

Formulación y caracterización de emulsiones electroreológicas de óxido de grafeno

Clara Isabel Rincón Plata

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

Arlex Chaves Guerrero

Doctor en Ingeniería Química

Codirector

María Daniela Contreras Mateus

Doctor en Ingeniería Química

Valentina Gómez Sanabria

Ingeniera Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2024

Agradecimientos

A mi familia, gracias por ser mi pilar fundamental y por brindarme su amor incondicional. Sus sacrificios, consejos, apoyo y cariño han sido esenciales para alcanzar esta meta.

A mi alma mater, la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ingeniería de Química y todos sus docentes por su acompañamiento durante mi formación académica.

A Valentina y María Daniela, por su orientación y paciencia a lo largo de este proceso. Sus enseñanzas y dedicación han sido fundamentales para el desarrollo de esta tesis. Su entusiasmo por la investigación me ha inspirado a dar lo mejor de mí.

Al profesor Arlex Chaves Guerrero, por su compromiso y por proporcionarme las herramientas necesarias para llevar a cabo este proyecto. Gracias por su guía y compartir su experiencia y conocimiento conmigo.

A mis compañeros del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular, a Mariana y a Nelson, por su generosidad y su disposición para ayudarme en todo momento.

A mis amigos y compañeros, gracias por su amistad, por los momentos de risa y por estar siempre ahí cuando los necesitaba, NaCl siempre.

Tabla de contenido

Introducción	11
1. Objetivos	14
1.1. Objetivo General.....	14
1.2. Objetivos Específicos.....	14
2. Estado del arte.....	15
3. Metodología	19
3.1. Materiales.....	20
3.2. Métodos.....	20
3.2.1. Pruebas preliminares	20
3.2.2. Diseño del experimento	21
3.2.3. Formulación de las emulsiones W/O	22
3.2.4. Seguimiento de la estabilidad	22
3.2.5. Caracterización reológica.....	23
3.2.6. Caracterización Electroreológica	23
4. Resultados	24
4.1. Evaluación del oxido de grafeno.....	24
4.1.1. Cálculo de la concentración de las muestras de GO	24
4.1.2. Dilución de dispersiones de óxido de grafeno	25

4.1.3 Elaboración de emulsiones preliminares	26
4.2. Seguimiento del envejecimiento de las emulsiones.....	26
4.3. Distribución del tamaño promedio de gota.....	29
4.4. Estabilidad y Caracterización reológica.....	31
4.4.1. Curva de viscosidad en función de la tasa de cizallamiento.....	31
4.4.2. Evaluación del comportamiento viscoelástico.....	33
4.5. Caracterización electroreológica.....	36
4.5.1. Caracterización ER de Emulsiones W/O	36
4.5.2. Caracterización ER de Suspensiones de GO	37
4.5.3. Formulación de emulsiones O/O	41
5. Conclusiones.....	44
6. Recomendaciones	46
Referencias.....	47
Apéndices.....	55

Lista de Tablas

Tabla 1. Estudios sobre dispersiones y emulsiones electroreológicas.	18
Tabla 2. Diseño del experimento	21
Tabla 3. HLB de los surfactantes seleccionados.	22
Tabla 4. Cálculo de concentraciones para diferentes muestras de GO	25

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama metodológico.	20
Figura 2. Dilución de las dispersiones de óxido de grafeno	25
Figura 3. Seguimiento visual de las emulsiones preliminares en el día de su formulación y posterior a una semana: (a) Emulsión muestra 1. (b) Emulsión muestra 2. (c) Emulsión GO-Sulfonado.	26
Figura 4. Seguimiento visual de las emulsiones de GO-Keroseno en presencia de surfactante en el día de su formulación y posterior a 3 y 7 días: (a) Emulsión con Span 20. (b) Emulsión con Span 80.....	27
Figura 5. Evaluación visual de las emulsiones al primer día y posterior a un mes de su formulación (a) $E_{M-2,5\%}$ (b) $E_{M-5\%}$ (c) $E_{M-7,5\%}$ (d) $E_{S-2,5\%}$ (e) $E_{S-5\%}$ (f) $E_{S-7,5\%}$	28
Figura 6. Seguimiento a la sedimentación de las emulsiones (a) $E_{M-X\%}$. (b) $E_{S-X\%}$	29
Figura 7. Microscopía y distribución de tamaño de gota para emulsiones $E_{M-X\%}$: (a-d) $E_{M-2,5\%}$. (b-e) $E_{M-5\%}$. (c-f) $E_{M-7,5\%}$	30
Figura 8. Microscopía y distribución de tamaño de gota para emulsiones (a-d) $E_{S-2,5\%}$. (b-e) $E_{S-5\%}$. (c-f) $E_{S-7,5\%}$	31
Figura 9. Viscosidad de las emulsiones en función de la tasa de corte (a) $E_{M-7,5\%}$ y (b) $E_{S-7,5\%}$ (c) $E_{M-2,5\%}$ (d) $E_{S-2,5\%}$	32
Figura 10. Viscosidad de las emulsiones $E_{M-5\%}$ (a) en presencia de GO (b) en ausencia de GO.	33
Figura 11. Comparación de los módulos de almacenamiento y pérdida para las emulsiones (a) $E_{M-X\%}$ y (b) $E_{S-X\%}$	34

