las fases inmiscibles; sin embargo, desde el criterio de inhibición de la coalescencia, su estabilidad cinética puede mantenerse por la presencia de pequeños porcentajes de emulsionantes, fundamentalmente, tensioactivos, polímeros y, recientemente, (nano- o micro-) partículas (Salager, 2007). En este sentido, se han dedicado considerables esfuerzos a investigar la estabilidad microestructural y la evolución de emulsiones en condiciones estáticas o dinámicas. Principalmente, los factores que inciden en la energía mecánica y la naturaleza (y combinación) de los emulsionantes para obtener dispersiones estables. Por un lado, la adición de tensioactivos y/o polímeros como agentes estabilizadores ha demostrado un gran potencial y amplia aplicabilidad, ya que promueven reducciones en la tensión interfacial (IFT), interacciones repulsivas de tipo electrostáticas (*e.g.*, tensioactivos iónicos), así como estabilización estérica o electro-estérica (*e.g.*, polímeros). No obstante, se han señalado también problemas de inestabilidad, como la maduración de Ostwald, que resulta de la diferencia de solubilidad entre gotas pequeñas y grandes (Tadros et al., 2004). Además, en aplicaciones de campo (*e.g.*, yacimientos petroleros), los tensioactivos presentan eficiencia de almacenaje y estabilidad perjudicial bajo parámetros ambientales extremos, como el pH y la temperatura (Nandy et al., 2022). En ese marco, Pickering (1907) y Ramsden (1904) introdujeron un enfoque alternativo para mejorar la estabilidad de las emulsiones mediante la adición de nanopartículas, las cuales al adsorberse en la interfase líquido-líquido, actúan como

elementos de barrera que promueven un comportamiento de flujo reoespesante. Cabe resaltar que, la energía de adsorción de las nanopartículas en la interfase suele ser muy superior a la energía térmica del sistema ( $\sim 10^3 k_B T$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura en escala absoluta), razón por la cual son especialmente atractivas respecto a los tensioactivos. Adicionalmente, la funcionalización o modificación superficial de las nanopartículas favorece la respuesta del sistema a estímulos, conductividad, viscoelasticidad, entre otros (Nandy et al., 2022). Por otro lado, en el desarrollo y estudio de fluidos inteligentes con mayores posibilidades de flujo y menor costo, es de gran interés la incorporación de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) a las emulsiones O/W, debido a que con la inclusión de las mismas, es posible alterar o generar el flujo por la acción de un campo magnético externo, lo que implica un abanico de nuevas aplicaciones, incluyendo, la recuperación de minerales en la industria minera (Martínez López, 2018a), recobro mejorado de petróleo (Cifuentes Vergel, 2019a), intensificación de procesos y oportunidades de transporte (Zakinyan & Zakinyan, 2020a).

De acuerdo con los aspectos mencionados y partiendo de todos los estudios sistemáticos acerca del comportamiento y propiedades de las emulsiones estabilizadas con partículas y tensioactivos; y de las propiedades magnéticas conferidas al fluido por el uso de partículas magnéticas, se plantea en este trabajo de investigación la formulación de emulsiones magnéticas O/W y su caracterización, en función del tipo de surfactante (catiónico, aniónico y no iónico) y de la concentración de los agentes estabilizadores (surfactante y nanopartículas).

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo general**

Formular una emulsión magnética de aceite en agua que posea las características de una emulsión estable.

### **1.2 Objetivos específicos**

Determinar el efecto del tipo de surfactante sobre la estabilidad de la emulsión magnética aceite-agua.

Evaluar los cambios en las propiedades de la emulsión magnética aceite-agua en función de la concentración del surfactante y de nanopartículas.

Estudiar la estabilidad de los sistemas emulsionados a través de pruebas reológicas oscilatorias.

## 2. Antecedentes

Recientemente, la aplicación sinérgica de tensioactivos/polímeros y nanopartículas ha cobrado cada vez más importancia, esencialmente, porque con la incorporación de pequeñas partículas sólidas en la formulación de tensioactivos/polímeros se puede mejorar la estabilidad y vida útil de las emulsiones (Briceño-Ahumada et al., 2021). En los procesos de recuperación química mejorada del petróleo (cEOR), por ejemplo, esta combinación ha permitido reducir la pérdida de tensioactivos y ha contribuido a modificar en mayor proporción la reducción en la tensión interfacial (IFT), humectabilidad y la relación de movilidad del petróleo. Binks et al., (2007), formularon emulsiones de trioctanoil-glicerol en agua, con una proporción volumétrica O/W 1:1, estabilizadas con una amplia gama de tensioactivos no iónicos de tipo  $C_nE_m$  ( $n=6-16$ ,  $m=2-10$ ) y partículas de sílice pirógena (hidrofilicas N20-100% SiOH, parcialmente hidrofóbicas H30-50% SiOH, e hidrofóbicas H28-20% SiOH). Los autores demostraron que la mejora sinérgica de la estabilización se produce cuando ambos agentes se dispersan en la fase acuosa y se emplean concentraciones intermedias de tensioactivo  $C_{12}E_7$  (0.15-0.5 % p/p) a una concentración constante de partículas N20 (2. % p/p). Lo anterior pudo ratificarse al evaluar la isoterma de adsorción del sistema  $C_{12}E_7/N20$  para demostrar que la adsorción del surfactante en la etapa inicial da lugar a que la superficie de las partículas sea ligeramente más hidrófoba; existiendo, entonces, un efecto competitivo del surfactante sobre el ángulo de contacto de la partícula en la interfase ( $\theta_{ow}$ ) y la tensión interfacial del sistema ( $\gamma_{ow}$ ).

Por otro lado, en el trabajo realizado por Zhao et al., (2021) se analizó la difusión de nanopartículas (Qdot 705 ITK Organic) en la interfase de una emulsión hexano-glicerol en presencia de tensioactivo no iónico (Span 80). Por medio del seguimiento con fluorescencia de

una gota de emulsión, se demostró que tanto el tensioactivo como las nanopartículas podían disminuir la tensión interfacial y actuar como obstáculos estéricos para evitar la coalescencia de gotas. A concentraciones bajas de tensioactivo, ambos agentes contribuían de manera independiente a la estabilización, sin embargo, al incrementar la concentración, se presentaba un agrupamiento en la interfase que promovía la interacción tensioactivo-nanopartícula, la cual resultaba ventajosa para la estabilidad de la emulsión. Un incremento adicional en la concentración de tensioactivo podría provocar la desorción de las nanopartículas de la interfase, razón por la cual, recomiendan como óptima una concentración intermedia de tensioactivo.

Al considerar el tipo de partículas empleadas para estabilizar emulsiones, la literatura reporta en mayor medida el uso de sílice (Binks, Desforges, et al., 2007; Binks, Rodrigues, et al., 2007; Cifuentes Vergel, 2019a; Ravera et al., 2006a; Worthen et al., 2014), igualmente, bentonita y alúmina (Briceno et al., 2013; Zhang et al., 2019), magnetita (Li et al., 2020; Qiao et al., 2012a; Zakinyan & Zakinyan, 2020b), carbón activado (Velasco et al., 2020), entre otras. Cabe resaltar que la elección del tipo de partícula está en función de la aplicación de interés. En el caso de las nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), se tiene un espectro amplio de aplicaciones debido al acoplamiento entre los campos magnéticos y las propiedades del fluido, que le permiten actuar como un nanomaterial inteligente (Guinancio Abicalil et al., 2021). Al hacer énfasis en que la humectabilidad de las partículas es una de las propiedades críticas en la estabilización de las emulsiones, es importante destacar que las nanopartículas de magnetita desnuda no forman suspensiones estables durante un largo periodo de tiempo porque tienden a formar agregados para reducir su elevada energía superficial (Theppaleak et al., 2009), razón por la cual, la superficie de la magnetita suele modificarse, por ejemplo, con ácido oleico (Ingram et al., 2010).

Desde la perspectiva de los fluidos magnéticos, ha sido de gran interés el estudio de la influencia de los campos magnéticos sobre la microestructura y propiedades macroscópicas de los ferrofluidos, sin embargo, desde las necesidades comerciales se requieren de sistemas altamente interactivos para obtener efectos magneto-viscosos relevantes (Odenbach & Thurm, 2002). En ese sentido, Martínez López, (2018a) formuló una emulsión O/W de ferrofluido (Keroseno y nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  funcionalizadas con ácido oleico) en agua desionizada, con tween 80 como tensioactivo y n-butanol como co-tensioactivo, en una proporción en masa de 5% de ferrofluido, 89,7% de agua y 0,3% de tensioactivos y analizó el comportamiento de las emulsiones en presencia de un campo magnético constante y decreciente. En ausencia de campo, las gotas presentaban un movimiento browniano típico de una emulsión no magnética, sin embargo, en presencia de un campo magnético no homogéneo, paralelo al plano de la muestra, las gotas formaban cadenas en la dirección del campo aplicado como respuesta a las interacciones dipolares inducidas por el campo. De este modo, un aumento en la intensidad del campo magnético disminuye la distancia entre columnas, formando cadenas largas, pero que no presentan una agregación lateral entre ellas. Esta transición estructural también ha sido reportada por Ivey et al., (2001a) igualmente para emulsiones de ferrofluido (keroseno y nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), presentando cuatro regímenes estructurales hasta llegar finalmente a columnas rígidas y empaquetadas que presentan un ordenamiento local incitado por la repulsión monopolar entre columnas. Asimismo, es importante destacar que en la literatura se ha reportado que la magnitud del par resultante en las emulsiones de ferrofluidos es mayor que en los ferrofluidos puros de igual contenido magnético (Ivey et al., 2001a; Zakinyan & Zakinyan, 2020a). Adicionalmente, Abicalil et al., (2021); Cunha & Couto, (2008) han realizado un análisis numérico del comportamiento magneto-reológico de emulsiones compuestas por ferrofluidos diluidos, demostrando que existe

un acoplamiento entre el campo magnético local inducido y el flujo cerca de la gota, que conduce a una fuerte dependencia entre la viscosidad de la emulsión y la dirección e intensidad del campo magnético externo. De este modo, cuando el campo aplicado es perpendicular a la vorticidad del flujo se induce un par magnético por la desalineación entre el momento magnético y el campo, que evita la libre rotación de las nanopartículas en el fluido portador y da como respuesta un aumento en la viscosidad de la emulsión. En contraste, cuando el campo magnético es paralelo a la vorticidad, se produce un retraso en el proceso de ruptura de la gota. En resumen, el comportamiento magnético de una emulsión de ferrofluido no es trivial, debido a que depende de las interacciones viscosas, capilares y magnéticas (Qiao et al., 2012b).

**Tabla 1.**

*Estudios sobre las formulaciones e interacciones de las emulsiones O/W.*

<b>Autor</b>	<b>Componentes</b>	<b>Aporte principal al trabajo</b>
(Worthen et al., 2014)	Silice coloidal desnuda. Tensioactivo zwitteriónico: Caprilamidopropil betaína	Para los tensioactivos iónicos, el tipo de sinergia demostrado es menos probable como resultado de: (1) una fuerte adsorción del tensioactivo en las NANOPARTÍCULA cuando las cargas son opuestas, o (2) una adsorción insuficiente tanto de la NANOPARTÍCULA como del tensioactivo en la interfase aceite/agua cuando las cargas son las mismas.
(Binks, Desforges, et al., 2007)	Sílice pirógena hidrofílica. Tensioactivo no iónico: CnEm (alquilpoli(oxietileno))	Existe un efecto directo en la estabilidad de emulsión respecto al protocolo de emulsificación. En los casos en los que se añaden nanopartículas a una emulsión estabilizada con surfactante y viceversa, se observa un aumento en la coalescencia y diámetro medio de las gotas.
(Binks, Rodrigues, et al., 2007)	Sílice Tensioactivo catiónico: CTAB (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio)	La adsorción de tensioactivo en la superficie de las partículas puede ocasionar un cambio en la humectabilidad, incluso hasta inducir una inversión de la emulsión.

Autor	Componentes	Aporte principal al trabajo
(Ravera et al., 2006b)	Sílice Tensioactivo catiónico: CTAB (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio)	Por medio de mediciones de tensión interfacial es posible intuir que hay diversos mecanismos que influyen en el proceso de estabilización como lo son, el movimiento browniano de las partículas en la masa, la reorganización interna de la capa mixta de partículas y tensioactivos en la interfase y la redistribución del tensioactivo entre la capa interfacial
(Zhao et al., 2021b)	Punto cuántico (Qdot 705 ITK Organic, QDs) Surfactante no iónico, monooleato e sorbitán (Span 80).	Al aumentar la concentración de tensioactivo se observa una inhibición en la adsorción de partículas en la interfase debido a la adsorción competitiva entre las nanopartículas y los tensioactivos.
(Alejandra et al., 2019)	Sílice Dodecil benceno sulfato de sodio (SDBS)	Las emulsiones presentan un comportamiento reofluidizante, donde el contenido de nanopartículas no tiene un efecto directo en el comportamiento de la viscosidad y módulos elástico y viscoso de la emulsión.
(Ivey et al., 2001a)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> recubierta con ácido oleico. Dodecil benceno sulfato de sodio (SDBS).	Al aplicar un campo magnético externo, se induce un momento dipolar magnético al alinear los granos de magnetita Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> parcialmente con el campo magnético, presentando estructuras complejas.
(Qiao et al., 2012b)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> modificadas con silano Aceite: Dodecano	La viscosidad de cizallamiento aumenta con el incremento de la intensidad del campo magnético, debido al fortalecimiento de las redes de partículas y gotas interconectadas. El campo magnético promueve la floculación de las gotas, aumentando así la elasticidad de las películas de partículas adsorbidas y la viscosidad de la emulsión.
(Abicalil et al., 2021)	Simulación con una emulsión de ferrofluido superparamagnético.	La desalineación entre la magnetización de la emulsión y el campo magnético externo se incrementa cuando el campo externo se encuentra en la dirección principal del gradiente de velocidad debido a que la tasa de cizallamiento tiene efectos significativos sobre la rotación de la gota en dirección contraria al campo, caso contrario, cuando el campo magnético está en la dirección principal de la vorticidad donde no se genera ninguna desalineación.
(Rinaldi et al., 2005b)	Ferrofluido a base de Queroseno Surfactante: Dodecil sulfato de Sodio (SDS).	Cuando se aplica un campo magnético externo, se induce un momento dipolar magnético que puede ser muy grande porque cada gota de ferrofluido contiene muchos granos de magnetita Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , otorgándole a las gotas del ferrofluido propiedades superparamagnéticas.

### 3. Materiales y métodos

#### 3.1 Materiales

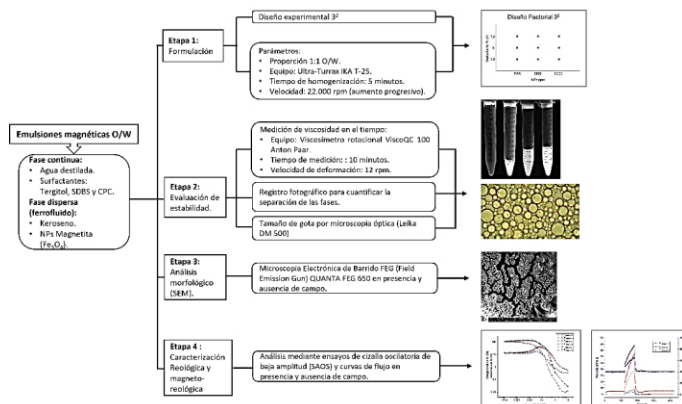
Para la elaboración de la fase continua se empleó agua desionizada tipo I y como surfactantes (independientes): Monohidrato de cloruro de hexadecilpiridinio (CPC), Dodecibencenosulfonato de sodio (SDBS) y Tergitol en solución (70% v/v en agua); de naturaleza catiónica, aniónica y no iónica, respectivamente. Para la fase dispersa, que corresponde al ferrofluido, se empleó como medio portador keroseno y nanopartículas (NPs) de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) funcionalizadas, las cuales fueron empleadas sin procesamientos adicionales. Los materiales fueron comprados en su mayoría al fabricante Sigma-Aldrich, con excepción de las nanopartículas que provienen de Ferrotec Corporation. Si desea información sobre las propiedades de los materiales puede dirigirse al **Apéndice A**

#### 3.2 Métodos

La metodología desarrollada en el presente trabajo se describe en la Figura 1.

**Figura 1.**

*Diagrama metodológico*



### 3.2.1 Diseño de experimentos

Se planteó un diseño factorial  $3^2$  (**Tabla 2**) con la finalidad de establecer una matriz que permita evaluar la influencia de la concentración de surfactante y nanopartículas sobre las propiedades y estabilidad de la emulsión. Este diseño se aplicó de manera independiente para cada tipo de surfactante y se elaboraron blancos respecto a la concentración de nanopartículas.

**Tabla 2.**

*Diseño factorial  $3^2$ .*

Factor	Nivel del factor		
	-1	0	1
<b>X1: Concentración de Nanopartículas[ppm]</b>	1000	5000	10000
<b>X2: Concentración de surfactante [% p/v]</b>	2,5	5	7,5

### 3.2.2 Formulación de las emulsiones O/W

**3.2.2.1 Preparación de dispersiones.** En primer lugar, se preparó la solución madre surfactante/agua a una concentración de 10 % p/v mediante un proceso de agitación magnética, durante una hora. Para la fase dispersa, se empleó un ferrofluido a una concentración de 10.000 ppm de nanopartículas, las cuales se integraron de manera homogénea en el keroseno por la acción de ondas ultrasónicas generadas en un baño BRANSON 5800, durante 2 horas. Posteriormente se diluyeron ambos sistemas a las concentraciones planteadas en el diseño de experimentos.

**3.2.2.2 Incorporación de las fases.** Para la elaboración de los sistemas emulsionados se estableció una proporción 1:1 ferrofluido/solución, con un volumen total por emulsión de 50 ml. Se utilizó la técnica rotor-estator por medio de un Ultra-Turrax IKA T-25, en el cual, la disminución del tamaño de gota es el resultado de la fuerza de cizallamiento y la depresión generada a medida que gira el rotor, permitiendo la recirculación y aceleración del líquido. Se establecieron como parámetros de control un tiempo de 5 minutos y una velocidad de cizallamiento de 22.0000 rpm, la cual se aumentó de manera progresiva. La emulsión resultante se seccionó en

dos muestras, la primera se almacenó en un tubo cónico para centrifuga de 15 ml, con el objetivo de llevar un registro fotográfico de la separación de las fases, cremosidad y/o sedimentación, y la segunda, se almacenó para posteriores medidas de viscosidad y pruebas reológicas.