Figura 12. Barrido de amplitud a frecuencia angular constante para emulsiones (a) $E_{M-7,5\%}$ y (b) $E_{S-7,5\%}$ (c) $E_{M-2,5\%}$ (d) $E_{S-2,5\%}$	36
Figura 13. Barrido de amplitud a frecuencia angular constante para $E_{M-5\%}$ (a) en presencia de GO (b) en ausencia de GO.....	36
Figura 14. Curvas de viscosidad vs campo eléctrico para las suspensiones de GO-48.	38
Figura 15. Curvas de viscosidad vs campo eléctrico y cambio relativo de la viscosidad para las suspensiones de GO-S/GO-48.	39
Figura 16. Curva de flujo en presencia de campo eléctrico constante para las suspensiones GO-S/GO-48 (a) 2500 ppm. (b) 5000 ppm. (c) 7500 ppm.	40
Figura 17. Curva de viscosidad aplicando pulso eléctrico para las suspensiones GO-S/GO-48 (a) 2500 ppm. (b) 5000 ppm. (c) 7500 ppm.	41
Figura 18. Evaluación visual de las emulsiones en presencia de GO con fase dispersa de (a) Silicona. (b) Parafina Clorada.	42
Figura 19. Microscopía para las emulsiones en presencia de GO con fase dispersa de (a) Silicona. (b) Parafina Clorada.	42
Figura 20. Curva de viscosidad aplicando pulso eléctrico para las emulsiones con fase dispersa de Silicona (a) En ausencia de GO. (b) En presencia de GO.....	43
Figura 21. Curva de viscosidad aplicando pulso eléctrico para las emulsiones con fase dispersa de Parafina Clorada (a) En ausencia de GO. (b) En presencia de GO.....	44

Lista de Apéndices

Apéndice A. Propiedades de los materiales.	56
Apéndice B. Seguimiento fotográfico a través del tiempo	61
Apéndice C. Curvas de viscosidad de las emulsiones a lo largo del tiempo.	62
Apéndice D. Barridos de amplitud de las emulsiones a lo largo del tiempo	66
Apéndice E. Protocolo de operación de la celda electroreológica P-PTD200/E	70

Resumen

Título: Formulación y caracterización de emulsiones electroreológicas de óxido de grafeno.*

Autor: Clara Isabel Rincón Plata.**

Palabras Clave: Reología, Electroreología, Emulsión Electroreológica, Estabilidad, Surfactante.

Descripción: Las propiedades conductoras del óxido de grafeno (GO) y su potencial como agente Pickering, lo han convertido en un foco de estudio en el campo de la electroreología. En este trabajo, se formularon emulsiones electroreológicas W/O utilizando GO, Span 20 y una mezcla de Span 20/Span 80 como surfactantes. La estabilidad de los sistemas fue evaluada mediante registro fotográfico para cuantificar la separación de fases, microscopía óptica para determinar el tamaño promedio de gota y seguimiento de las propiedades reológicas en el tiempo mediante curvas de viscosidad y barridos de amplitud. Las emulsiones demostraron ser estables visualmente por más de 30 días, a excepción de aquellas con menor concentración de surfactante (2,5%), las cuales presentaron coalescencia tras dicho periodo. Se observó que el aumento en la concentración del surfactante genera mayor estabilidad en los sistemas, aunque tuvo un impacto leve en la velocidad de sedimentación y distribución de tamaños de gota en los sistemas estabilizados con la mezcla Span 20/Span 80. El efecto estabilizante del GO se comprobó al comparar con emulsiones en ausencia de este, las cuales presentaron menores valores de viscosidad y módulos de almacenamiento y pérdidas. No fue posible realizar pruebas de caracterización electroreológica en emulsiones con alto contenido de agua, debido al rompimiento de la emulsión bajo campo eléctrico. Por tanto, se sometieron a caracterización electroreológica suspensiones oleosas con distintas muestras de GO y emulsiones O/O con parafina clorada y silicona cosmética. Se registraron respuestas positivas en los sistemas; sin embargo, en las emulsiones, la adición de GO redujo su viscosidad y estabilidad, mostrando rápida coalescencia de gotas debido a la baja afinidad oleofílica del GO. Solo en los sistemas con parafina clorada como fase dispersa, la adición de GO incrementó la respuesta electroreológica.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Arlex Chaves Guerrero, Doctor en Ingeniería Química. Co-directores: María Daniela Contreras Mateus, Doctor en Ingeniería Química; Valentina Gómez Sanabria, Ingeniera Química.

Abstract

Title: Formulation and Characterization of Graphene Oxide Electrorheological Emulsions.*

Author: Clara Isabel Rincón Plata.**

Keywords: Rheology, Electrorheology, Electrorheological Emulsion, Stability, Surfactant

Description: The conductive properties of graphene oxide (GO) and its potential as a Pickering agent have made it a focus of study in the field of electrorheology. In this work, W/O electrorheological emulsions were formulated using GO, Span 20, and a mixture of Span 20/Span 80 as surfactants. The stability of the systems was evaluated through photographic records to quantify phase separation, optical microscopy to determine the average droplet size, and by monitoring the rheological properties over time with viscosity curves and amplitude sweeps. The emulsions were visually stable for more than 30 days, except for those with the lower surfactant concentration (2,5%), which showed coalescence after this period. It was observed that, increasing the surfactant concentration resulted in greater stability, although it had a slight impact on sedimentation rate and droplet size distribution in systems stabilized with the Span 20/Span 80 mixture. The stabilizing effect of GO was confirmed by comparison with emulsions without GO, which exhibited lower viscosity values, as well as storage and loss moduli. It was not possible to perform electrorheological characterization tests on emulsions with high water content due to emulsion breakage under an electric field. Therefore, oily suspensions with different GO samples and O/O emulsions with chlorinated paraffin and cosmetic silicone were subjected to electrorheological characterization. The systems showed positive responses; however, in the emulsions, the addition of GO reduced viscosity and stability, showing rapid droplet coalescence due to the low oleophilic affinity of GO. Only in systems with chlorinated paraffin as the dispersed phase did the addition of GO increase the electrorheological response.

* Degree Work.

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering. Director: Arlex Chaves Guerrero, Doctor in Chemical Engineering. Co-directors: María Daniela Contreras Mateus, Doctor in Chemical Engineering; Valentina Gómez Sanabria, Chemical Engineer.

Introducción

Los fluidos electroreológicos (FER) son un tipo de coloide conformado en su mayoría por partículas conductoras dispersas en un líquido aislante (Sheng & Wen, 2012), en los cuales sus propiedades reológicas (*i.e.*, viscosidad, tensión de cizallamiento, límite elástico, módulo de almacenamiento y pérdida) pueden ser modificadas de manera reversible por la acción de un campo eléctrico externo (Block & Kelly, 1988; Kuznetsov *et al.*, 2022). En presencia del campo eléctrico, las partículas dispersas experimentan una reorganización instantánea, dando lugar a la formación de arreglos en forma de columna/cadena que afectan el comportamiento viscoelástico del fluido (Lu *et al.*, 2022). Es precisamente esta transición reológica controlada y reversible lo que los hace atractivos en diversas aplicaciones, por ejemplo, en la amortiguación de vibraciones externas (Stanway *et al.*, 1996), procesos de pulido, investigaciones de microfluidos, mejoramiento del rendimiento de capacitores, sensores (Kuznetsov *et al.*, 2022), así como en componentes automotrices, biomédicos y robóticos (Lu *et al.*, 2022).

El interés aplicativo de los fluidos electroreológicos ha impulsado el desarrollo de diversos materiales particulados, en los cuales su composición puede consistir en un solo material o de una combinación de varios. Por ejemplo, suelen utilizarse partículas de polimetilmetacrilato, polianilina, sílice, magnetita y óxido de grafeno (GO), en su forma oxidada y reducida, así como compositos de óxidos de titanio con aluminosilicatos, polímeros y nanoarcillas, óxido de grafeno y sílice, magnetita o polianilina, entre otros (Kuznetsov *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2015).

Dada su naturaleza coloidal, la aplicación de los FER en sistemas que contienen más de un líquido, como las emulsiones electroreológicas (Martínez Ávila, 2012), ha suscitado un