### ***3.2.3 Seguimiento del envejecimiento de las emulsiones***

La estabilidad macroscópica del sistema se estudió mediante observación visual en función del tiempo. Se capturaron semanalmente imágenes de las emulsiones almacenadas a temperatura ambiente durante un periodo de hasta 2 meses con la finalidad de evaluar la existencia de algún tipo de inestabilidad como floculación, sedimentación, cremado, hasta la separación de las fases. Para el procesamiento de las imágenes se utilizó el software ImageJ, con el que se determinó el volumen de la zona clarificada y concentrada para cada una de las fotografías.

### ***3.2.4 Medición de la viscosidad en el tiempo***

Para la toma de la viscosidad se empleó un viscosímetro rotacional ViscoQC 100 Anton Paar. Se estableció un tiempo de medida por muestra de 10 minutos y una velocidad de deformación de 12 rpm. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, una vez formulada la emulsión y posteriormente, de una a dos mediciones por semana durante un periodo de uno a dos meses.

### ***3.2.5 Determinación del tamaño promedio de gota***

Para la captura de las imágenes se utilizó la técnica de microscopía óptica (Leika DM500) con amplificación visual 100x. Para el análisis de estas, se empleó el procesador ImageJ, donde se midieron 300 gotas por imagen para obtener el tamaño medio de gota, así como la distribución de tamaños (histograma) por medio del software OriginLab. Para la selección de las muestras, se fijaron los extremos de ambos factores (concentración de nanopartículas y surfactante) y se varió el otro factor en función de los niveles establecidos.

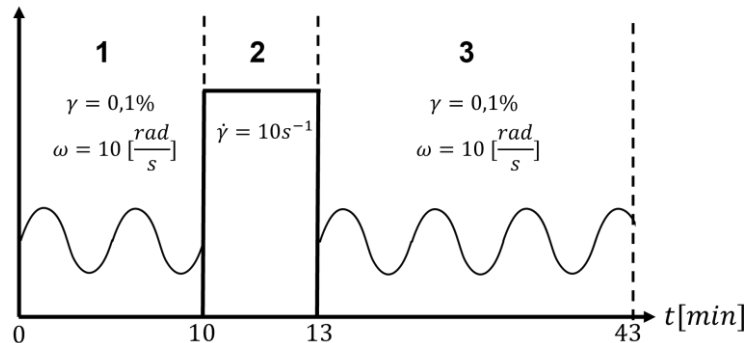
### **3.2.6 Caracterización morfológica**

Se seleccionaron las emulsiones con una concentración máxima de nanopartículas (10.000 ppm) y mínima concentración de surfactante (2,5 % p/v), extrayendo dos muestras para cada tipo de surfactante. Las muestras se colocaron sobre un portaobjetos de vidrio cubierto con cinta de carbono (0,5x0,5 cm<sup>2</sup>) y se realizó el secado siguiendo el método drop-casting en función de la ausencia y presencia de campo. Para este último, se ubicó el portaobjetos sobre un imán de neodimio con un diámetro de 32 mm y espesor de 2 mm, que proporciona un campo magnético de 0,2 T normal a la muestra. Para la captura de las micrografías se utilizó un microscopio Quanta FEG 650 de alta resolución, operando a 30 kV y a condiciones de alto vacío.

### **3.2.7 Propiedades reológicas**

Se realizaron ensayos de cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS) por medio del reómetro MCR 302 y el software RheoCompass de Anton Paar. Considerando que las emulsiones tienen un tamaño promedio de gota menor a 10 µm, se seleccionó la geometría cono-plato (50 mm) a una distancia de 101 µm. Para todas las mediciones, la temperatura se mantuvo a 25 °C, mediante el uso de un sistema tipo Peltier acoplado a un baño criostato-termostato JULABO F32. A continuación se detallan los ensayos realizados.

**3.2.7.1 Prueba ORO.** Se llevaron a cabo pruebas de Oscilación/Rotación/Oscilación (ORO) para las muestras de mayor concentración, tanto de surfactante como de nanopartículas, con la finalidad de evaluar la degradación y recuperación de la estructura en función del tiempo. En la **Figura 2** se visualiza el modelo de prueba empleado y las condiciones establecidas.

**Figura 2.***Modelo establecido para prueba ORO*

**3.2.7.2 Barrido de amplitud (Strain Sweep).** Con la finalidad de identificar el límite de la región viscoelástica lineal (LVE) se realizó un barrido de amplitud, al cual se le aplicó un cizallamiento previo (pre-shear) de  $10 \text{ s}^{-1}$  durante 3 minutos y un tiempo de estabilización de 1000 s, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las pruebas de tixotropía (ORO). Para el ensayo se eligió una frecuencia angular de  $10 \text{ rad/s}$ , con un rango de deformación de 0,01 a 1000%.

**3.2.7.3 Barrido de frecuencia.** De acuerdo con la respuesta obtenida anteriormente, se eligió una deformación oscilatoria que se encontrara dentro de la región viscoelástica lineal de cada sistema para realizar el barrido de frecuencia. Se estableció un rango de frecuencia angular de  $100 \text{ rad/s}$  a  $0,1 \text{ rad/s}$ .

**3.2.7.4 Curvas de flujo. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla.** Se realizó un pre-shear de  $10 \text{ s}^{-1}$  durante 3 minutos y posteriormente se dejó recuperar el sistema durante 10 minutos. Finalmente, se hizo un barrido logarítmico con un rango de velocidad de cizallamiento de  $100$  a  $0,01 \text{ s}^{-1}$ .

### 3.2.8 Propiedades magneto-reológicas

Se llevó a cabo la ejecución de ensayos rotacionales y oscilatorios en el Reómetro MCR 302 Anton Paar equipado con una celda magneto-reológica (MRD 170/1T) de platos paralelos de

20 mm de diámetro. Para todas las pruebas, se estableció una temperatura de 15 °C, la cual se controló por medio de un sistema compuesto por un Termopar PT-100 acoplado al baño (Julabo F32). A continuación, se detallan los ensayos realizados, resaltando que, para todos los casos se aplicó un tiempo de acondicionamiento termodinámico, con la finalidad de que el sistema alcanzase la temperatura requerida, seguido de un pre-shear a  $10 \text{ s}^{-1}$  durante 3 minutos.

**3.2.8.1 Efecto magneto-viscoso en un sistema de flujo con campo magnético estático uniforme.** Se realizó un ensayo de tres intervalos a razón de deformación constante ( $10 \text{ s}^{-1}$ ). El primero consistió en la medición de la viscosidad durante un tiempo de 10 minutos en ausencia de campo, posteriormente, para el segundo intervalo, se aplicó un pulso magnético de 2A (328,13 mT) durante 5 minutos y finalmente, se dejó transcurrir un tiempo de 20 minutos en ausencia de campo, para analizar cómo se recupera el sistema después de la perturbación.

**3.2.8.2 Comportamiento viscoelástico en el tiempo.** Para esta prueba se evaluaron los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) a una frecuencia angular ( $\omega$ ) de 10 rad/s y una deformación de 10 % constante, en función del tiempo. El ensayo consta de tres intervalos, donde el primer y tercer intervalo se realizaron en ausencia de campo magnético durante un periodo de 10 minutos cada uno. Para el segundo intervalo, se aplicó un pulso magnético de 2A (328,13 mT) durante 5 minutos.

**3.2.8.3 Efecto magneto-viscoso a diferentes velocidades de deformación.** De acuerdo con el efecto magneto-reológico que se observó en las pruebas anteriores, se evaluó el efecto magneto-viscoso sobre las muestras que exhibieron una mayor respuesta al campo a tres niveles de tasa de cizallamiento  $\dot{\gamma}$  (1, 10, 25  $1/\text{s}$ ) con rampas de densidad de flujo magnético entre 0 y 5 A (0- 796,73 mT).

#### 4. Resultados y discusión

Para efectos prácticos se denotará a lo largo de esta sección la nomenclatura  $E_{X-YH}$  y  $E_{X-YT}$  para hacer referencia a la composición de las emulsiones formuladas con monohidrato de cloruro de hexadecilpiridinio (CPC) y tergitol respectivamente, donde **X** corresponde a la concentración de nanopartículas en el ferrofluido en partes por millón (ppm) y **Y** a la concentración de surfactante en la solución acuosa en porcentaje peso/volumen (% p/v). Por ejemplo, la muestra  $E_{1000-2.5H}$  corresponde a la emulsión compuesta por un ferrofluido a una concentración de 1.000 ppm y una solución de 2,5 % p/v de CPC.

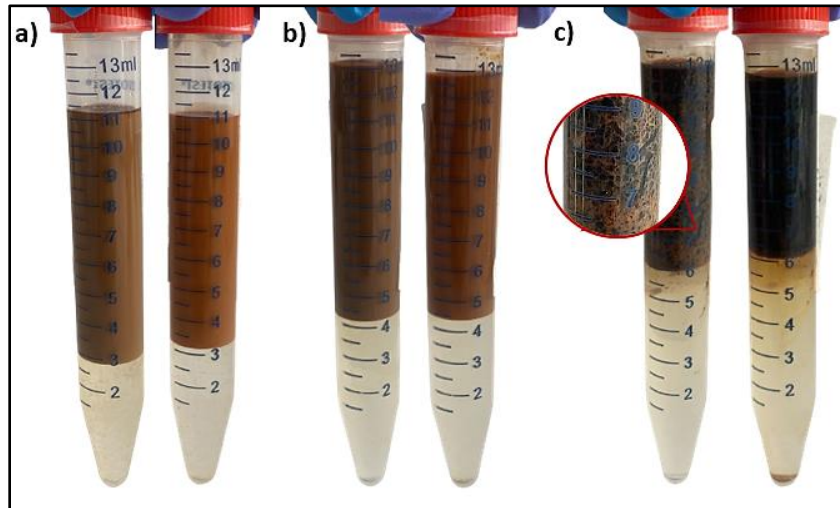
##### 4.1 Seguimiento del envejecimiento de las emulsiones

Se examinó de manera visual la estabilidad de las emulsiones en función del tiempo. En la **Figura 3**, se presentan las tres formulaciones (una por surfactante) al tercer día y posterior a dos meses. En el caso del tergitol y el CPC (**Figura 3a y 3b**) transcurridos tres días, se observó que la emulsión no se mantenía de manera homogénea, en efecto, existía una separación en dos fases: *una concentrada o emulsionada y una fase clarificada*. De acuerdo con lo reportado en la literatura, este fenómeno es conocido como “creaming” o sedimentación inversa, el cual tiene lugar por acción de las fuerzas gravitacionales cuando la densidad de la fase dispersa es menor a la de la fase continua (Aranberri et al., 2006; Chevalier & Bolzinger, 2013). Este mecanismo de desestabilización es un proceso reversible y no implica una coalescencia de las gotas, por lo cual, es posible mantener la distribución de tamaños (Flores Valdenegro, 2018; Gómez, 2014a; López, 2004). Por otro lado, no fue posible obtener emulsiones estables con el surfactante SDBS, ya que los sistemas presentaron una ruptura total (separación completa de fases), razón por la cual se

descartó este surfactante en las posteriores etapas metodológicas. En el **Apéndice B**, se presenta el registro fotográfico para los sistemas formulados.

### Figura 3.

*Evaluación visual de la estabilidad de las emulsiones ( $E_{10000-7.5}$ ) al tercer día y posterior a 2 meses. (a) Tergitol, (b) CPC, (c) SDBS*

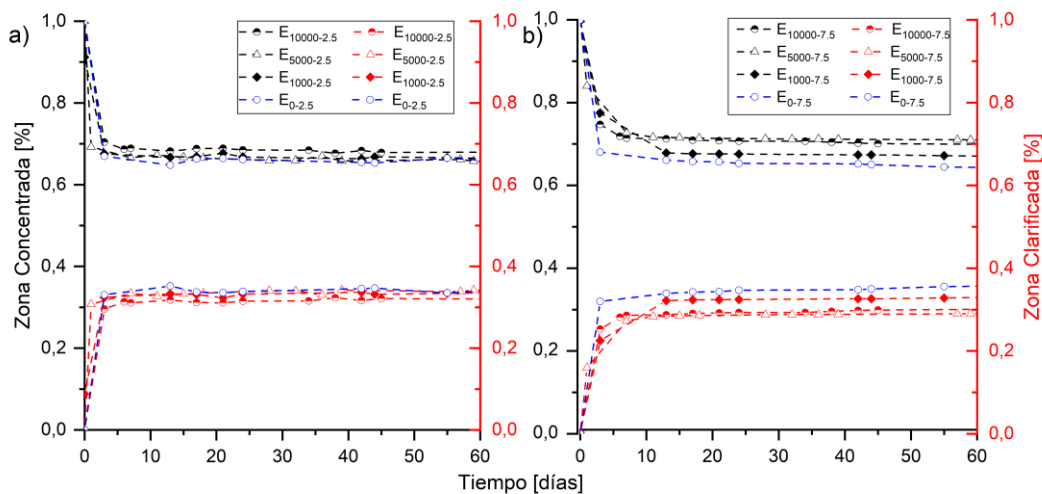


En la **Figura 4** se visualiza que, un aumento en la concentración de nanopartículas no genera un efecto directo sobre el desplazamiento de las zonas (concentrada y clarificada) para las emulsiones  $E_{X-2.5T}$ ; caso contrario, para las muestras  $E_{X-7.5T}$ , un aumento en la concentración de nanopartículas favorece la resistencia ante este tipo de desestabilización, la cual fue promovida por el incremento de la concentración de surfactante de 2,5 a 7,5 % p/v. En conformidad con lo anterior, al comparar las emulsiones  $E_{X-7.5T}$  (0 y 10.000 ppm), se obtiene una separación entre las curvas de la fracción concentrada y clarificada de  $0,3022(\pm 0,01)$  y de  $0,4060(\pm 0,01)$ , respectivamente. Este incremento en la distancia representa una disminución en la fracción volumétrica de la zona clarificada al añadir las nanopartículas y, por tanto, una menor variación de la zona concentrada respecto al volumen inicial, generando una emulsión con mayor resistencia respecto al creaming. Cifuentes Vergel, (2019) plantea que con la adición de nanopartículas coloidales Ludox HS40 a emulsiones estabilizadas con surfactante (SDBS), se obtiene una

disminución en la tasa de formación de crema en comparación con el sistema estabilizado solo con surfactante, debido a que las nanopartículas proveen una barrera en la interfase que impide la coalescencia de las gotas. De acuerdo con Tolosa, (2016), esta barrera se caracteriza por presentar repulsiones de tipo electrostáticas (cuando las partículas presentan carga) y repulsiones de tipo estéricas, que contribuyen a soportar niveles de presión capilar altos y disminuir el drenaje de la película entre gotas.

**Figura 4.**

*Seguimiento del creaming para emulsiones estabilizadas con tergitol, (a)  $E_{X-2.5}$ , (b)  $E_{X-7.5}$*



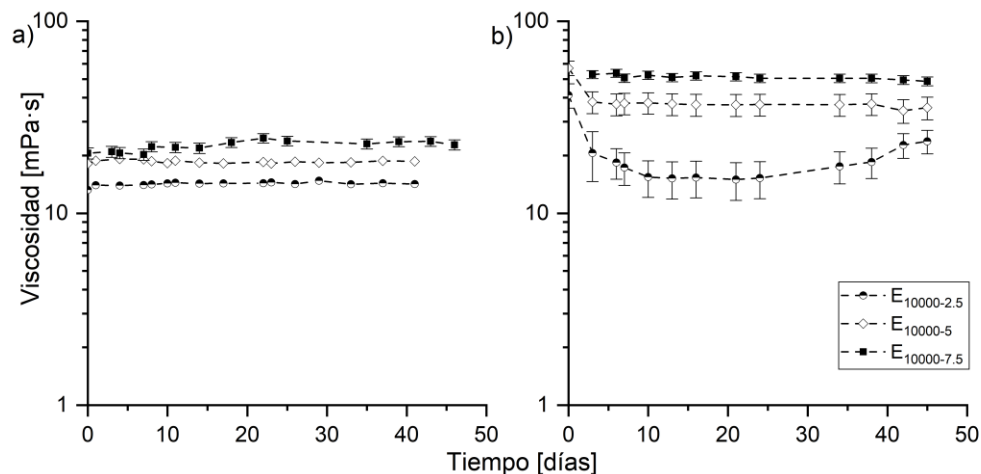
Por otro lado, en el **Apéndice C**, se contempla que para el surfactante CPC ninguno de los efectos anteriores es apreciable, en particular, se ha reportado que una variación en la concentración de surfactante no genera cambios apreciables en la estabilidad respecto a la desestabilización por creaming, debido a que el surfactante por sí solo no tiene un efecto directo sobre la forma en como las gotas se desplazan dentro del medio continuo (Reyes et al., 2012).

#### 4.2 Medición de la viscosidad en el tiempo

Con base en la **Figura 5**, se puede apreciar que a concentración fija de nanopartículas ( $E_{10000-YH}$ ,  $E_{10000-YT}$ ), el contenido de surfactante exhibe una proporcionalidad directa con la viscosidad del sistema, la cual probablemente es fomentada por la actividad interfacial intrínseca del mismo a través de uno o varios mecanismos como, la repulsión electrostática, repulsión estérica, efectos electroviscosos, gradientes de tensión y viscosidad interfacial (Tolosa, 2016). Este comportamiento es evidente para todos los niveles de concentración de nanopartículas, independientemente del surfactante (Ver **Apéndice D**)

#### Figura 5.

Variación de la viscosidad en función del tiempo para  $E_{10000-Y}$ . (a) CPC, (b) Tergitol

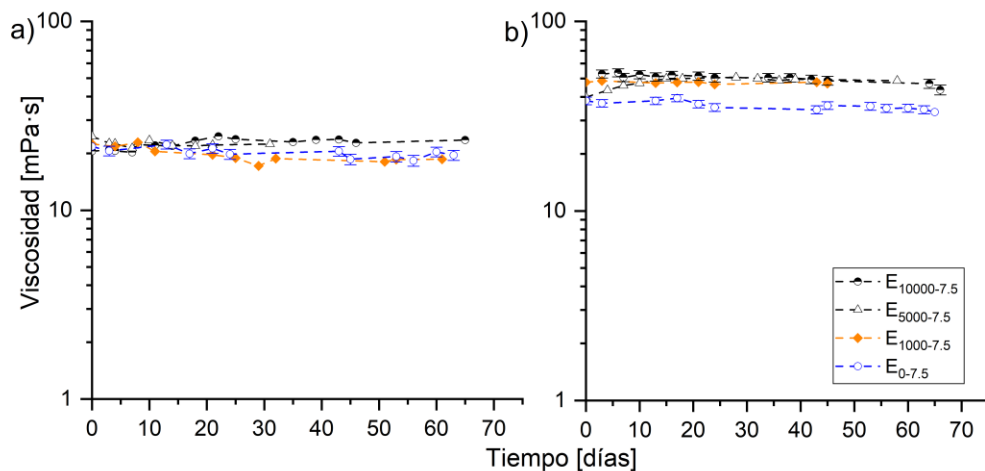


Por otra parte, al evaluar el efecto de la concentración de nanopartículas sobre la viscosidad de las emulsiones, se observa en la **Figura 6** que, las viscosidades de las formulaciones  $E_{10000-YH}$  (**Figura 6a**) se encuentran en el mismo orden de magnitud y, por tanto, es posible inferir que el contenido de nanopartículas no tiene un efecto directo cuantificable sobre la viscosidad de la emulsión. Este comportamiento fue reportado por Binks et al., (2007) en emulsiones estabilizadas a una concentración fija de surfactante no iónico ( $C_{12}E_7$ ), en las cuales, un incremento en la

concentración de nanopartículas de sílice hidrofílicas (N20) contribuían principalmente a la disminución de la tasa de creaming, sin tener un efecto significativo sobre la viscosidad. Asimismo, Cifuentes Vergel, (2019), observó este resultado en emulsiones estabilizadas con surfactante (SDBS) y nanopartículas de sílice a concentraciones de 0,25 y 0,35 % p/p. Ahora bien, al contrastar los resultados con el tergitol, se observa un aumento del 32% en la viscosidad ( $\cong 47.58 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ) con la concentración mínima de nanopartículas ( $E_{1000-7.5 T}$ ) respecto al blanco ( $E_{0-7.5 T}$ ) ( $\cong 36.18 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ), resaltando que, un incremento a partir de esta concentración (1.000 ppm) tiene un impacto reducido sobre la viscosidad del sistema. Este efecto solo es apreciable a la concentración máxima de tergitol (7,5 % p/v), por lo que se puede inferir que la sinergia entre surfactante-nanopartículas es más probable a esta concentración y con el surfactante de naturaleza no iónica (tergitol -40).

### Figura 6.

Variación de la viscosidad en el tiempo para emulsiones  $E_{X-7.5}$ , (a) CPC, (b) Tergitol



Con base al diseño de experimentos planteado, se realizó un análisis estadístico de los resultados obtenidos por medio de la prueba Two way ANOVA (dos factores) con un nivel de significancia  $\alpha=0,05$ , para evaluar el efecto de la concentración de surfactante y nanopartículas sobre la variable de respuesta que corresponde a la viscosidad. De este modo, si el indicador P es

menor o igual que el nivel de significancia establecido, se rechaza la hipótesis nula, es decir, que la diferencia de las medias son iguales y se concluye que el factor influye significativamente sobre la variable de respuesta (Pulido et al., 2012). Los resultados demuestran que, para el surfactante CPC, la concentración de nanopartículas no tiene una incidencia estadísticamente significativa ( $P=0,129$ ) sobre la viscosidad de las emulsiones, mientras que la concentración de surfactante mostró un efecto significativo ( $P=0,002$ ); caso contrario se evidenció en el tergitol, donde ambos factores poseen un efecto estadísticamente significativo. Adicionalmente, por medio del método de Holm-Sidak se pueden hacer comparaciones múltiples (por pares) de los niveles por factor, lo cual permitió corroborar que, para el tergitol, hay una diferencia significativa entre la viscosidad de las emulsiones estabilizadas únicamente con surfactante ( $E_{0-YT}$ ) y cada nivel de concentración de nanopartículas (1.000, 5.000 y 10.000 ppm). En el **Apéndice E**, se presenta la tabla ANOVA de cada diseño experimental y las tablas de comparaciones múltiples por factor.

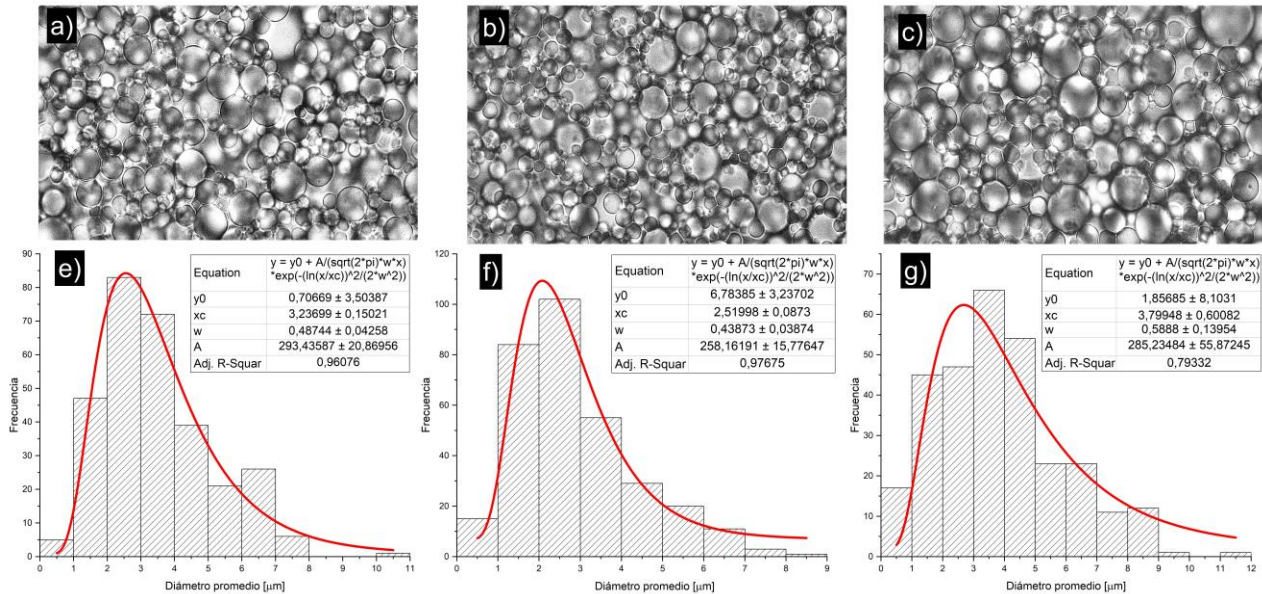
#### 4.3 Distribución del tamaño promedio de gota

En la **Figura 7** se exhiben las micrografías para tres sistemas emulsionados estabilizados con tergitol y sus respectivos histogramas de distribución de tamaños de partícula, siguiendo un modelo de distribución log-normal que, de acuerdo con la literatura, es el que se emplea en formulación de emulsiones con un proceso de agitación único (Salager, 1999). En primer lugar, para los sistemas  $E_{X-7.5T}$ , un incremento de la concentración de nanopartículas de 1.000 a 10.000 ppm, ocasiona una disminución en el tamaño promedio de gota de  $3,24 (\pm 0,15021) \mu\text{m}$  (**Figura 7a-e**) a  $2,52 (\pm 0,0873) \mu\text{m}$  (**Figura 7b-f**). Cifuentes Vergel, (2019); Kumar et al., (2017); Reyes et al., (2012); Tolosa, (2016), exponen que hay una reducción progresiva en el tamaño de gota, a medida que se incrementa la cantidad de nanopartículas, lo que conduce a un aumento en la

viscosidad y estabilidad del sistema, proporcionada por una mejor eficiencia de empaquetamiento de las nanopartículas en la interfase.

**Figura 7.**

*Microscopías y distribución de tamaño de partícula para emulsiones estabilizadas con Tergitol. (a-e) E<sub>1000-7.5</sub>, (b-f) E<sub>10000-7.5</sub>, (c-g) E<sub>10000-2.5</sub>*



Por otro lado, el surfactante presenta un comportamiento análogo al de las nanopartículas, puesto que una disminución en la concentración de 7,5 a 2,5% p/v para las emulsiones E<sub>10000-Y</sub>, induce un aumento en el tamaño promedio de gota aproximadamente de 2,52 ( $\pm 0,0873$ )  $\mu\text{m}$  (**Figura 7b-f**) a 3,79 ( $\pm 0,60082$ )  $\mu\text{m}$  (**Figura 7c-g**), comportamiento que concuerda con lo planteado por Gómez, (2014); Liu et al.,(2006) y Noboa et al., (2017). De manera general, no existe una diferencia significativa en el tamaño promedio de gota en función del surfactante utilizado, por lo que es posible considerar un tamaño promedio dentro de un rango de 3 a 4  $\mu\text{m}$ , sin embargo, al comparar la distribución de tamaños, el tergitol presenta un mejor ajuste monomodal, lo cual es favorable para la estabilidad, debido a que un comportamiento bimodal como el que presentan algunas formulaciones con CPC ( ver **Apéndice F**), puede implicar una

disminución de la viscosidad, provocada porque las gotas pequeñas se ubican entre las más grandes, actuando como rodillos que facilitan la tendencia a fluir (Reyes et al., 2012). Por último, al correlacionar la viscosidad con el tamaño promedio de gota, una viscosidad mayor implica un menor tamaño de gota, sin embargo, puede que este efecto no sea tan representativo al comparar las viscosidades de las emulsiones formuladas, probablemente porque la emulsión que tiene un tamaño promedio de gota menor, presenta una distribución más polidispersa, en comparación con una que tiene un mayor tamaño de gota pero con mejor ajuste monomodal (Cifuentes Vergel, 2019b; Salager, 1999). Un caso ejemplar de lo planteado anteriormente corresponde a las emulsiones  $E_{5000-7.5\text{ H}}$  y  $E_{10000-7.5\text{ H}}$ , las cuales presentan viscosidades estadísticamente iguales ( $22,30(\pm 0,96)$  y  $23,14(\pm 0,84) \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , respectivamente) y tamaño promedio de gota de  $4,13(\pm 0,15) \mu\text{m}$  y  $3,43(\pm 0,32) \mu\text{m}$ , respectivamente, donde la primera a pesar de tener un mayor tamaño de partícula, exhibe una distribución de tamaño con un mejor ajuste monomodal.

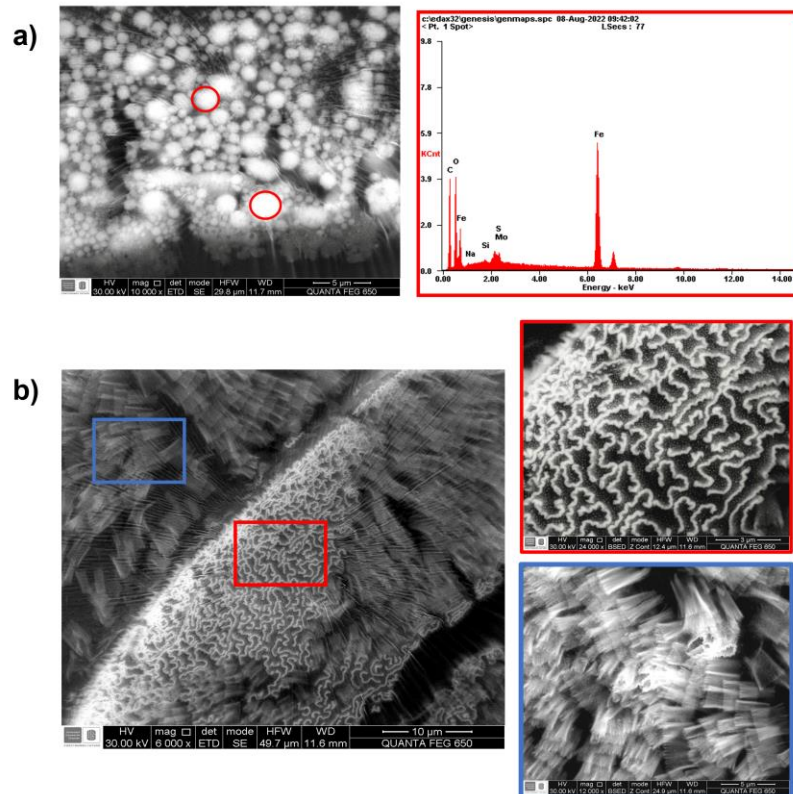
#### 4.4 Caracterización morfológica

Se analizó la morfología de emulsiones estabilizadas a  $E_{10000-2.5\text{ T}}$ , en presencia y ausencia de un campo magnético. En ausencia de campo (**Figura 8a**) se observa que el sistema estabilizado con tergitol presenta una morfología típica de una emulsión, donde los glóbulos blancos corresponden al ferrofluido, de acuerdo con el análisis elemental realizado con EDS. Por otro lado, en presencia de un campo magnético, se observa la coexistencia de estructuras laberínticas y cilíndricas, las cuales se manifiestan normalmente en los ferrofluidos como inestabilidades ferrohodinámicas (Jackson & Miranda, 2007; Rinaldi et al., 2005<sup>a</sup>). Cabe resaltar que, esta respuesta es favorable, pues implica que las gotas de la emulsión se comportan como dipolos magnéticos aleatoriamente distribuidos y que, bajo la acción de un campo magnético externo, se

induce una eventual alineación de los momentos magnéticos en la dirección de dicho campo (Menezes R, 2007). En el **Apéndice G**, se presentan todas las microscopías realizadas para las emulsiones  $E_{10000-2.5 T}$  y  $E_{10000-2.5 H}$  en presencia y ausencia de campo magnético.

### Figura 8.

*Microscopías (SEM) de emulsiones estabilizadas con tergitol ( $E_{10000-2.5}$ ), (a) Ausencia de campo, (b) Campo magnético perpendicular de 0,2 T proporcionado por un imán de neodimio*



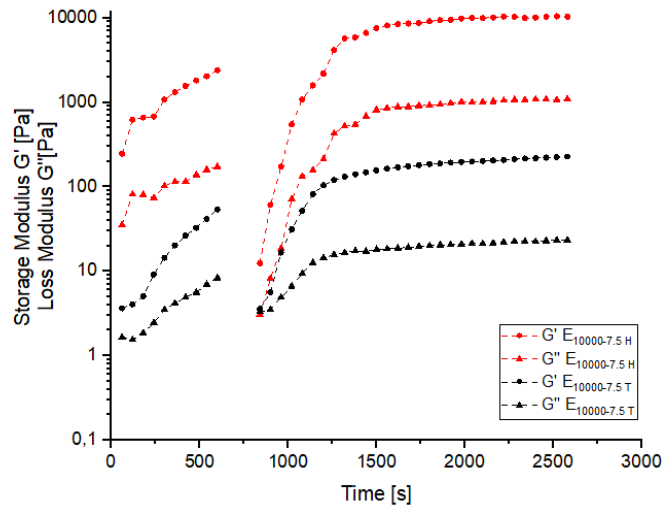
## 4.5 Propiedades reológicas

### 4.5.1 Prueba ORO

Se empleó la prueba de oscilación/rotación/oscilación (ORO) para evaluar el comportamiento tixotrópico de las emulsiones en función del tiempo cuando son sometidas a una degradación estructural. En la **Figura 9** se contrastan dos emulsiones estabilizadas a las mismas concentraciones ( $E_{10000-7.5}$ ), pero variando el surfactante.

**Figura 9.**

*Prueba ORO para determinar tixotropía para los sistemas emulsionados a concentraciones de  $E_{10000-7,5}$  para ambos surfactantes*



En primer lugar, es apreciable que el surfactante CPC presenta una mayor resistencia estructural conferida por un mayor módulo elástico ( $G'$ ), sin embargo, el tergitol posee un menor tiempo de recuperación respecto al intervalo de cizallamiento ( $\approx 720$  s) comparado con el CPC ( $\approx 970$  s). Con base en lo anterior, se eligió para las pruebas posteriores un tiempo de estabilización de 1000 s después de realizar el pre-shear. Es importante resaltar que, una vez efectuada la desestabilización, no hay una inversión de los módulos  $G'$  y  $G''$ , comportamiento que es deseable porque indica que las emulsiones logran conservar su carácter de sólido viscoelástico aun cuando se le aplica una cizalla de deformación alta.

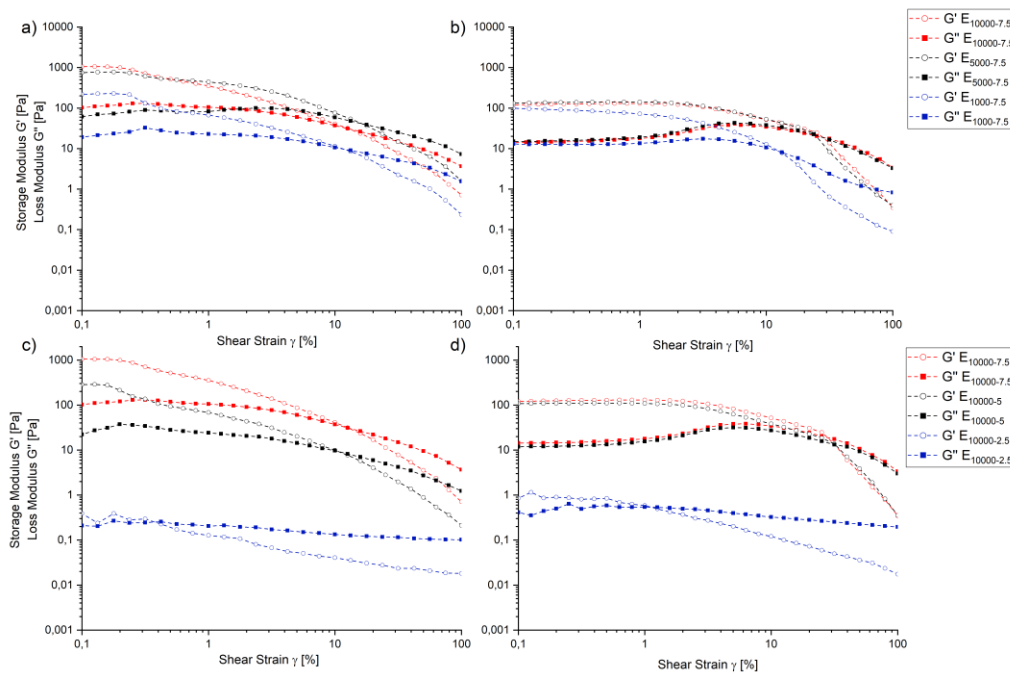
#### 4.5.2 Barrido de amplitud

Los barridos de amplitud realizados en función de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) de acuerdo con la **Figura 10**, demuestran que todas las emulsiones formuladas son sistemas que se comportan como sólidos viscoelásticos debido a que predomina el módulo  $G'$ , comportamiento que ya ha sido reportado por otros autores (Jager-Lézer et al., 1998). Al evaluar la evolución de  $G'$  y  $G''$  en función de la concentración de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  a una concentración fija de

surfactante  $E_{X-7.5}$  para el CPC y el tergitol (**Figura 10a y 10b**), se evidencia que las emulsiones estabilizadas con CPC presentan mayores módulos dinámicos, lo que implica emulsiones con una mayor rigidez estructural ( $G'$ ). En contraste, aun cuando el tergitol posee un menor módulo elástico ( $G'$ ), este presenta una mayor resistencia a la fluencia al exhibir un punto de flujo ( $\tau_f$ ) y una región viscoelástica lineal (LVE) superior al CPC, las cuales, por ejemplo, para las emulsiones  $E_{10000-7.5}$  son aproximadamente  $\gamma_L$  0,251 y 0,00251 respectivamente, esta última, es una característica favorable cuando se habla de la estabilidad a través del tiempo en sistemas emulsionados.