significativo interés en la investigación científica, específicamente en emulsiones aceite en aceite (O/O), donde la fase dispersa y el fluido portador presentan una diferencia de conductividad y constante dieléctrica, lo que favorece la polarización de las gotas dispersas y genera una respuesta electroreológica (ER) (Pan & McKinley, 1997). Por ejemplo, para este tipo de formulaciones se han empleado aceites de silicona, aceites de ricino y parafinas (Chin & Park, 2001; Ha & Yang, 2000). Sin embargo, este tipo de sistemas presenta un corto tiempo de estabilidad y una baja respuesta ER debido a problemas de homogenización, deformación y coalescencia de gotas, así como la ruptura del sistema (Pan & McKinley, 1997). Si bien, esto hace más compleja la investigación y explicación de los fenómenos que rigen el comportamiento de las emulsiones ER, la capacidad de modificar la respuesta ER al ajustar las propiedades materiales del sistema emulsionado es una ventaja única en este campo (Ha & Yang, 2000). En busca de mejorar el desempeño de este tipo de fluidos, los investigadores han estudiado la adición de surfactantes no iónicos (Ha *et al.*, 1999) y partículas sólidas con el fin de formar complejos gota/partícula que potencialicen el efecto ER y la estabilidad del sistema (Chin & Park, 2001). En este sentido, entre las partículas empleadas como agentes estabilizantes, el GO no solo posee una funcionalidad de respuesta eléctrica (Jameel *et al.*, 2023), sino que se ha demostrado su potencial como agente Pickering, principalmente en emulsiones tipo O/W debido a la naturaleza anfifílica de este compuesto (Chen *et al.*, 2023; Edgehouse *et al.*, 2019; Yoon *et al.*, 2013). Adicionalmente, es importante resaltar que el estudio de los fluidos electroreológicos que integran GO se ha limitado principalmente a la respuesta electroreológica, sin un enfoque profundo en la evaluación de la estabilidad del fluido, lo que podría presentar un desafío al considerar la aplicabilidad de estos fluidos en la industria.

Considerando los aspectos discutidos y los estudios sobre el comportamiento y las propiedades reológicas de las emulsiones estabilizadas con óxido de grafeno (GO), así como su potencial para aplicaciones en la industria, este trabajo de investigación propone la formulación de emulsiones electroreológicas W/O y su caracterización reológica y electroreológica, en función del tipo y la concentración de surfactante. Este trabajo hace parte de una línea de proyectos de investigación del Grupo de Investigación FIRST, y fue financiado a través del proyecto CT ICETEX 2022-0717, proyecto titulado “Evaluación de tecnologías no convencionales basadas en el uso de nanopartículas magnéticas, óxido de grafeno y campos electromagnéticos sobre la fluodinámica de crudos pesados”, código 82220 que busca evaluar de la inducción de efectos magnetoreológicos y electroreológicos en crudos.

1. Objetivos.

1.1. Objetivo General

Formular emulsiones electroreológicas de óxido de grafeno W/O que posean las características de una emulsión estable.

1.2. Objetivos Específicos

Evaluar la estabilidad de emulsiones electroreológicas W/O en función de la concentración y tipo de surfactante.

Caracterizar las propiedades reológicas de emulsiones electroreológicas W/O en función de la concentración y tipo de surfactante.

Estudiar las propiedades reológicas de emulsiones electroreológicas W/O en presencia de un campo eléctrico externo.

2. Estado del arte

El descubrimiento de los fluidos electroreológicos se le atribuye a Willis M. Winslow en la década de 1940, quien en su trabajo describe la formación de cadenas de diversas partículas (*i.e.* geles de sílice, hidróxido de zinc, óxidos magnéticos) en aceites de baja viscosidad. (Winslow, 1949). Winslow propuso que las partículas dispersas se polarizaban al entrar en contacto con el campo eléctrico, generando así un efecto electroreológico (ERE). Si bien, a lo largo del tiempo se han planteado distintas teorías sobre el mecanismo de respuesta de los fluidos electroreológicos como el de “puentes” de agua o el modelo de Maxwell-Wagner (Parthasarathy & Klingenberg, 1996), la propuesta de Winslow se mantiene como una de las más aceptadas sobre el comportamiento de estos fluidos (Halsey, 1992; Kuznetsov *et al.*, 2022).

El estudio de las emulsiones electroreológicas no comenzó hasta varias décadas después del descubrimiento de los FER. Pan & McKinley (1997) efectuaron pruebas en presencia de campo eléctrico a emulsiones del tipo O/O compuestas por distintas proporciones de aceite de silicona y parafina clorada, la cual se caracteriza por presentar una alta conductividad. Las emulsiones se prepararon sin agente tensoactivo y se mezclaron manualmente, lo que produjo una estabilidad limitada de aproximadamente 15 minutos. Aunque registraron un cambio positivo de la viscosidad bajo un campo eléctrico, los autores recomiendan el estudio del uso de emulsificantes para la estabilización de los sistemas. De acuerdo con Pan & McKinley (1997), los sistemas que incorporan líquidos conductores como componentes en la formulación de fluidos ER, suelen presentar problemas de homogenización y una baja respuesta ante la aplicación de un campo eléctrico. Este escenario ha impulsado a los investigadores a concentrarse en el uso de partículas conductoras sólidas (Kuznetsov *et al.*, 2022). Chin & Park (2001) realizaron un experimento

similar, formulando emulsiones de aceite de silicona y parafina clorada, añadiendo partículas de polianilina a una de las fases. La caracterización electroreológica se llevó a cabo aplicando campos eléctricos de hasta 2 kV/mm, centrándose en el estudio de los módulos dinámicos de las muestras. Las emulsiones presentaron un comportamiento viscoelástico, mientras que la suspensión de polianilina tuvo cambios de comportamiento viscoelástico a viscoplástico a bajos porcentajes de amplitud. Yan *et al.* (2006) utilizaron partículas de polianilina dispersas en silicona junto a gotas de distintos surfactantes con el fin de aumentar la estabilidad de los sistemas, encontrando que la respuesta electroreológica aumentaba al emplear surfactantes de polaridad moderada y disminuía con surfactantes de baja polaridad, debido a que las gotas se disolvían en el aceite de silicona.

La incorporación de óxido de grafeno (GO) en sistemas electroreológicos representa un desafío debido a su baja afinidad por los aceites en su estado natural. Por esta razón, se ha explorado la funcionalización del GO con el objetivo de aumentar su afinidad por las sustancias oleosas (Zhang *et al.*, 2010). En el estudio realizado por Lu *et al.* (2022) se investigaron composites de óxido de grafeno (GO) y magnetita con el objetivo de analizar su respuesta electroreológica y magnetoreológica. Los composites fueron sintetizados utilizando GO comercial y se suspendieron en aceite de silicona. Estas suspensiones se sometieron a pruebas reológicas bajo la influencia de un campo eléctrico, con un voltaje en un rango de 0 a 3 kV/mm. Los resultados obtenidos evidenciaron cambios significativos en la viscosidad y módulos dinámicos. Por otro lado, mediante microscopía óptica, observaron la reorganización de las partículas en microestructuras con forma de cadenas/columnas orientadas en la dirección del campo eléctrico como resultado de las interacciones dipolo-dipolo inducidas por dicho campo. De igual forma, Min *et al.* (2018) sintetizaron composites de polimetilmetacrilato y GO, y los dispersaron en aceite de silicona para

su caracterización ER, registrando un aumento de los módulos de almacenamiento y pérdidas de hasta cuatro órdenes de magnitud (10 a 10000 Pa) al ejercer campos eléctricos entre 0 y 2.5 kV.

Otros autores han propuesto emplear el óxido de grafeno (GO) como un agente tipo Pickering para la estabilización de emulsiones. Por ejemplo, en el trabajo desarrollado por Edgehouse *et al.* (2019), lograron la estabilización de emulsiones O/W a partir de nanoplacas de GO y óxido de cobalto. Las emulsiones formuladas demostraron una notable mejora en términos de estabilidad, a pesar de requerir la adición de sales como agentes floculantes para las nanoplacas usadas. Estas emulsiones exhibieron una estabilidad de hasta 10 semanas. Chen *et al.* (2023) reportan investigaciones de emulsiones estabilizadas con nanoplacas de GO y nanocristales de celulosa como agentes Pickering con una estabilidad mayor a 30 días, mientras que (Yoon *et al.*, 2013) lograron formular emulsiones con GO y NaCl parcialmente estables por un año. Por otra parte, la formulación de emulsiones de GO- W/O es un campo poco abordado. Gamot *et al.* (2017) propuso la estabilización de emulsiones W/O usando óxido de grafeno parcialmente reducido (prGO), el cual posee una mayor hidrofobicidad que el GO, lo que favorece la formación de una emulsión W/O. Estos autores realizaron una evaluación comparativa de la capacidad del prGO respecto a la del GO para formular y estabilizar emulsiones, para ello evaluaron las propiedades reológicas de dos tipos de emulsiones formuladas: una del tipo O/W para el GO, y otra del tipo W/O para el prGO, comparando sus tamaños de gota y conductividad eléctrica. En este caso, la emulsión W/O presentaba mayores tamaños de gota y un módulo elástico menor al de la emulsión O/W. Las emulsiones lograron mantenerse estables hasta por 20 días, intervalo de tiempo dentro del cual la emulsión W/O se desestabilizó completamente. De forma similar, la investigación realizada por Fei *et al.* (2016) comparó la capacidad del grafeno modificado para la estabilización de emulsiones W/O, formulando emulsiones con GO de cadena alquílica modificada (amGO) y

compositos de amGO-polianilina. Los autores se enfocaron en evaluar los efectos de la longitud de las cadenas alquílicas del GO sobre el tamaño de gota y fracción de volumen de emulsión estable a lo largo del tiempo. Asimismo, analizaron la influencia de la concentración de partículas dispersas y el pH sobre la estabilidad de los sistemas, hallando que el amGO de mayor longitud de cadena alquílica produjo emulsiones más estables e independientes de la variación del pH.

Sin embargo, no hay estudios a la fecha que reporten el comportamiento electroreológico de emulsiones en presencia de GO (Chin & Park, 2001; Pan & McKinley, 1997), posiblemente debido a las dificultades que la presencia de agua implica: su alta concentración genera una alta densidad de corriente (Fei Fang & Choi, 2011) y su polarización establece un valor de voltaje crítico en el sistema (Ha & Yang, 2000).

En la **Tabla 1**, se presenta un resumen de los trabajos realizados sobre suspensiones y emulsiones electroreológicas.

Tabla 1.