**Figura 10.**

*Barrido de amplitud a frecuencia angular de 10 rad/s para emulsiones estabilizadas con CPC y Tergitol respectivamente, (a-b)  $E_{X-7.5}$ , (c-d)  $E_{10000-Y}$*



Ahora bien, al analizar la **Figura 10b y 10d** es posible observar que las emulsiones a concentraciones mayores de nanopartículas (5.000 y 10.000 ppm) y surfactante (5 y 7,5 % p/v) presentan un pequeño incremento (overshoot) en el módulo viscoso ( $G''$ ) antes del punto de flujo

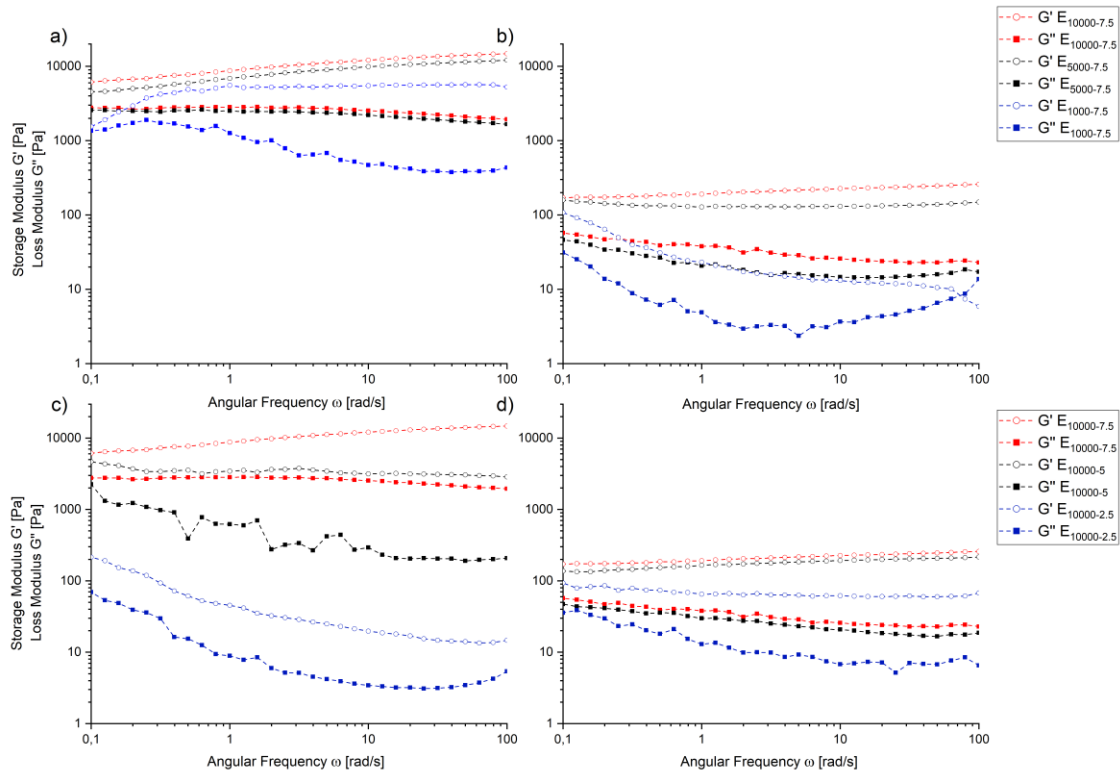
(punto de cruce entre  $G'$  y  $G''$ ). De acuerdo con Mezger, T (2018) este comportamiento podría asemejarse a la presencia de microgrietas que no se extienden a través de todo el sistema (lo que conserva  $G' > G''$ ) y surgen como una primera respuesta que retarda el rompimiento estructural de la emulsión. Finalmente, existe un incremento de los módulos directamente proporcional con la concentración de los agentes estabilizantes, esto tanto para el CPC como para el tergitol, resaltando que un aumento en la concentración de nanopartículas de 5.000 a 10.000 ppm y surfactante de 5 y 7,5 % p/v para el tergitol, no genera cambios significativos en los parámetros viscoelásticos.

#### **4.5.3 Barrido de frecuencia**

Los resultados descritos anteriormente son complementados por medio de barridos de frecuencia a  $\gamma = 0,05\%$ , los cuales se emplean porque proporcionan información sobre la estabilidad de las emulsiones a largo plazo (Mezger, 2018; Tadros, 2004). De manera general, todas las emulsiones presentadas en la **Figura 11**, pueden considerarse como estructuras sólidas que prevén estabilidad de almacenamiento a largo plazo al poseer un módulo elástico mayor al viscoso, que se mantiene a lo largo del barrido de frecuencia. Cabe resaltar que si la proporción  $G' : G''$  se vuelve demasiado grande se evidenciarán efectos de la sinéresis, es decir, es probable que ocurra la separación de las fases o se empiecen a presentar fenómenos de inestabilidad física como sedimentación/cremado en las emulsiones (Mezger, 2018). Al contrastar el comportamiento viscoelástico en función del tipo de surfactante, es evidente que el CPC presenta un valor de módulo  $G'$  considerablemente superior de  $\approx 10.000$  Pa respecto al valor exhibido por el tergitol de  $\approx 210$  Pa para las emulsiones  $E_{10000-7.5}$ . Por otro lado, se ratifica el efecto de la concentración de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  y surfactante sobre el comportamiento reológico de los sistemas, particularmente de la concentración de surfactante sobre las emulsiones estabilizadas con CPC.

**Figura 11.**

Barrido de frecuencia a  $\gamma = 0,05\%$  para emulsiones estabilizadas con CPC y Tergitol respectivamente, (a-b)  $E_{X-7,5}$ , (c-d)  $E_{10000-Y}$



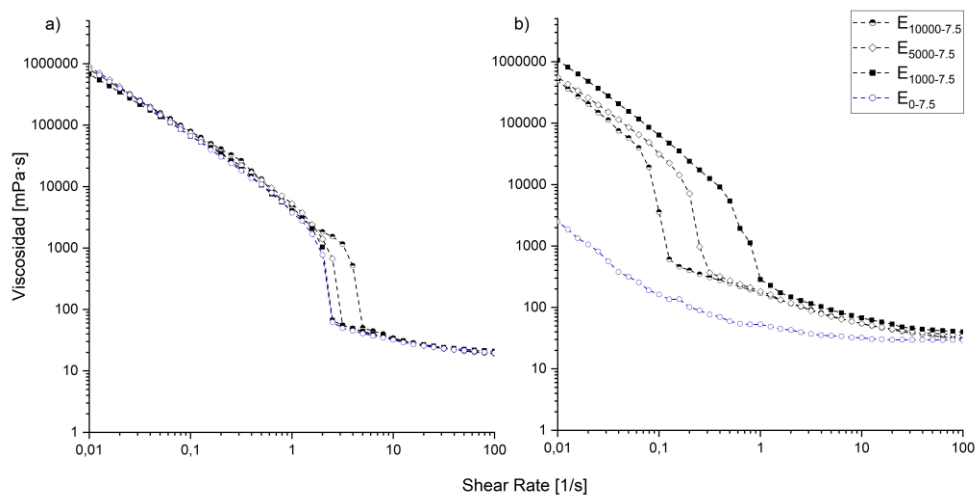
#### 4.5.4 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla

Se analizó la dependencia de la velocidad de cizallamiento sobre la viscosidad de las emulsiones formuladas. En la **Figura 12** se observa que todos los sistemas presentan un perfil decreciente de la viscosidad a medida que aumenta la tasa de cizalla, por lo que se puede afirmar que las emulsiones presentan un comportamiento de flujo reofluidizante (Alejandra et al., 2019; Binks, Rodrigues, et al., 2007; Tadros, 2004). De manera específica, se asume que las gotas presentes en una emulsión tienen forma esférica, pero ante la presencia de un cizallamiento se deforman de manera elipsoidal, lo que reduce su sección transversal en la dirección del flujo y, por tanto, una disminución en la viscosidad de la emulsión. Adicionalmente, de acuerdo con la **Figura 12**, se constata los resultados obtenidos de la viscosidad a través del tiempo, donde la inclusión de

nanopartículas no tiene un efecto directo sobre la viscosidad de las emulsiones estabilizadas con CPC. En contraste, para el tergitol es clara la disimilitud no solo en la magnitud de la viscosidad sino en el comportamiento frente a la cizalla cuando hay inclusión de nanopartículas. En primer lugar, cuando hay ausencia de nanopartículas, la emulsión muestra idealmente un comportamiento fluidizante a la cizalla, sin embargo, con la inclusión de las nanopartículas se presenta una velocidad de cizallamiento crítica, a partir de la cual hay un decrecimiento pronunciado de la viscosidad (ruptura de la estructura) hasta alcanzar una viscosidad límite de alto cizallamiento (Tadros, 2004). Es evidente que este punto de ruptura es inversamente proporcional a la concentración de nanopartículas, probablemente porque a mayor concentración de nanopartículas, la emulsión posee una distribución más uniforme de las gotas, reduciendo el área libre de cada gota para deformarse ante el cizallamiento aplicado.

### Figura 12.

Viscosidad de las emulsiones en función de la velocidad de cizalla  $E_{X-7,5}$ , (a) CPC, (b) Tergitol



## 4.6 Propiedades magneto-reológicas

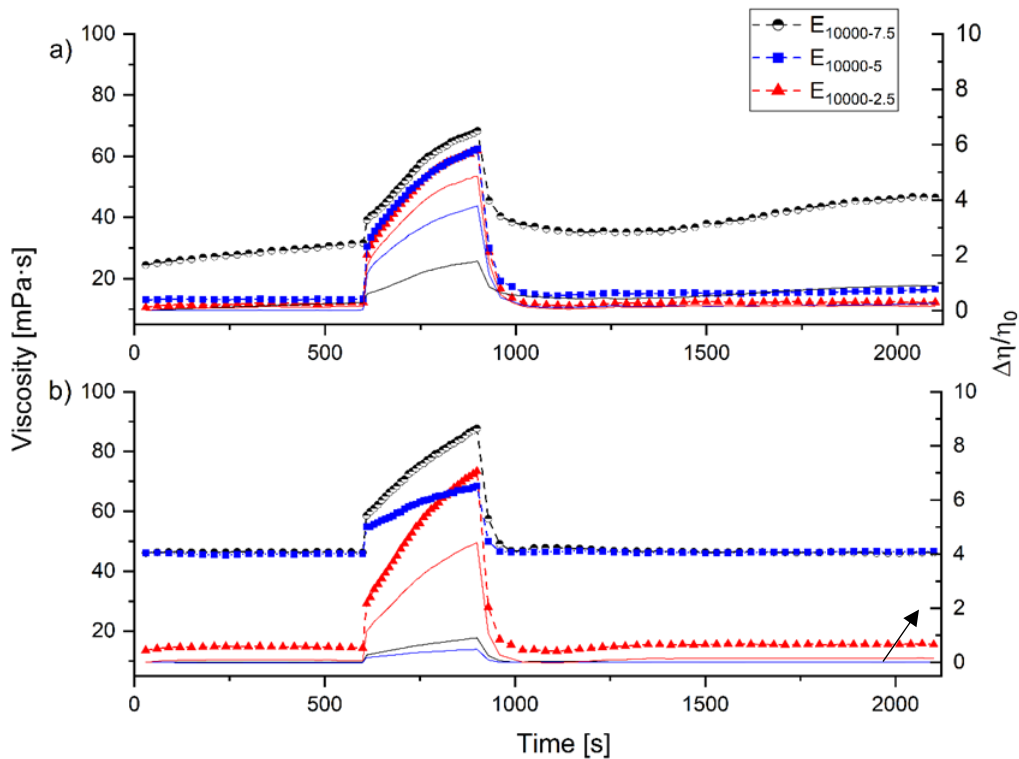
### 4.6.1 Efecto magneto-viscoso en un sistema de flujo con campo magnético estático uniforme

Teniendo en cuenta que con la adición de nanopartículas es posible conferirles a las emulsiones ciertas propiedades magnéticas; se evaluó la respuesta magneto-reológica en curvas de flujo transitorio en tres intervalos, sobre el segundo se aplicó una densidad de flux magnético de 328,13 mT durante 5 minutos. Los resultados se presentan en la **Figura 13**. Se puede deducir de manera general que las emulsiones presentan un comportamiento análogo al de un fluido magneto-reológico, al exhibir incrementos súbitos en la viscosidad por la acción de un campo magnético externo; estos resultados han sido probado por medio de análisis numéricos desarrollados por Abicalil et al., (2021) y Cunha & Couto (2008) para emulsiones de ferrofluido. De acuerdo con Odenbach & Thurm, (2002), cuando se aplica un campo perpendicular a la vorticidad del flujo en un ferrofluido diluido, existe una competencia entre el campo magnético que trata de alinear el momento magnético en la dirección del campo y el par viscoso que trata de rotar la partícula, lo que conduce a una desalineación del momento magnético y el campo, contrarrestando la rotación libre de la partícula y dando como respuesta un aumento en la viscosidad. Asimismo, exponen que el cambio relativo  $\left(\frac{\Delta\eta}{\eta_0}\right)$  de la viscosidad en un ferrofluido comercial compuesto de magnetita (APG513A-7,2 % v/v) es aproximadamente de un 30-40%, lo cual resulta interesante al contrastarlo con la respuesta exhibida por las emulsiones  $E_{10000-2.5\text{ H}}$  y  $E_{10000-2.5\text{ T}}$ , debido a que presentan un cambio relativo en la viscosidad significativamente mayor, aproximadamente de 4 veces respecto a la viscosidad inicial (a condiciones de  $\dot{\gamma} = 10\text{ s}^{-1}$  y 328,13 mT). Esta respuesta magnética ha sido discutida por autores como Ivey et al., (2001b) , en emulsiones O/W de ferrofluido (keroseno y 6,2% en volumen de granos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) estabilizadas con tensioactivo SDS, en las cuales, al aplicar un campo magnético externo se induce un momento dipolar magnético en

cada gota que puede llegar a ser lo suficientemente grande debido a que una gota de ferrofluido contiene en su interior numerosos granos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\approx 1000$ ), confiriéndole propiedades superparamagnéticas a las gotas.

**Figura 13.**

*Curva de flujo transitorio a  $E_{10000-7,5}$  donde la zona I está en ausencia de campo, II en presencia de un pulso magnético de 328,13 mT y la III en ausencia de campo, (a) CPC, (b) Tergitol*



Por otro lado, por medio de la respuesta magneto-reológica de las emulsiones, es posible llegar a una mejor interpretación de la posible interacción sinérgica entre nanopartículas y surfactante que se evidencia al comparar las emulsiones estabilizadas con tergitol (**Figura 13b**) y CPC (**Figura 13a**). En el caso del tergitol se observa que, a una mayor concentración de surfactante se genera una inhibición de la respuesta magnética, la cual podría atribuirse a alguna interacción estérica entre la cola hidrófoba del surfactante y la superficie de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Para entender mejor esta relación, se ha encontrado en la literatura diversos estudios sistemáticos sobre

la interacción de nanopartículas-surfactante en la estabilización de emulsiones (Binks, Desforges, et al., 2007; Binks, Rodrigues, et al., 2007; Worthen et al., 2014; Zembyla et al., 2022; Zhao et al., 2021a), sin embargo, estos sistemas emulsionados no son completamente semejantes a los planteados en el presente trabajo, principalmente porque en la mayoría de los casos, las partículas empleadas se encuentran dispersas en la fase acuosa, lo cual influye en cómo se desarrollan las interacciones y los mecanismos de difusión de las nanopartículas hacia la interfase. De igual forma, al contrastar todos los resultados obtenidos anteriormente, es posible inferir que, de existir un efecto sinérgico entre ambos agentes, es más probable que ocurra para  $E_{10000-5\text{ T}}$  y  $E_{10000-7.5\text{ T}}$ , debido a que a estas concentraciones se hace evidente una mejora en las propiedades y estabilidad de las emulsiones, adicional a que se presenta la inhibición de la respuesta magnética como resultado de alguna interacción entre estos agentes. Cabe destacar que, si bien cada resultado se puede analizar de manera independiente, están fuertemente correlacionados uno con el otro, de este modo, a las concentraciones señaladas, se obtienen emulsiones con un menor tamaño promedio de gota y una distribución con mejor ajuste monomodal, que inducen a sistemas con mayores viscosidades y, por tanto, mayor resistencia ante fenómenos de desestabilización como la sedimentación inversa.

Finalmente, al evaluar la recuperación de ambos sistemas, la emulsión con tergitol presenta una recuperación completa de su estructura, una vez se retira el campo; mientras que en el CPC es más probable que el campo haya inducido una deformación permanente de las gotas incrementando su viscosidad después de la ausencia de este.

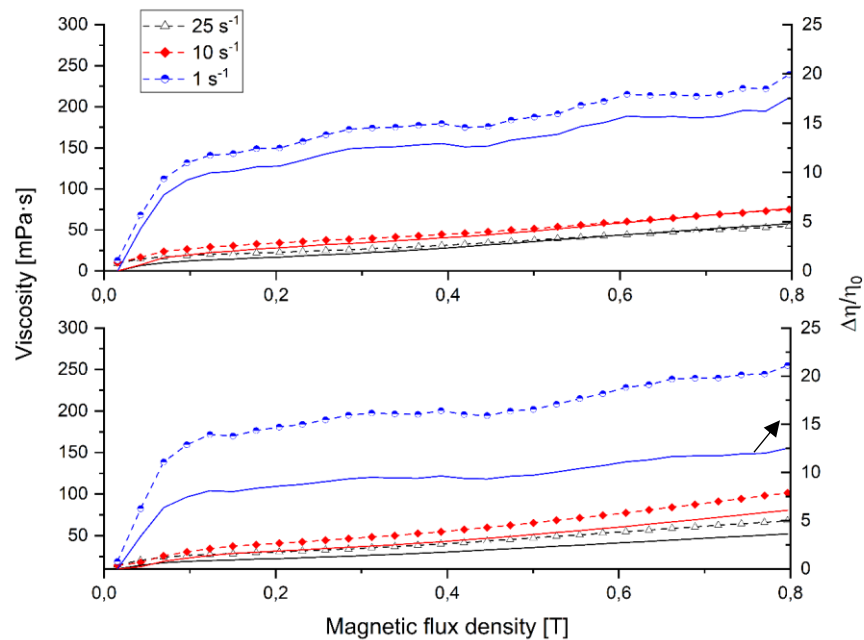
#### ***4.6.2 Efecto magneto-viscoso a diferentes velocidades de deformación***

Con la finalidad de evaluar la dependencia del efecto magneto-viscoso con la tasa de cizallamiento ( $\gamma$ ), se fijaron tres tasas de cizallamiento constantes (1,10,25  $\text{s}^{-1}$ ) y se midió el aumento de la viscosidad respecto a la intensidad del campo magnético. En la **Figura 14**, se

evidencia claramente la coexistencia de dos efectos, el primero que corresponde a la disminución de la viscosidad con el aumento de  $\dot{\gamma}$ , y el segundo, al incremento de la viscosidad con el aumento de la intensidad del campo, evidenciándose para este último, un crecimiento lineal a tasas de cizallamiento de 10 y 25  $\text{s}^{-1}$  para ambos surfactantes.

**Figura 14.**

*Efecto magneto-viscoso a  $E_{10000-2,5}$  para tasas de cizallamiento de 1, 10, 25  $\text{s}^{-1}$ , (a) CPC, (b) Tergitol*



Una explicación a estos efectos tratados de manera independiente corresponde en primer lugar a que, un aumento en la velocidad de cizalla ocasiona que las fuerzas hidrodinámicas se vuelvan lo suficientemente grandes dificultando que las gotas se deformen y alineen con el campo de cizallamiento y por tanto se rompan y den lugar a una disminución de la viscosidad (Qiao et al., 2012b). Para el segundo caso, el aumento de la viscosidad es producto de las interacciones dipolares entre las gotas de la emulsión que inducen una reorganización en formas de cadenas y estructuras columnares que dependen directamente de la magnitud del campo aplicado. Sin embargo, comprender el comportamiento microestructural de las emulsiones bajo la acción de un

campo magnético ha requerido de numerosos esfuerzos (Bocarando Guadalupe, 2006; Martínez López, 2018). Ivey et al., (2001b), estudiaron las transiciones estructurales en emulsiones de ferrofluido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - keroseno) en presencia de un campo magnético externo a través de mediciones de transmisión de luz, demostrando que, las emulsiones presentan 4 regímenes estructurales divididos por tres campos de transición estructural ( $\text{HC1}=27.7 \text{ G}$ ;  $\text{HC2}=34.8 \text{ G}$ ;  $\text{HC3}=44.7 \text{ G}$ ) que de manera general se describen a continuación:

- Domina la interacción dipolo-dipolo, la cual induce la formación de cadenas cortas o dímeros (unión de dos gotas en cadena). Se requiere de un campo magnético mayor para superar el movimiento térmico y así lograr una mayor atracción entre las gotas.
- Aumenta la longitud media de la cadena y disminuye el número de partículas libres.
- Las cadenas alcanzan la longitud máxima y absorben las cadenas cortas y gotas individuales formando columnas delgadas, motivadas principalmente por interacciones cadena-cadena.
- Las columnas están aproximadamente equiespaciadas y se vuelven más rígidas al igual que las gotas en su interior se encuentran más estrechas. La repulsión monopolar entre los extremos de las cadenas dentro de una columna hace que los extremos de la columna se estrechen a bajas fracciones de volumen de partículas y que los extremos se abran a fracciones de volumen de partículas más altas, conduciendo finalmente a un ordenamiento local donde no es posible una mayor coalescencia entre columnas.

Finalmente, es importante destacar que en la literatura poco se ha reportado sobre respuestas magnetoviscosas de tal magnitud, sin embargo, el trabajo realizado por Bashtovoi & Yarmolchik (1994), se sitúa como un referente importante, al presentar emulsiones que alcanzan

un cambio relativo de la viscosidad hasta de 15 veces cuando son expuestas a un campo magnético de 80 mT, si bien, la magnitud del campo es menor al aplicado en el presente trabajo, los autores reportan que los sistemas emulsionados exhibían un comportamiento inestable al tener tamaños de gotas considerablemente grandes (1mm) .

## 5. Conclusiones

Se lograron formular sistemas emulsionados estables en función de dos tensioactivos, uno catiónico correspondiente al monohidrato de cloruro de hexadecilpiridinio (CPC) y uno no iónico, correspondiente al tergitol. Las emulsiones presentaron un tamaño promedio de gota aproximadamente entre 3 y 4  $\mu\text{m}$  y una estabilidad física mayor a 2 meses. En el caso del surfactante catiónico (SDBS) no fue posible formular las emulsiones, probablemente por el tipo de interacciones que se desarrollan entre las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y las moléculas del surfactante, las cuales probablemente determinan la competencia por la adsorción del surfactante en las nanopartículas frente a la interfase aceite/agua.

Se evidenció que, en las emulsiones estabilizadas con CPC, la actividad del surfactante en la interfase agua/aceite corresponde al mecanismo predominante en la estabilización de la emulsión. De este modo, un incremento en la concentración de surfactante en el sistema ocasiona un aumento en la viscosidad, sin embargo, la tasa de cremosidad es independiente de la concentración de nanopartículas y de surfactante.

Para las emulsiones estabilizadas con tergitol, se visualiza que la efectividad de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como estabilizantes está influenciada por la concentración del surfactante en el sistema. En conformidad con lo anterior, a concentración máxima de surfactante (7,5 % p/v) y concentraciones media y alta de nanopartículas (5.000 y 10.000 ppm) se favorece el trabajo sinérgico entre ambos agentes estabilizantes.

Todos los sistemas formulados presentan el comportamiento de un sólido viscoelástico ( $G' > G''$ ), resaltando que, las emulsiones estabilizadas con CPC poseen una mayor rigidez estructural conferida por un módulo elástico dos órdenes de magnitud mayor respecto al tergitol,

el cual, en contraste, exhibe una región viscoelástica lineal más extensa, lo que implica una mayor resistencia a la fluencia.

Con la inclusión de un ferrofluido como fase dispersa en una emulsión O/W se obtuvo un efecto magneto-viscoso mayor al de un ferrofluido convencional y al de las emulsiones magnéticas reportadas en la literatura. Las emulsiones mostraron un incremento en la viscosidad de 4 veces al estar expuestas a un campo magnético de 2A (328,13 mT) y una velocidad de cizalla de  $10 \text{ s}^{-1}$ , sin embargo, fue posible alcanzar un máximo en la viscosidad relativa de 17 veces para los sistemas estabilizados con CPC ( $E_{10000-2.5}$ ) a una tasa de cizalla de  $1 \text{ s}^{-1}$ , lo cual resulta un punto clave al considerar el espectro de aplicaciones que podrían presentar las emulsiones formuladas en el campo de los magnetofluidos y ferrofluidos.

**Referencias Bibliográficas**

- 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. <https://doi.org/10.1063/5.0050643>
- Alejandra, S., Vergel, C., & Pradilla, D. (2019). Formulación y desarrollo de una emulsión de tipo pickering para su uso en técnicas de recobro mejorado de petróleo. *Instname:Universidad de Los Andes*. <https://repositorio.uniandes.edu.co/handle/1992/44430>
- Aranberri, I., Binks, B. P., Clint, J. H., & Fletcher, P. D. I. (2006). *ELABORACION Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES ESTABILIZADAS POR POLIMEROS Y AGENTES TENSIOACTIVOS*.
- Bashtovoi, V. G., & Yarmolchik, Y. P. (1994). Magnetofluid emulsion-new magnetocontrolled media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 30(2), 1090–1094.
- 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., 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>
- Bocarando Guadalupe, J. (2006). “*Síntesis y Caracterización de fluidos magneto-reológicos.*”
- Briceno, M., Vivas, M., & Celis, M. (2013). Influencia de la formulación en la estabilidad de suspoemulsiones arcilla/aceite/agua. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 34, 173.

- Briceño-Ahumada, Z., Soltero-Martínez, J. F. A., & Castillo, R. (2021). Aqueous foams and emulsions stabilized by mixtures of silica nanoparticles and surfactants: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 7, 100116. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100116>
- 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>
- Cifuentes Vergel, S. A. (2019a). *Formulación y desarrollo de una emulsión de tipo pickering para su uso en técnicas de recobro mejorado de petróleo.*
- Cifuentes Vergel, S. A. (2019b). *Formulación y desarrollo de una emulsión de tipo pickering para su uso en técnicas de recobro mejorado de petróleo.*
- Cunha, F. R., & Couto, H. L. G. (2008). A new boundary integral formulation to describe three-dimensional motions of interfaces between magnetic fluids. *Applied Mathematics and Computation*, 199(1), 70–83. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.amc.2007.09.035>
- Daniela Contreras–Mateus, M., 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles systems. *Fuel*, 318, 123684. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123684>
- Flores Valdenegro, V. A. (2018). *Estabilización de emulsiones o/w con nanopartículas de sílice con flavonoide adsorbido.*
- Gómez, A. (2014a). *Formulación y caracterización de nano-emulsiones de aceite de parafina tipo agua-en-aceite (W/O). Centro de Investigación de Materiales Avanzados.*

- Gómez, A. (2014b). Formulación y caracterización de nano-emulsiones de aceite de parafina tipo agua-en-aceite (W/O). *Centro de Investigación de Materiales Avanzados*.
- Guinancio Abicalil, V., Figueiredo Abdo, R., Hildebrand Pires da Cunha, L., & Felamingo de Oliveira, T. (2021). On the magnetization of dilute ferrofluid emulsions in shear flows. *Phys. Fluids*, *33*, 53313. <https://doi.org/10.1063/5.0050643>
- Ingram, D., Kotsmar, C., Yoon, K., youl, Shao, S., Huh, C., Bryant, S., Milner, T., & Johnston, K. (2010). Superparamagnetic nanoclusters coated with oleic acid bilayers for stabilization of emulsions of water and oil at low concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, *351*, 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.06.048>
- Ivey, M., Liu, J., Zhu, Y., & Cutillas, S. (2001a). Magnetic-field-induced structural transition in a ferrofluid emulsion. *Physical Review. E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, *63*, 011403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.011403>
- Ivey, M., Liu, J., Zhu, Y., & Cutillas, S. (2001b). Magnetic-field-induced structural transition in a ferrofluid emulsion. *Physical Review. E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, *63*, 011403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.011403>
- Jackson, D., & Miranda, J. (2007). Confined ferrofluid droplet in crossed magnetic fields. *The European Physical Journal. E, Soft Matter*, *23*, 389–396. <https://doi.org/10.1140/epje/i2007-10199-x>
- Jager-Lézer, N., Tranchant, J.-F., Alard, V., Vu, C., Tchoreloff, P. C., & Grossiord, J.-L. (1998). Rheological analysis of highly concentrated w/o emulsions. *Rheologica Acta*, *37*(2), 129–138. <https://doi.org/10.1007/s003970050099>

- Kumar, N., Gaur, T., & Mandal, A. (2017). Characterization of SPN Pickering emulsions for application in enhanced oil recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *54*, 304–315. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2017.06.005>
- Li, Q., Zhang, Y., Miao, Q., Chen, L., Yuan, Z., & Liu, G. (2020). Rheological properties of oil–water Pickering emulsion stabilized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> solid nanoparticles. *Open Physics*, *18*, 1188–1200. <https://doi.org/10.1515/phys-2020-0223>
- Liu, W., Sun, D., Li, C., Liu, Q., & Xu, J. (2006). Formation and stability of paraffin oil-in-water nano-emulsions prepared by the emulsion inversion point method. *Journal of Colloid and Interface Science*, *303*(2), 557–563. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2006.07.055>
- López, E. (2004). Influencia de la formulación sobre la estabilidad de emulsiones. *Trabajo de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida*.
- Martínez López, M. de J. (2018a). *Elaboración de emulsiones con partículas magnéticas y uso potencial en la industria minera*.
- Martínez López, M. de J. (2018b). *Elaboración de emulsiones con partículas magnéticas y uso potencial en la industria minera*.
- Menezes R. (2007). *Ferrofluidos em células de Hele-Shaw de espaçamento variável: o papel do campo magnético e dos estresses viscosos*. <https://www.livrosgratis.com.br/ler-livro-online-34878/ferrofluidos-em-celulas-de-hele-shaw-de-espacamento-variavel--o-papel-do-campo-magnetico-e-dos-estresses-viscosos>
- Mezger, T. G. (2018). *Reología aplicada, en el camino de la reología con Joe Flow* (1st ed.). Anton Paar GmbH.
- Nandy, M., Lahiri, B. B., & Philip, J. (2022). Inter-droplet force between magnetically polarizable Pickering oil-in-water nanoemulsions stabilized with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: Role of

- electrostatic and electric dipolar interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, 1671–1686. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.025>
- Noboa, G., Márquez, L., & López, J.-C. (2017). *Tamaño de gota: Factor determinante sobre la velocidad de clarificación de una emulsión o/w*. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?>
- Odenbach, S., & Thurm, S. (2002). Magnetoviscous effects in ferrofluids. In *Ferrofluids* (pp. 185–201). Springer.
- Pulido, H. G., de la Vara Salazar, R., González, P. G., Martínez, C. T., & Pérez, M. del C. T. (2012). *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw-Hill New York, NY, USA:
- Qiao, X., Zhou, J., Binks, B. P., Gong, X., & Sun, K. (2012a). Magnetorheological behavior of Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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>
- Qiao, X., Zhou, J., Binks, B. P., Gong, X., & Sun, K. (2012b). Magnetorheological behavior of Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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>
- Ravera, F., Santini, E., Loglio, G., Ferrari, M., & Liggieri, L. (2006a). Effect of Nanoparticles on the Interfacial Properties of Liquid/Liquid and Liquid/Air Surface Layers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19543–19551. <https://doi.org/10.1021/jp0636468>
- Ravera, F., Santini, E., Loglio, G., Ferrari, M., & Liggieri, L. (2006b). Effect of Nanoparticles on the Interfacial Properties of Liquid/Liquid and Liquid/Air Surface Layers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19543–19551. <https://doi.org/10.1021/jp0636468>

- Reyes, P., Sabrina, Y., & Scipio, D. I. (2012). *CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE EMULSIONES DE ACEITE DE MAÍZ EN AGUA PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF CORN OIL IN WATER EMULSIONS*. 27(1), 56–69.
- Rinaldi, C., Chaves, A., Elborai, S., He, X. (Tony), & Zahn, M. (2005a). Magnetic fluid rheology and flows. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10(3), 141–157. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cocis.2005.07.004>
- Rinaldi, C., Chaves, A., Elborai, S., He, X., & Zahn, M. (2005b). Magnetic fluid rheology and flows. In *Current Opinion in Colloid and Interface Science* (Vol. 10, Issues 3–4, pp. 141–157). <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2005.07.004>
- Salager, J.-L. (1999). *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte B Propiedades de las Emulsiones y su Medición CUADERNO FIRP S747-B CUADERNO FIRP S747-B en español*. 14–15.
- 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*.
- 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/https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.10.025>

- Tadros, T., Izquierdo, P., Esquena, J., & Solans, C. (2004). Formation and stability of nano-emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108–109, 303–318. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.10.023>
- Theppaleak, T., Tumcharern, G., Wichai, U., & Rutnakornpituk, M. (2009). Synthesis of water dispersible magnetite nanoparticles in the presence of hydrophilic polymers. *Polymer Bulletin*, 63, 79–90. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0075-6>
- Tolosa, L. (2016). EMULSIONES ESTABILIZADAS con PARTICULAS (Emulsiones de PICKERING). *Super Cuaderno FIRP -Modulo de Enseñanza En Fenómenos Interfaciales Interfaciales*, SC280-R.
- Velasco, G., Caceres, L., Zambón, S., & Chamorro, E. (2020). Uso de Emulsiones Pickering en la Reaccion de Obtención de Terpeneol a partir de Aceite Esencial de Pomelo. *Revista Tecnología y Ciencia*, 24–39. <https://doi.org/10.33414/rtyc.37.24-39.2020>
- Worthen, A. J., Foster, L. M., Dong, J., Bollinger, J. A., Peterman, A. H., Pastora, L. E., Bryant, S. L., Truskett, T. M., Bielawski, C. W., & 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>
- Zakinyan, A. R., & Zakinyan, A. A. (2020a). 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>
- Zakinyan, A. R., & Zakinyan, A. A. (2020b). 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.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02026>
- Zhang, L., Lei, Q., Luo, J., Zeng, M., Wang, L., Huang, D., Wang, X., Mannan, S., Peng, B., & Cheng, Z. (2019). Natural Halloysites-Based Janus Platelet Surfactants for the Formation of Pickering Emulsion and Enhanced Oil Recovery. *Scientific Reports*, *9*(1), 163.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-36352-w>
- Zhao, Y., Lu, Y., & Wang, D. (2021a). Tracking of Nanoparticle Diffusion at a Liquid–Liquid Interface Adsorbed by Nonionic Surfactants. *Langmuir*, *37*(41), 12118–12127.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01978>
- Zhao, Y., Lu, Y., & Wang, D. (2021b). Tracking of Nanoparticle Diffusion at a Liquid–Liquid Interface Adsorbed by Nonionic Surfactants. *Langmuir*, *37*(41), 12118–12127.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01978>