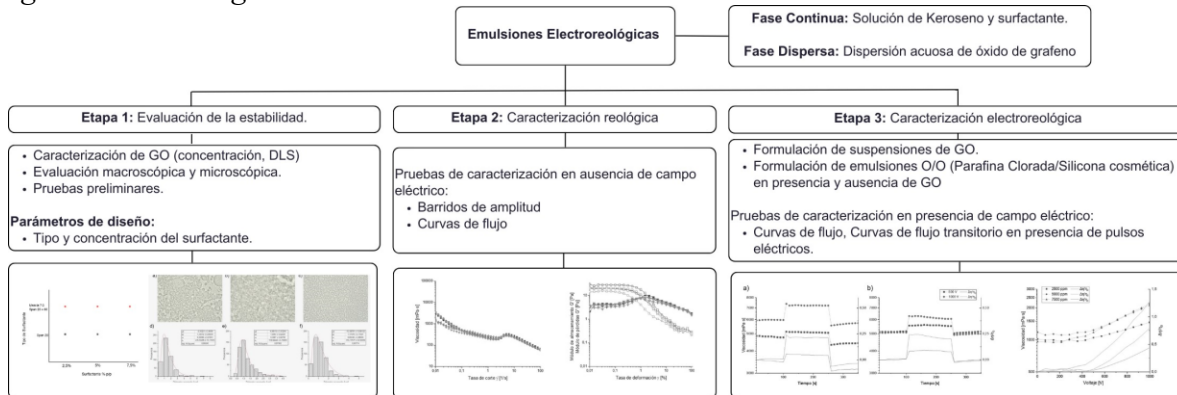
Estudios sobre dispersiones y emulsiones electroreológicas.

Autor	Componentes	Aportes pertinentes
Ha & Yang (2000)	Aceite de ricino. Aceite de silicona. Alcohol Etilico	El comportamiento ER de las emulsiones formuladas se observó de mejor manera a velocidades de cizallamiento bajas. A velocidades elevadas, el efecto ER disminuía e incluso se registraba un efecto ER negativo debido a la competencia entre el campo eléctrico y el esfuerzo de cizalla. En algunos casos, la aplicación de un campo eléctrico fuerte deterioraba la estructura formada, provocando inestabilidad y una disminución en la respuesta
Less <i>et al.</i> (2008)	Petróleo. Agua de mar sintética.	Se obtuvieron emulsiones W/O, donde se observó la floculación de gotas al aplicar un campo eléctrico, seguido de su coalescencia al aumentar la intensidad de dicho campo, lo que resultó en un cortocircuito en el sistema. Además, se reportó la influencia del porcentaje de agua en la emulsión: a mayores cantidades de agua, el voltaje necesario para la desestabilización de la emulsión se reduce.

He <i>et al.</i> (2013)	Óxido de grafeno. Cloruro de bencilo. Solventes aromáticos orgánicos.	Se probaron distintas concentraciones de óxido de grafeno y distintos tipos de aceite para estabilizar las emulsiones. La mayoría de las emulsiones fueron del tipo O/W pero esto podía variar dependiendo del pH y el tipo de aceite utilizado, llegando a formarse gotas de emulsiones W/O/W. La concentración de grafeno tiene una relación inversamente proporcional con el tamaño de gota de la emulsión. La estabilidad de las emulsiones también fue regulada añadiendo sales (NaCl).
Yoon <i>et al.</i> (2013)	Óxido de grafeno. Dodecano.	Se prepararon emulsiones del tipo O/W, logrando una estabilización con GO a altas salinidades, reportando tamaños de gota de aproximadamente de 1µm y un tiempo de estabilidad parcial de un año.
Arenas-Blanco <i>et al.</i> (2022)	Óxido de grafeno modificado con n-alquilamina. Tolueno. Agua destilada.	La funcionalización del GO con alquilaminas contribuyó a la estabilización de los sistemas formulados, comprobando que el GO funcionalizado puede comportarse como agente pickering. Además, el tipo de emulsión fue dependiente del largo de la cadena alifática, obteniendo emulsiones del tipo O/W y W/O.
Wang <i>et al.</i> (2022)	Aceite de silicona. Óxido de grafeno. Óxido de grafeno modificado.	El GO fue sometido a funcionalizaciones con distintos compuestos como polianilina y polipirrol. Se realizaron dispersiones en aceite para realizar las diferentes pruebas electroreológicas, hallando que el GO puro tiene un efecto ER mucho más bajo que sus contrapartes modificadas, así como menor afinidad a los medios oleosos.
Chen <i>et al.</i> (2023)	Celulosa microcristalina. Óxido de grafeno. n-Hexadecano.	La adición de GO a las emulsiones formuladas con celulosa provocó que los tamaños de gota registrados fueran más pequeños que en su ausencia, mostrando mejor estabilidad al aumentar la concentración de GO. Las emulsiones, del tipo O/W, mantuvieron su estabilidad por más de 30 días.

3. Metodología

La metodología del presente trabajo de investigación se describe en la **Figura 1**.

Figura 1.*Diagrama metodológico.*

3.1. Materiales

Para la formulación de las emulsiones, se empleó como fase dispersa suspensiones de óxido de grafeno en agua tipo I, proveídas por el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la UIS. Como fase continua se empleó una solución de keroseno y surfactantes a distintas concentraciones. Los surfactantes utilizados fueron monolaurato de sorbitán (Span 20) y monooleato de sorbitán (Span 80), ambos compuestos comercializados por Sigma-Aldrich. En el caso de las suspensiones oleosas de GO se utilizó aceite de silicona Super Lube, mientras que para las emulsiones O/O se utilizó silicona cosmética marca León y parafina clorada. En el **Apéndice A** se proporciona información detallada sobre las propiedades de los compuestos utilizados.

3.2. Métodos

3.2.1. Pruebas preliminares

3.2.1.1. Evaluación del óxido de grafeno.

En una fase inicial, se llevó a cabo la determinación de la concentración de las muestras suministradas por el laboratorio LEAM. Para ello, dispersiones de GO 10 ml fueron sometidas a un tratamiento térmico a 60 °C durante 24 horas, con el fin de calcular su peso seco. Posteriormente las muestras fueron diluidas hasta alcanzar la menor concentración identificada

(1,83 mg/ml) para la preparación de emulsiones preliminares. Los tipos de GO utilizados durante el proyecto se caracterizaron mediante dispersión dinámica de luz (DLS) para estimar el rango de diámetros hidrodinámicos (Consultar **Apéndice A**).

3.2.1.2. Emulsiones preliminares.

Una vez determinada la concentración de las muestras, se estableció una proporción volumétrica 1:1 dispersión acuosa de GO:keroseno para la formulación de emulsiones que permitieran comprobar la actividad interfacial de cada muestra de GO. Se empleó la técnica rotor-estator mediante un Ultraturrax IKA T-25, con un tiempo de agitación de 5 minutos y una velocidad de cizallamiento que aumento gradualmente hasta alcanzar 22000 rpm. A partir de los resultados obtenidos en estas pruebas, se seleccionó la muestra de GO más estable para continuar con las etapas posteriores.

3.2.2. Diseño del experimento

Con base en los resultados previamente obtenidos, se estableció una concentración de GO de 1,8 g/L y se eligieron 2 surfactantes a emplear, así como tres niveles de concentración para cada uno, con el fin de estudiar su efecto sobre la estabilidad de las emulsiones. En la **Tabla 2** se detallan los experimentos realizados.

Tabla 2.

Diseño del experimento

Tipo de surfactante	Concentración surfactante [%p/v]	Concentración de GO [g/L]
Span 20	2,5	1,8
	5	
	7,5	
Span 20/ Span 80 (proporción volumétrica 7:3)	2,5	1,8
	5	
	7,5	

3.2.3. *Formulación de las emulsiones W/O*

Para la formulación de las emulsiones, se utilizó como fase continua una solución de Keroseno/Surfactante según las concentraciones establecidas para el experimento (2,5%; 5%; 7,5% p/v) y como fase dispersa la dispersión acuosa de GO seleccionada en etapas anteriores. La formulación siguió las mismas condiciones establecidas para las emulsiones preliminares, utilizando un Ultraturrax IKA T-25 durante 5 minutos y 22000 rpm. Es importante destacar que la selección de los surfactantes se basó en el índice de HLB (**Tabla 3**), requiriendo el uso de un surfactante con propiedades lipofílicas y un valor de HLB inferior a 10 para obtener un sistema emulsionado del tipo W/O (Bouchemal *et al.*, 2004)

Tabla 3.

HLB de los surfactantes seleccionados.

Surfactante	Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB)
Span 20	8,6
Span 80	4,3

Nota. Información tomada de Sigma-Aldrich.

Cada sistema emulsionado se almacenó en dos recipientes distintos, uno de ellos un tubo cónico para centrífuga de 15 ml, con la finalidad de documentar fotográficamente los cambios en la emulsión a lo largo del tiempo; mientras que el otro recipiente fue un vial destinado al almacenamiento de la muestra para las pruebas reológicas.

3.2.4. *Seguimiento de la estabilidad*

La evaluación de la estabilidad macroscópica del sistema se llevó a cabo mediante la observación visual, capturando fotográficamente el estado de las emulsiones a lo largo del tiempo para identificar posibles indicadores de inestabilidad, como la sedimentación/cremado y coalescencia (separación de fases). Adicionalmente se realizó seguimiento fotográfico a nivel

microscópico mediante micrografía óptica, empleando un microscopio Leika DM500 con amplificación visual 100x. El software ImageJ fue utilizado para el procesamiento de las imágenes junto al software Origin para obtener la distribución del tamaño promedio de las gotas de emulsión.