## **Apéndices**

**Apéndice A. Propiedades de los materiales****Tabla A1.***Propiedades fisicoquímicas del dodecilsulfonato de sodio (SDBS)*

<b>Propiedad</b>	<b>Descripción</b>
Estado físico	Sólido
Punto de fusión a 1013,25 hPa	217 °C
Ph a 20°C	4,3 a 4,6
Solubilidad en agua a 20°C	954 g/L
Densidad a 20°C	1,17 g/cm <sup>3</sup>
Tensión superficial a 25°C	39,3 mN/m

*Tomado de:* <https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/sds/sigma/d8638>**Tabla A2.***Propiedades fisicoquímicas del monohidrato de cloruro de hexadecilpiridinio (CPC)*

<b>Propiedad</b>	<b>Descripción</b>
Estado físico	Sólido
Punto de fusión	80 °C - 84 °C
Punto inicial de ebullición a 0,09 hPa	120 °C - 124 °C
Ph a 20°C	5 a 5,4
Solubilidad en agua a 20°C	111 g/L

*Tomado de:* <https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/sds/sigma/c9002>

**Tabla A3.***Propiedades fisicoquímicas del Tergitol NP-40 (70% v/v en agua)*

<b>Propiedad</b>	<b>Descripción</b>
Estado físico	Líquido
Punto de fusión	- 9 °C
Punto inicial de ebullición a 1013 hPa	120 °C
Densidad a 20°C	1,105 g/cm <sup>3</sup>
Presión de vapor a 20°C	19 hPa

*Tomado de:* <https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/sds/sigma/np40s>**Tabla A4.***Propiedades fisicoquímicas del Keroseno*

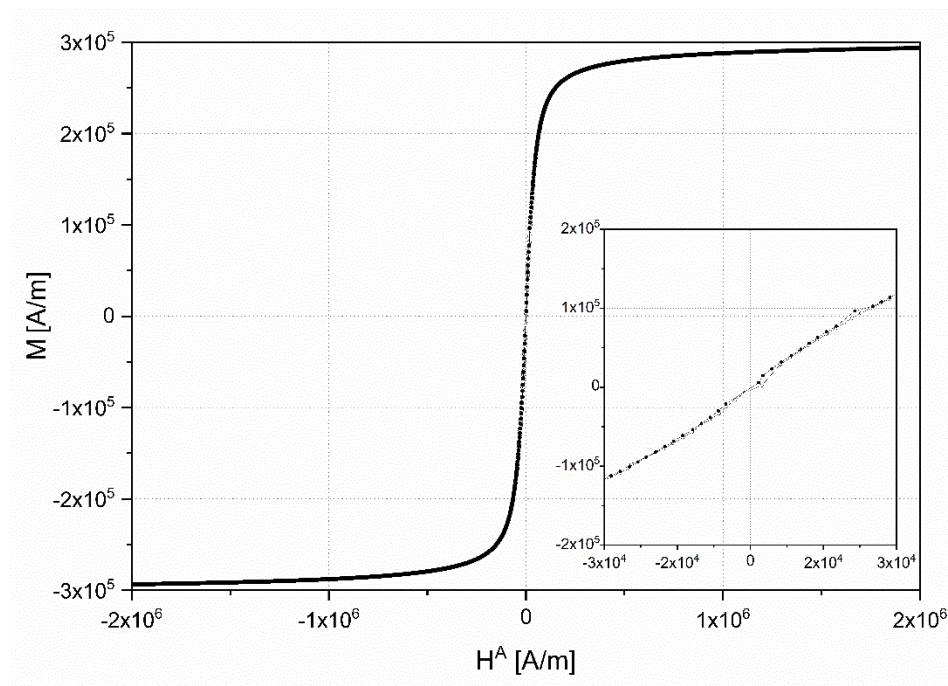
<b>Propiedad</b>	<b>Descripción</b>
Estado físico	Líquido
Punto de inflamación	82 °C
Densidad	0,800 g/cm <sup>3</sup>
Presión de vapor a 20 °C	0,31 hPa
Tensión superficial a 20 °C	32 mN/m

*Adaptado de:* <https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/sds/sigald/329460>

*Caracterización de la magnetita***Tabla A5***Composición volumétrica de partículas magnéticas secas EMG 1300M*

	<b>Composición</b>	<b>Proporción % (Volumétrica)</b>
<b>A</b>	Óxido de hierro (Magnetita)	68,4 - 76,7
<b>B</b>	Dispersante polimérico/anhídrido maleico	23,3 – 31,6

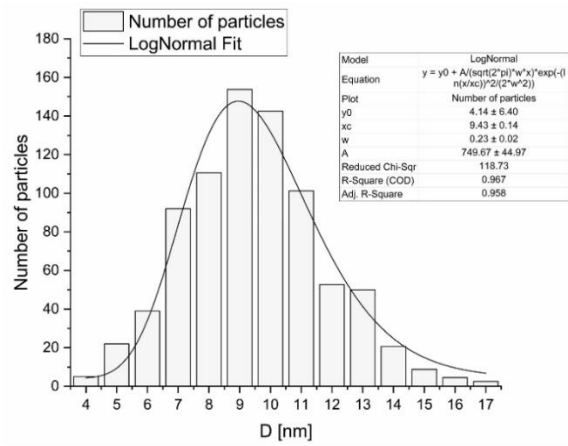
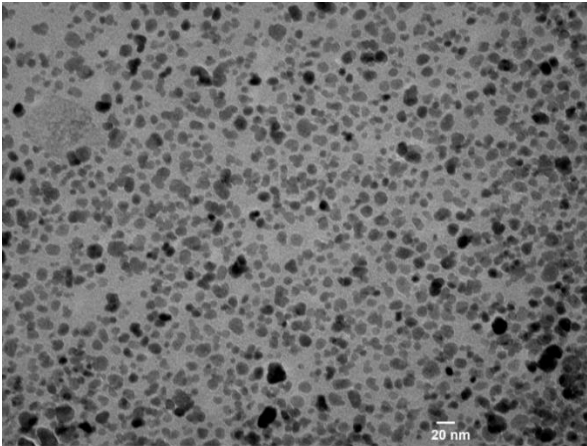
Tomado de: <https://ferrofluid.ferrotec.com/products/ferrofluid-emg/powder/emg-1300/>

**Figura A1.***Curva de magnetización EMG-1300M*

*Nota.* Curva de magnetización realizada a 25°C aplicando un campo magnético  $-3.00 \times 10^4$  a  $3.00 \times 10^4$  Oe, por medio de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM, Versalab™, Quantum Design, EE. UU.). Tomado de: Daniela Contreras–Mateus et al., 2022.

**Figura A2.**

*Tamaño promedio de partícula*

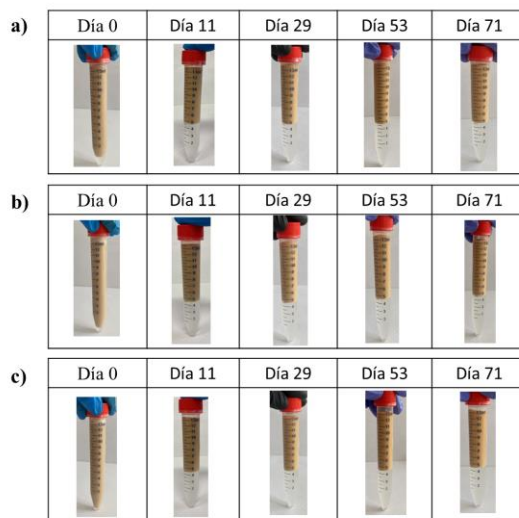


*Tomado de:* Daniela Contreras–Mateus et al., 2022

**Apéndice B. Seguimiento del envejecimiento de los sistemas emulsionados**

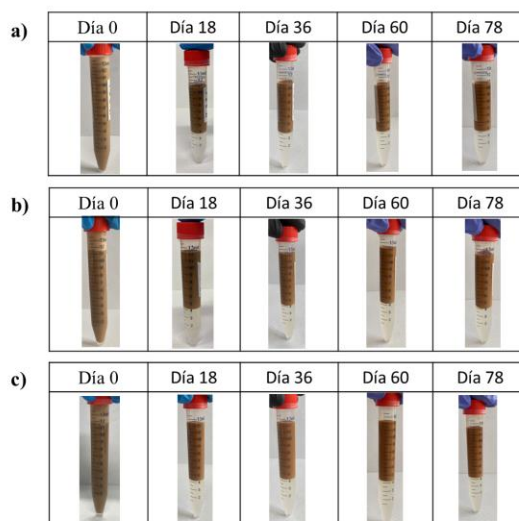
**Figura B1.**

*Estabilidad en el tiempo de las emulsiones con el surfactante CPC, a) E<sub>1000-2.5</sub>, b) E<sub>1000-5</sub>, c) E<sub>1000-7.5</sub>*



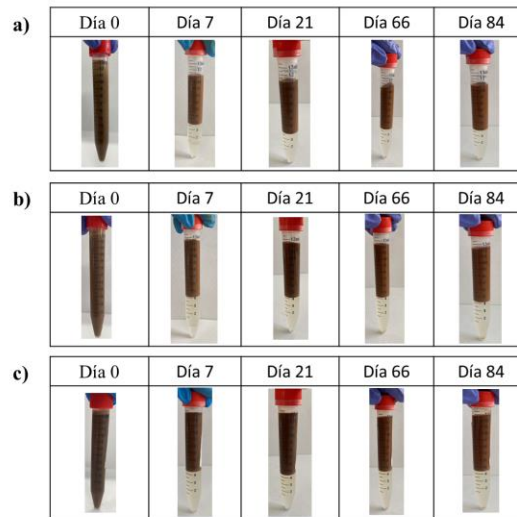
**Figura B2.**

*Estabilidad en el tiempo de las emulsiones con el surfactante CPC, a) E<sub>5000-2.5</sub>, b) E<sub>5000-5</sub>, c) E<sub>5000-7.5</sub>*



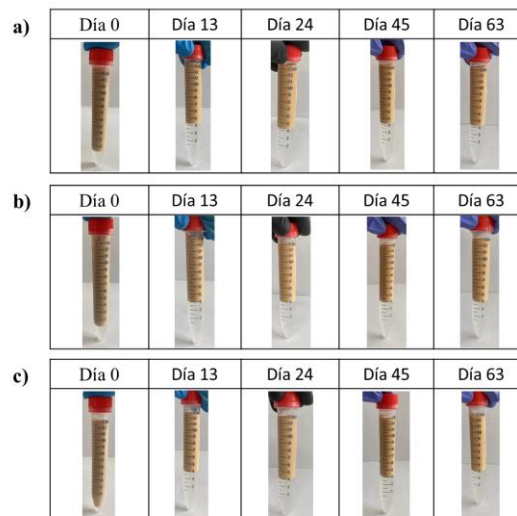
**Figura B3.**

*Estabilidad en el tiempo de las emulsiones con el surfactante CPC, a)  $E_{10000-2.5}$ , b)  $E_{10000-5}$ , c)  $E_{10000-7.5}$*



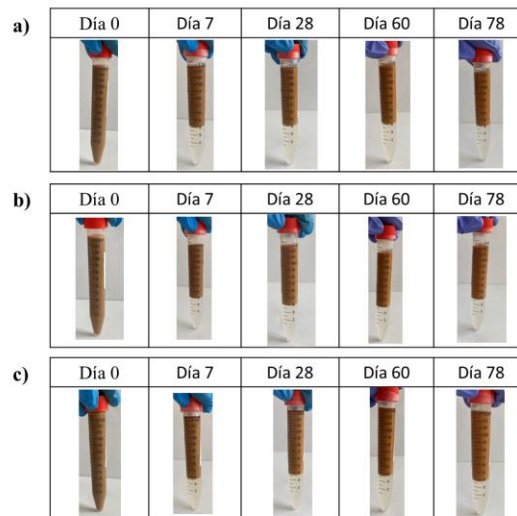
**Figura B4.**

*Estabilidad en el tiempo de las emulsiones con el surfactante Tergitol, a)  $E_{1000-2.5}$ , b)  $E_{1000-5}$ , c)  $E_{1000-7.5}$*



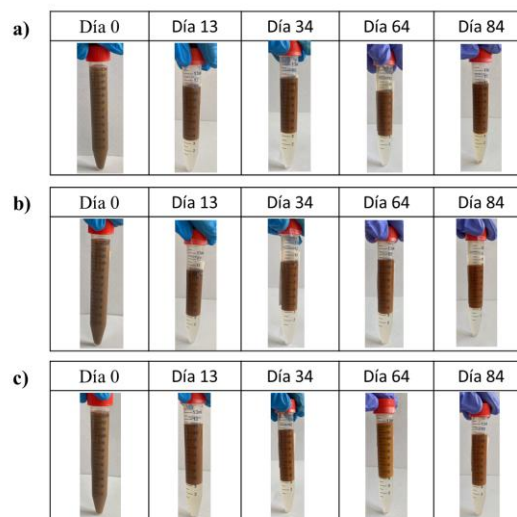
**Figura B5.**

*Estabilidad en el tiempo de las emulsiones con el surfactante Tergitol, a) E<sub>5000-2.5</sub>, b) E<sub>5000-5</sub>, c) E<sub>5000-7.5</sub>*



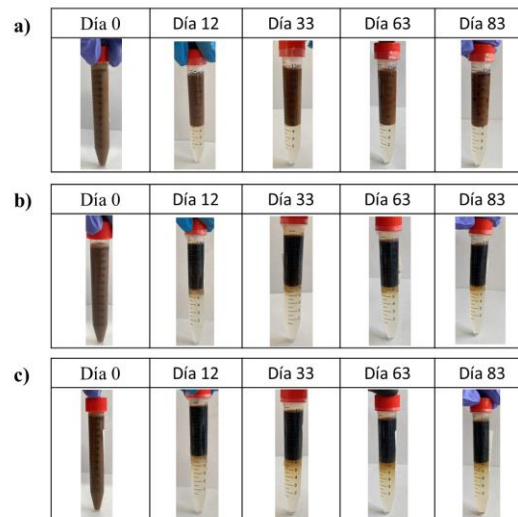
**Figura B6.**

*Estabilidad en el tiempo de las emulsiones con el surfactante Tergitol, a) E<sub>10000-2.5</sub>, b) E<sub>10000-5</sub>, c) E<sub>10000-7.5</sub>*



**Figura B7.**

*Estabilidad en el tiempo de las emulsiones con el surfactante SDBS, a)  $E_{10000-2.5}$ , b)  $E_{10000-5}$ , c)  $E_{10000-7.5}$*



Apéndice C. Seguimiento del creaming de las emulsiones a través del tiempo

Figura C1.

Seguimiento del creaming para los sistemas emulsionados con CPC, a)  $E_{1000-Y}$ , b)  $E_{5000-Y}$ , c)  $E_{10000-Y}$

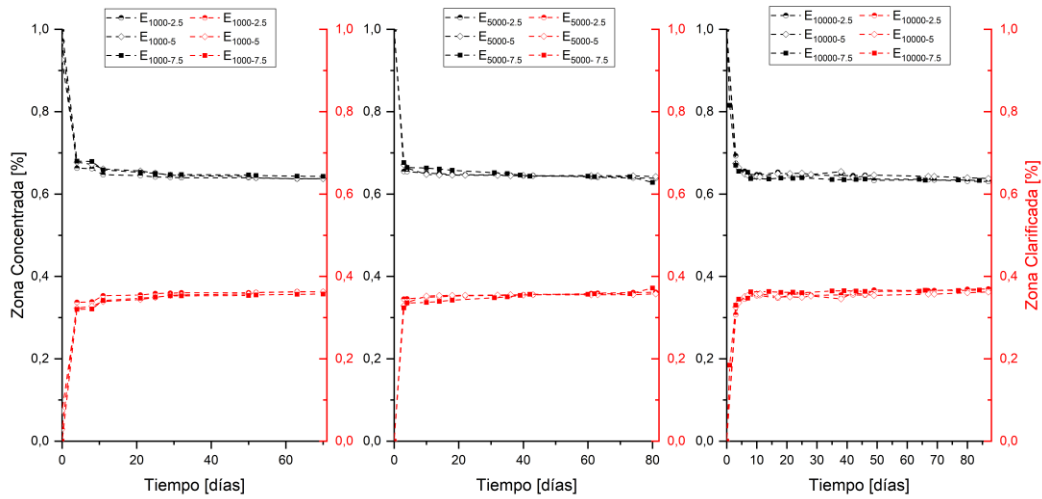
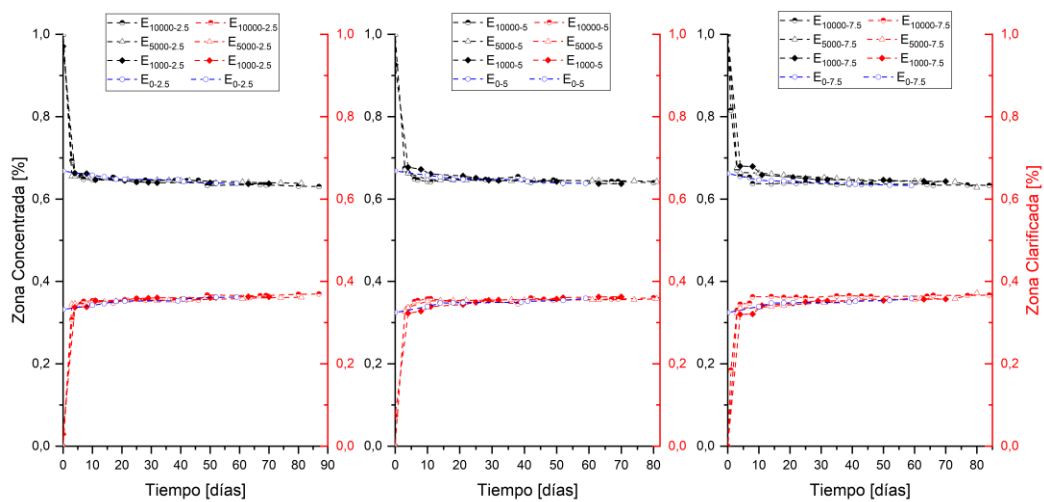


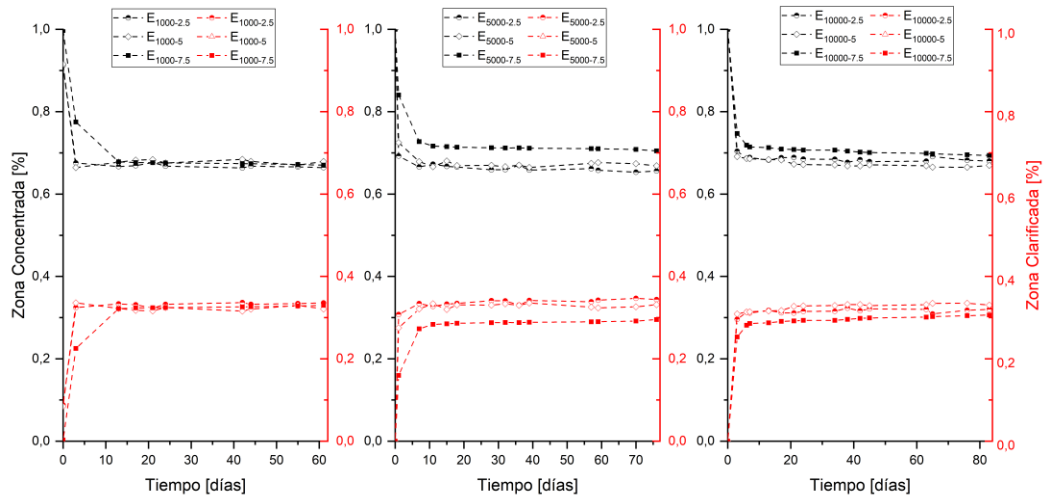
Figura C2.

Seguimiento del creaming para los sistemas emulsionados con CPC, a)  $E_{X-2.5}$ , b)  $E_{X-5}$ , c)  $E_{X-7.5}$



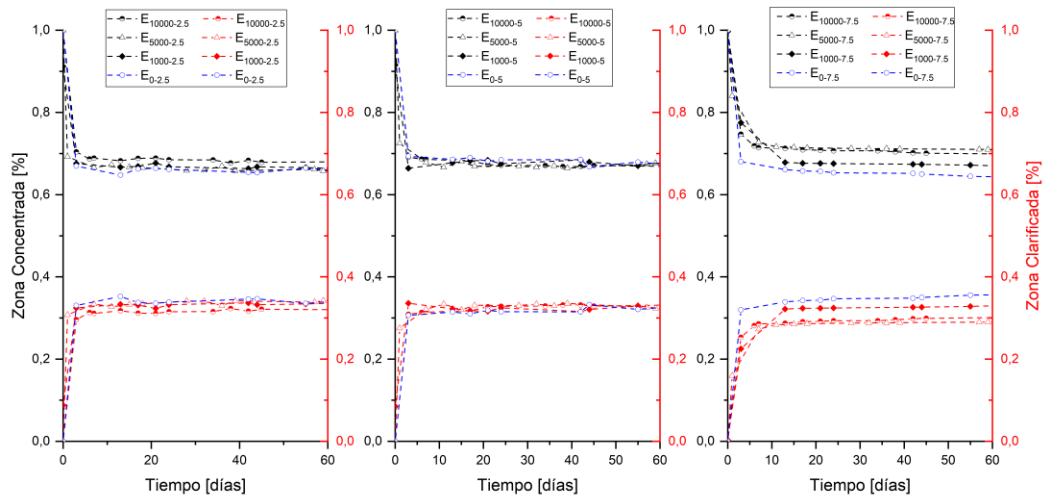
**Figura C3.**

*Seguimiento del creaming para los sistemas emulsionados con Tergitol, a)  $E_{1000-Y}$ , b)  $E_{5000-Y}$ , c)  $E_{10000-Y}$*



**Figura C4.**

*Seguimiento del creaming para los sistemas emulsionados con Tergitol, a)  $E_{X-2,5}$ , b)  $E_{X-5}$ , c)  $E_{X-7,5}$*



Apéndice D. Variación de la viscosidad en el tiempo

Figura D1.

Variación de la viscosidad en el tiempo para emulsiones estabilizadas con CPC: (a)  $E_{1000-Y}$ , (b)  $E_{5000-Y}$ , (c)  $E_{10000-Y}$

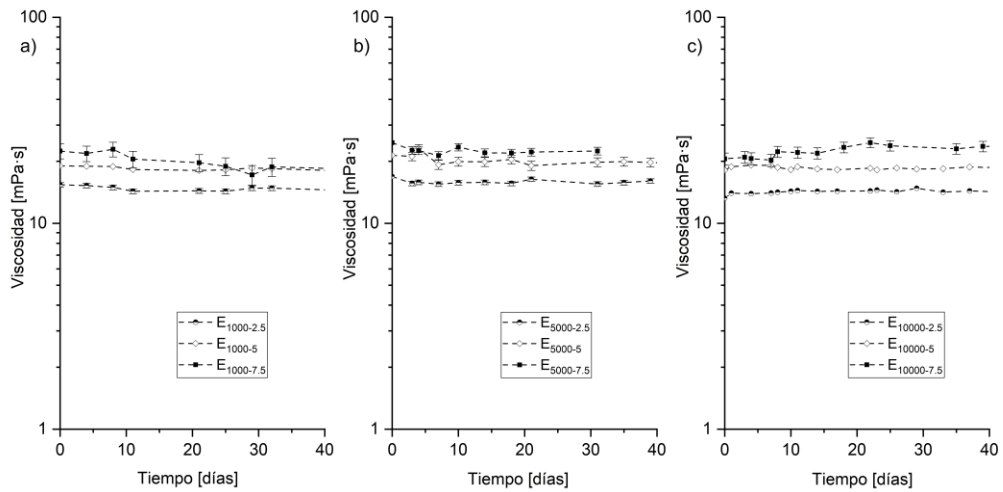
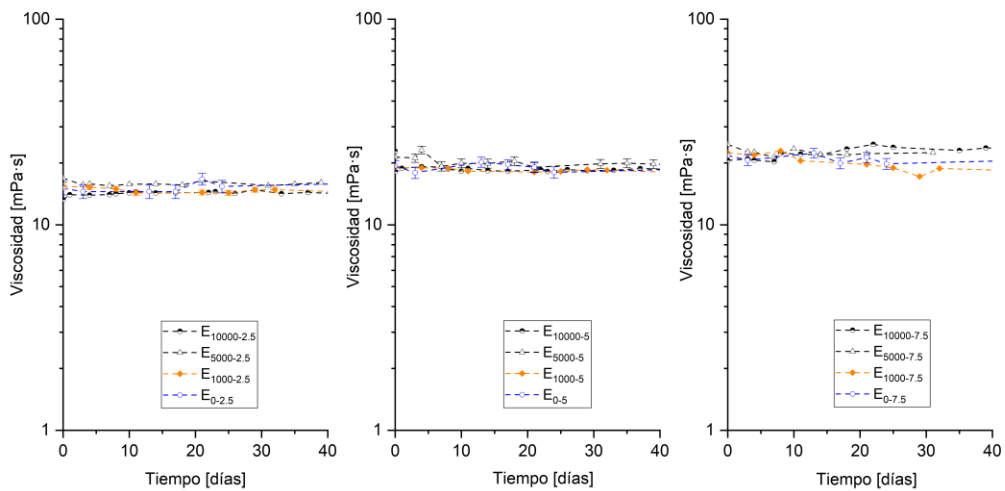


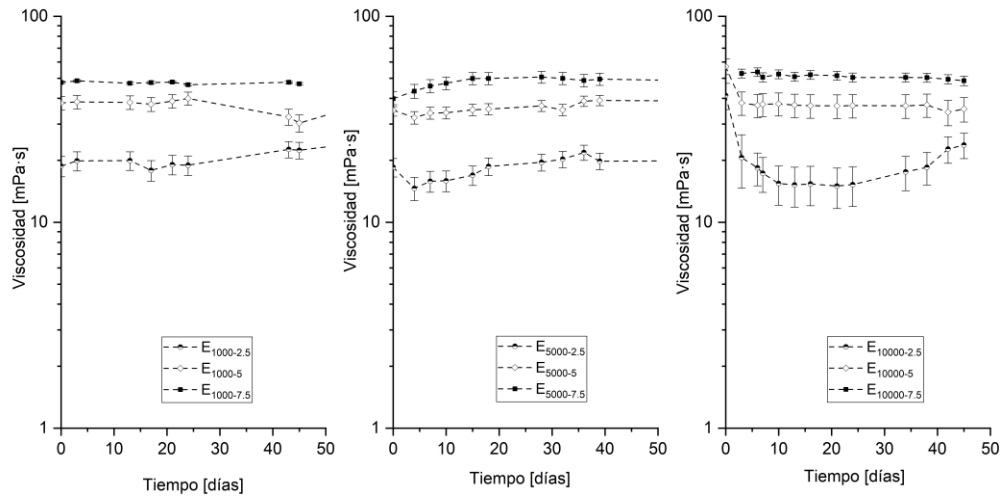
Figura D2.

Variación de la viscosidad en el tiempo para emulsiones estabilizadas con CPC: (a)  $E_{X-2.5}$ , (b)  $E_{X-5}$ , (c)  $E_{X-7.5}$



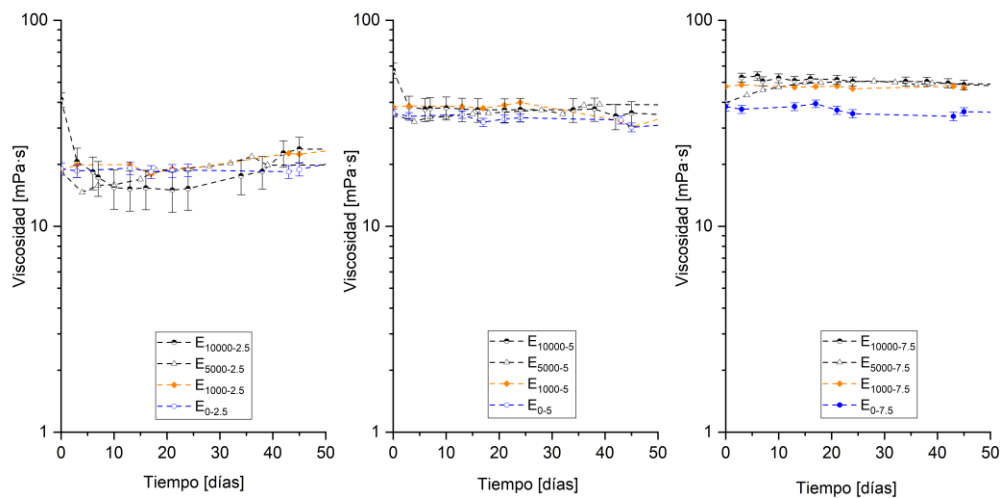
**Figura D3.**

Variación de la viscosidad en el tiempo para emulsiones estabilizadas con Tergitol: (a)  $E_{1000-Y}$ , (b)  $E_{5000-Y}$ , (c)  $E_{10000-Y}$



**Figura D4.**

Variación de la viscosidad en el tiempo para emulsiones estabilizadas con Tergitol: (a)  $E_{X-2.5}$ , (b)  $E_{X-5}$ , (c)  $E_{X-7.5}$



**Apéndice E. Diseño de experimentos****Tabla E1.***ANOVA de dos vías para emulsiones estabilizadas con CPC*

Source of Variation	DF <sup>1</sup>	SS <sup>2</sup>	MS <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	P <sup>5</sup>
Nanopartículas	3	11,832	3,944	0,824	0,527
Surfactante	2	83,093	41,546	8,676	0,017
Residual	6	28,731	4,789		
Total	11	123,655	11,241		

<sup>1</sup> Grados de libertad, <sup>2</sup> Suma de los cuadrados, <sup>3</sup> Promedios de las sumas de cuadrados, <sup>4</sup> Valor del estadístico de Fisher, <sup>5</sup> Significancia estadística al 95% de confiabilidad.

**Tabla E2.**

*Comparación por factor [Nanopartículas] para emulsiones estabilizadas con CPC. Método Holm-Sidak*

Comparison	Diff of Means	t	P	P<0,050
5000vs. 0	2,663	1,491	0,71	No
10000 vs. 0	2,027	1,134	0,832	No
1000 vs. 0	1,88	1,052	0,802	No
5000 vs. 1000	0,783	0,438	0,966	No
5000 vs. 10000	0,637	0,356	0,929	No
10000 vs. 1000	0,147	0,0821	0,937	No

**Tabla E3.**

*Comparación por factor [Surfactante] para emulsiones estabilizadas con CPC. Método Holm-Sidak*

Comparison	Diff of Means	t	P	P<0,050
7,5 vs. 2,5	6,133	3,963	0,022	Yes
5 vs. 2,5	4,785	3,092	0,042	Yes
7,5 vs. 5	1,348	0,871	0,417	No

**Tabla E4.***ANOVA de dos vías para emulsiones estabilizadas con Tergitol*

Source of Variation	DF <sup>1</sup>	SS <sup>2</sup>	MS <sup>3</sup>	F <sup>4</sup>	P <sup>5</sup>
Nanopartículas	3	220,621	73,54	7,813	0,017
Surfactante	2	1162,844	581,422	61,772	<0,001
Residual	6	56,474	9,412		
Total	11	1439,939	130,904		

<sup>1</sup> Grados de libertad, <sup>2</sup> Suma de los cuadrados, <sup>3</sup> Promedios de las sumas de cuadrados, <sup>4</sup> Valor del estadístico de Fisher,<sup>5</sup> Significancia estadística al 95% de confiabilidad.**Tabla E5.***Comparación por factor [Nanopartículas] para emulsiones estabilizadas con Tergitol. Método**Holm-Sidak*

Comparison	Diff of Means	t	P	P<0,050
10000 vs. 0	10,663	4,257	0,032	Yes
1000 vs. 0	9,497	3,791	0,044	Yes
5000 vs. 0	9,333	3,726	0,039	Yes
10000 vs. 5000	1,33	0,531	0,943	No
10000 vs. 1000	1,167	0,466	0,883	No
1000 vs. 5000	0,163	0,0652	0,95	No

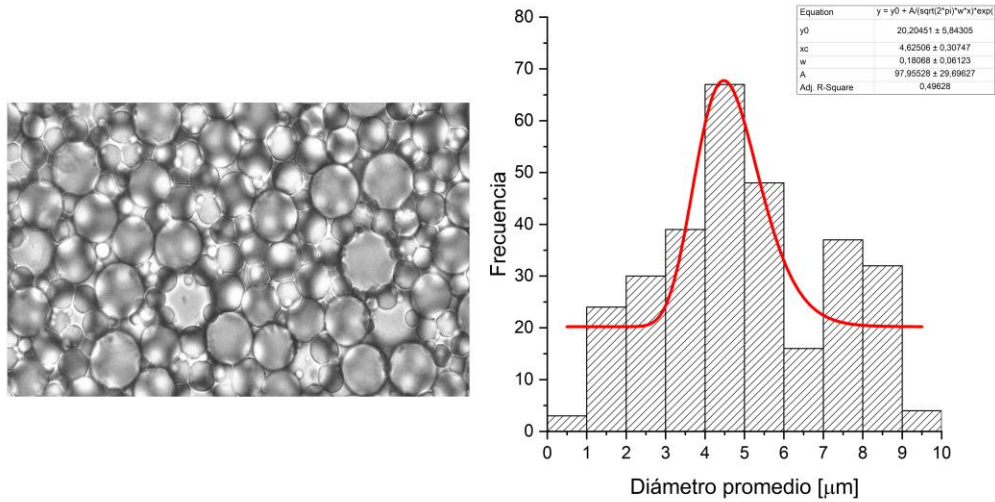
**Tabla E6.***Comparación por factor [Surfactante] para emulsiones estabilizadas con Tergitol. Método Holm-Sidak*

Comparison	Diff of Means	t	P	P<0,050
7,5 vs. 2,5	23,903	11,018	<0,001	Yes
5 vs. 2,5	14,703	6,777	0,001	Yes
7,5 vs. 5	9,2	4,241	0,005	Yes

Apéndice F. Micrografías y distribución de tamaño promedio de gota

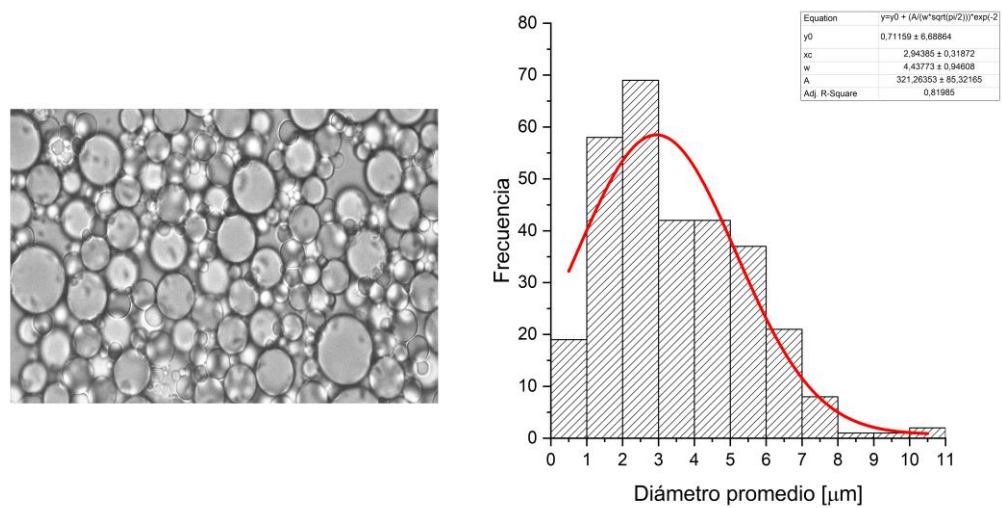
**Figura F1.**

*Micrografía y distribución de tamaño de partícula para la emulsión estabilizada con CPC. E1000-2.5*



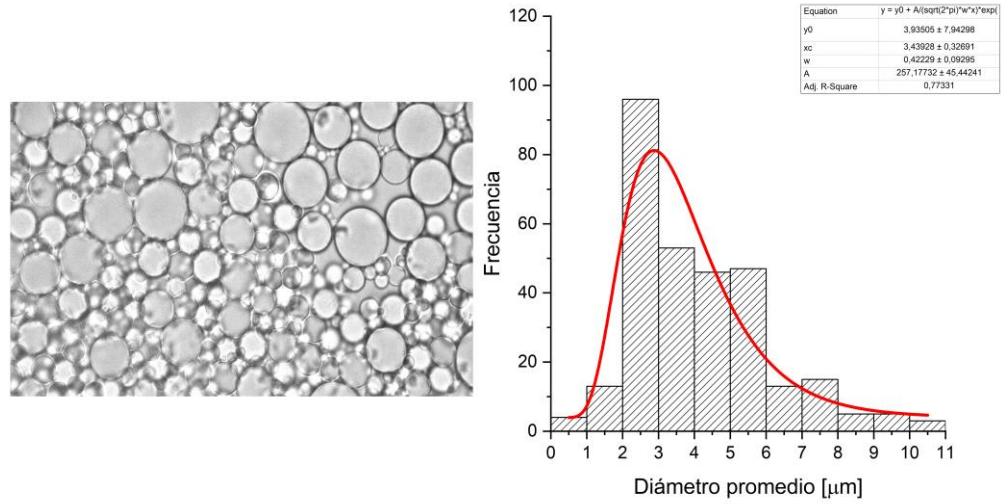
**Figura F2.**

*Micrografía y distribución de tamaño de partícula para la emulsión estabilizada con CPC. E1000-5*



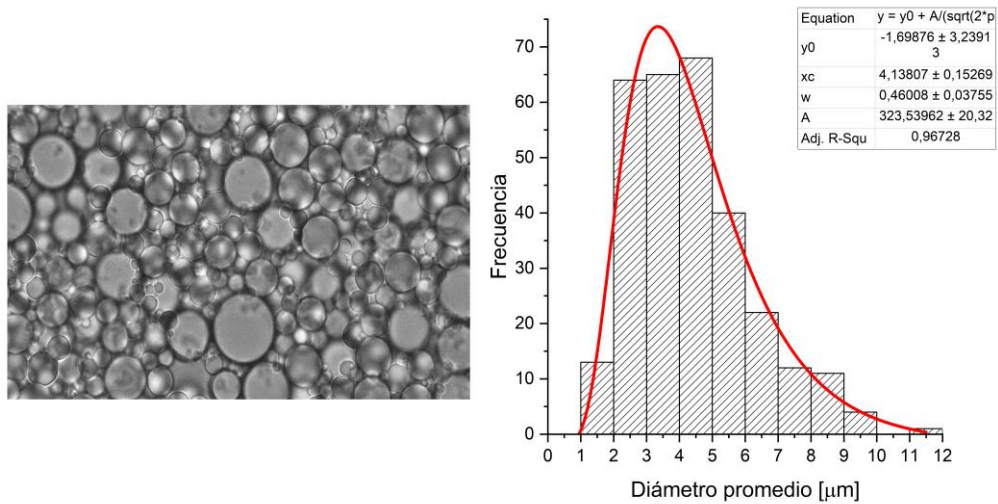
**Figura F3.**

*Micrografía y distribución de tamaño de partícula para la emulsión estabilizada con CPC. E<sub>10000</sub>-7.5*



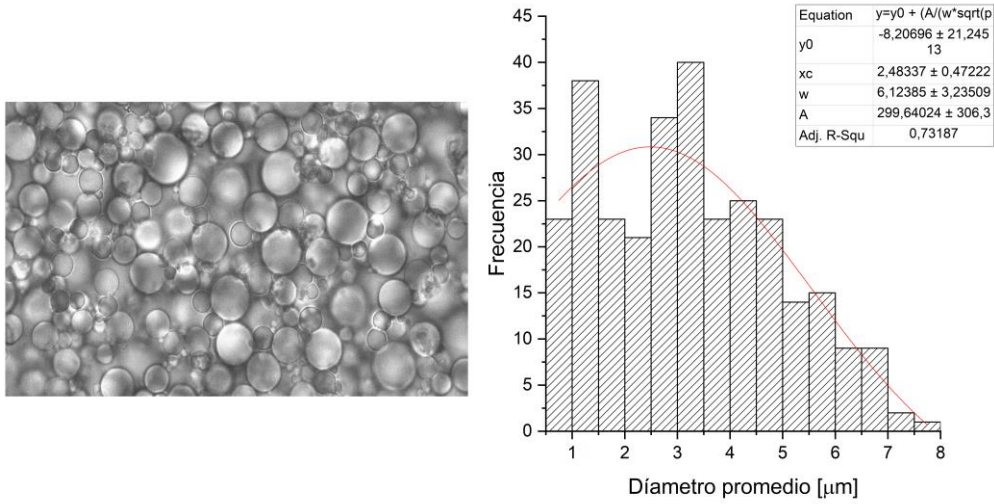
**Figura F4.**

*Micrografía y distribución de tamaño de partícula para la emulsión estabilizada con CPC. E<sub>5000</sub>-7.5*



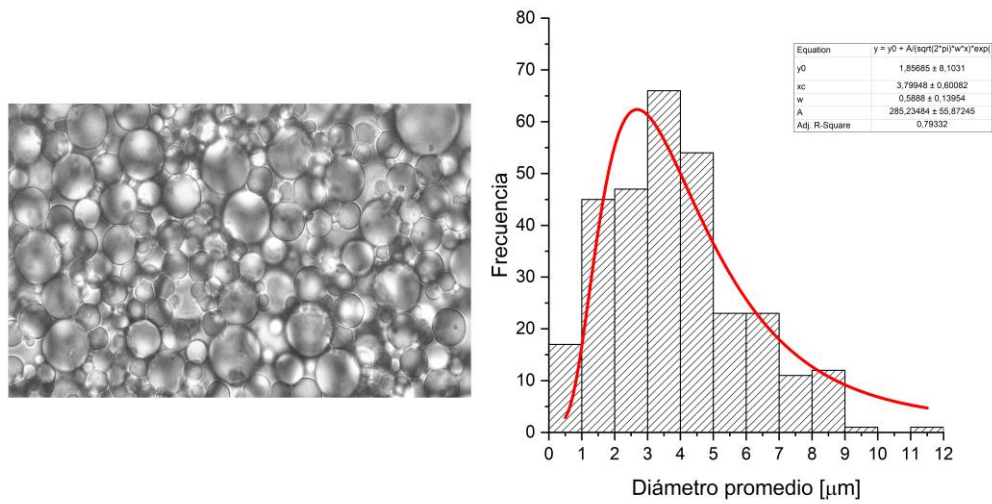
**Figura F5.**

*Micrografía y distribución de tamaño de partícula para la emulsión estabilizada con CPC. E<sub>1000-7.5</sub>*



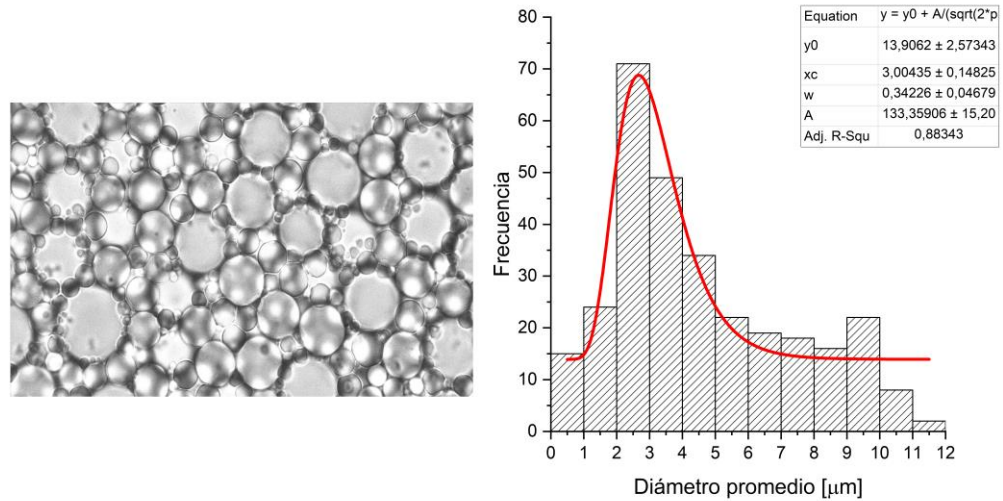
**Figura F6.**

*Micrografía y distribución de tamaño de partícula para la emulsión estabilizada con Tergitol. E<sub>10000-2.5</sub>*



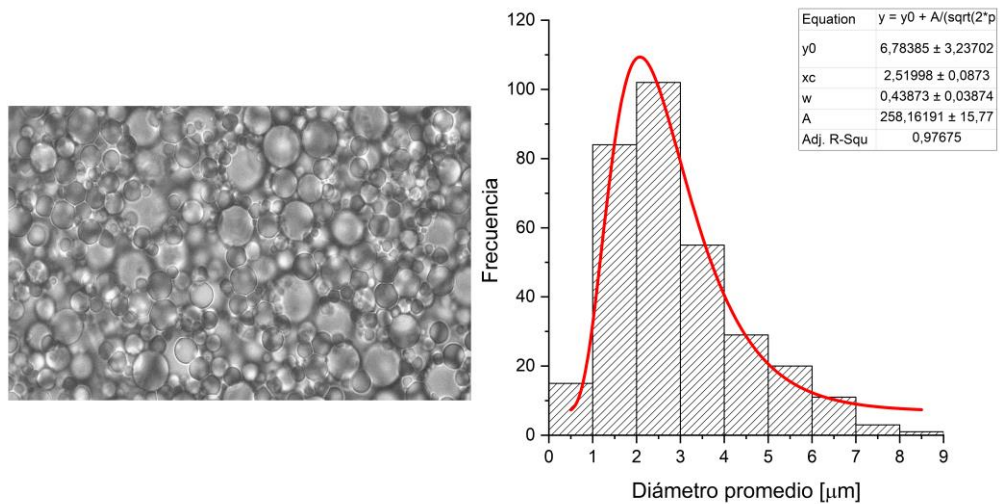
**Figura F7.**

*Micrografía y distribución de tamaño de partícula para la emulsión estabilizada con Tergitol. E<sub>10000-5</sub>*



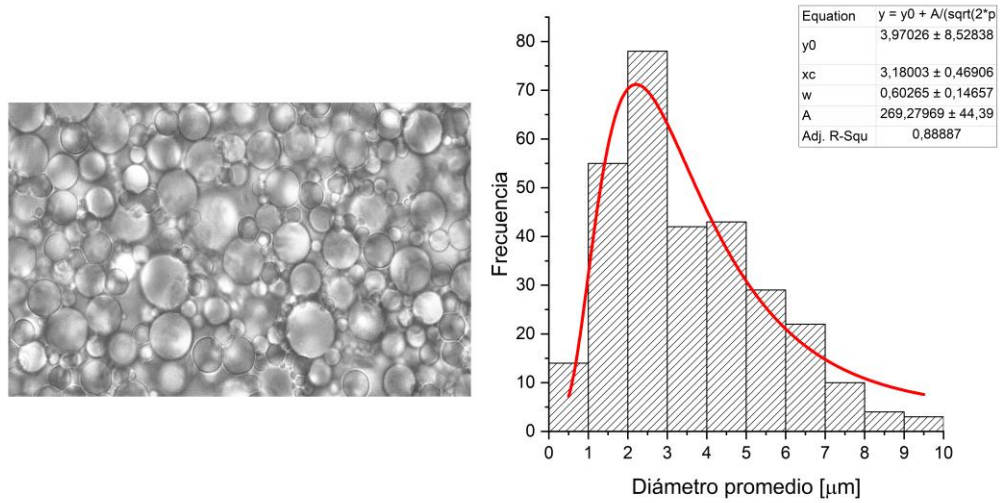
**Figura F8.**

*Micrografía y distribución de tamaño de partícula para la emulsión estabilizada con Tergitol. E<sub>10000-7.5</sub>*



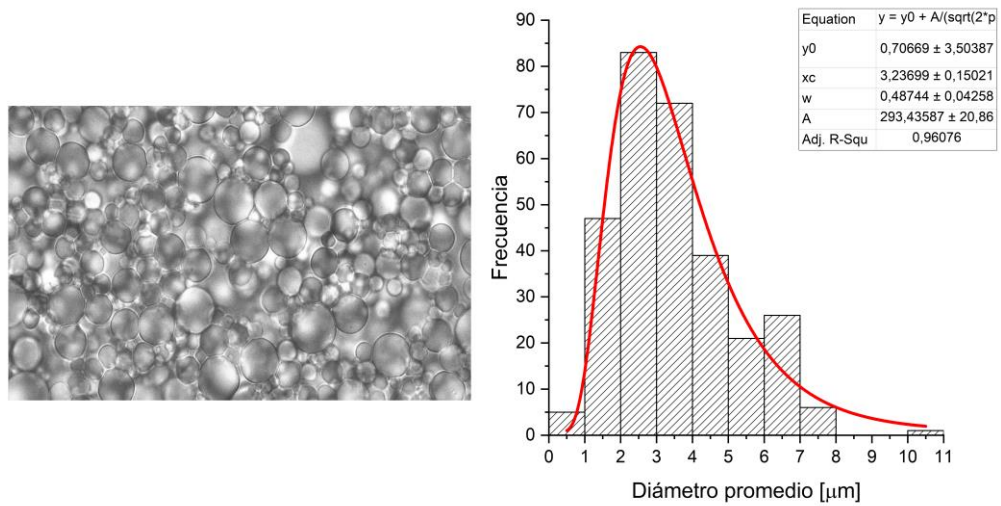
**Figura F9.**

*Micrografía y distribución de tamaño de partícula para la emulsión estabilizada con Tergitol. E<sub>5000-7.5</sub>*



**Figura F10.**

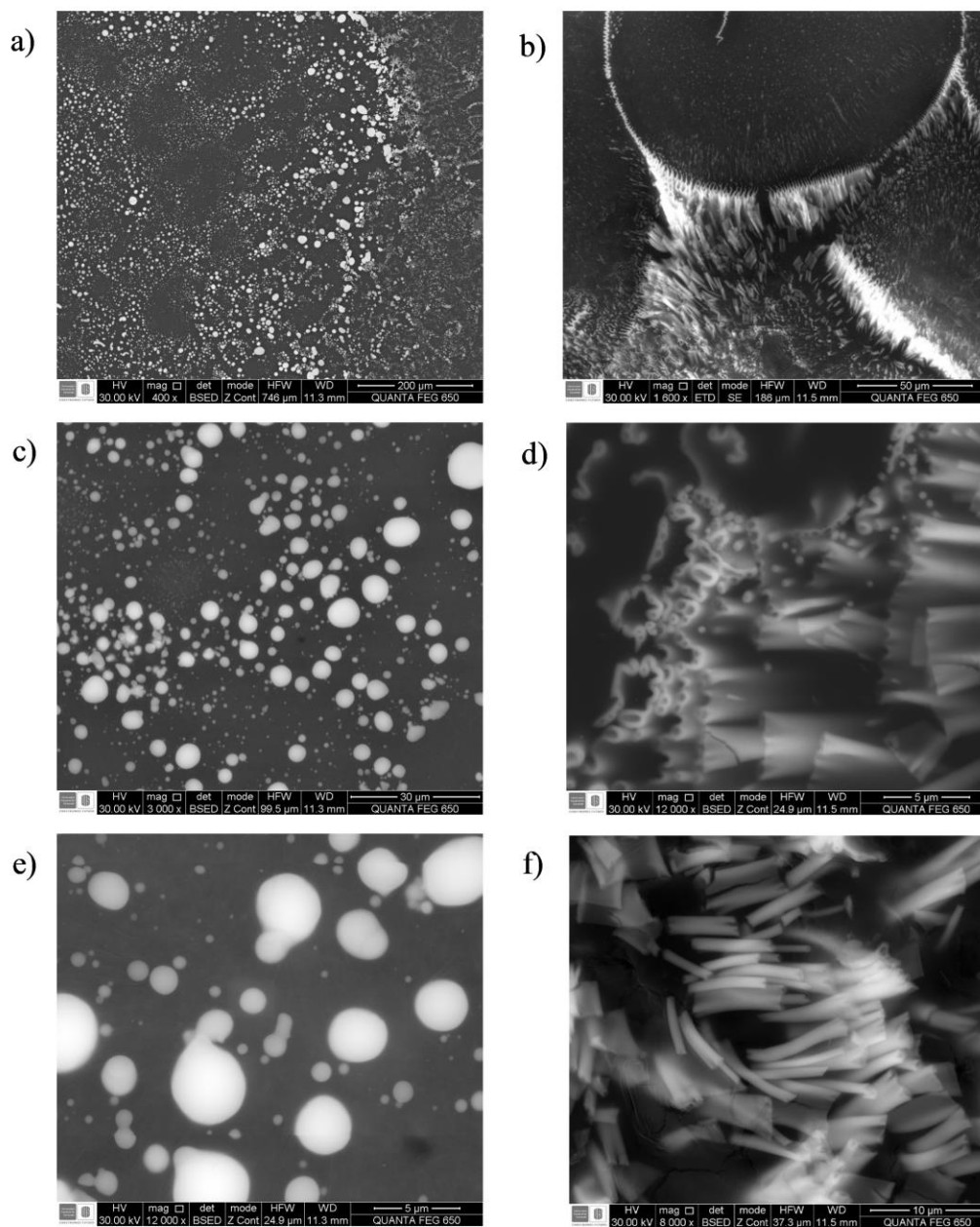
*Micrografía y distribución de tamaño de partícula para la emulsión estabilizada con Tergitol. E<sub>1000-7.5</sub>*



## Apéndice G. Caracterización morfológica

Figura G1.

Microscopías (SEM) de emulsiones estabilizadas con CPC ( $E_{10000-2,5}$ ), (a-c-e) Ausencia de campo, (b-d-f) Campo magnético perpendicular de 0,2 T proporcionado por un imán de neodimio



**Figura G2.**

*Microscopías (SEM) de emulsiones estabilizadas con Tergitol ( $E_{10000-2,5}$ ), (a-c-e) Ausencia de campo, (b-d-f) Campo magnético perpendicular de 0,2 T proporcionado por un imán de neodimio*