3.2.5. Caracterización reológica

Las pruebas se realizaron utilizando un reómetro MCR 302 y el software Reocompass de Anton Paar, empleando una geometría cono-plato de 50 mm de diámetro y un gap (distancia entre platos) de 101 μm y una temperatura de 15 °C. La temperatura se mantuvo regulada mediante un sistema tipo Peltier acoplado a un baño criostato-termostato Julabo F32.

3.2.5.1. Curva de viscosidad en función de la tasa de cizallamiento. Inicialmente, se permitió que la muestra reposara durante 3 minutos para estabilizar su temperatura. Posteriormente, se aplicó un cizallamiento previo (pre-shear) a una tasa de 25 s^{-1} durante 3 minutos. Tras un período de recuperación de 5 minutos, se llevó a cabo un barrido logarítmico en un rango de velocidades de cizallamiento comprendido entre 100 y 0,01 s^{-1} .

3.2.5.2. Barrido de amplitud. De manera similar a la prueba anterior, se dejó transcurrir un tiempo inicial de acondicionamiento térmico y se sometió a un pre-shear de 25 s^{-1} , dejando un tiempo de recuperación de 7 minutos antes de realizar un barrido logarítmico en un rango de deformación de 0,01% a 100% con una frecuencia angular constante de 10 rad/s.

3.2.6. Caracterización Electrorreológica

Las pruebas de caracterización electrorreológica se realizaron utilizando una celda electrorreológica (P-PTD200/E) con una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y un gap de 500 μm a una temperatura de 20 °C. Debido a la corta vida de las suspensiones, no se aplicó un cizallamiento previo o tiempos de reposo durante las pruebas.

3.2.6.1. Curva de viscosidad en presencia de campo eléctrico constante. Con esta prueba se buscó evaluar el comportamiento electroreológico de la muestra, realizando un barrido logarítmico en un rango de velocidades de cizallamiento desde 100 hasta $0,01 \text{ s}^{-1}$ aplicando un campo eléctrico constante de 500 V y 1000 V. Los datos se recopilaron en intervalos de 20 segundos durante un total de 5 minutos

3.2.6.2. Curva de viscosidad en presencia de campo eléctrico variable. De forma análoga, se realizaron curvas de viscosidad a una tasa de cizallamiento constante de 10 s^{-1} , aplicando una rampa logarítmica de voltaje desde 0 a 1000 V, recopilando datos en intervalos de 20 segundos para una duración total de 5 minutos.

3.2.6.3. Curva de viscosidad aplicando pulso eléctrico. Esta prueba se realizó en tres intervalos a una tasa de cizallamiento constante de 10 s^{-1} ; para el primer y tercer intervalo la toma de datos se realizó en ausencia de campo eléctrico, cada uno con una duración de 100 segundos. En el segundo intervalo se aplicó un pulso eléctrico durante 150 segundos. La toma de datos se realizó cada 10 segundos para todos los intervalos.

4. Resultados

4.1. Evaluación del oxido de grafeno

4.1.1. Cálculo de la concentración de las muestras de GO

Se evaluaron tres dispersiones acuosas de GO, cada una con diferentes características de tiempo de oxidación y concentración. En este sentido, la muestra 1 correspondía a GO totalmente

hidrofílico y las muestras 2 y 3 a GO reducido, es decir, parcialmente hidrofílico, en mayor y menor proporción respectivamente. En la **Tabla 4** se resumen las concentraciones calculadas.

Tabla 4.

Cálculo de concentraciones para diferentes muestras de GO

Muestra	Concentraciones [mg/ml]			Promedio	Desviación estándar
	Tope (1)	Medio (2)	Fondo (3)		
1	1,75	1,89	1,85	1,83	0,05887
2	8,58	8,6	9,08	8,753	0,23113
3	9,22	11	10,72	10,313	0,78150

4.1.2. Dilución de dispersiones de óxido de grafeno

Tras evaluar las concentraciones de las muestras de GO, estas se diluyeron en agua tipo I hasta alcanzar la concentración mínima registrada, de 1,83 mg/ml (muestra 1), para permitir una comparación efectiva entre los sistemas emulsionados.

Figura 2.

Dilución de las dispersiones de óxido de grafeno



La muestra 1 mostró una buena dispersión en el líquido, mientras que las muestras 2 y 3 no lograron una dispersión homogénea. No obstante, la muestra 2 exhibió una dispersión superior del grafeno en comparación con la muestra 3, comportamiento esperado ya que el GO reducido contiene menos grupos oxigenados en su superficie y esto reduce su hidrofiliidad (He *et al.*, 2013).

Considerando los resultados y la variación en la hidrofiliidad de las partículas de GO dispersas en el agua, se procedió a la preparación de dos emulsiones preliminares utilizando las

muestras 1 y 2, sin la adición de surfactante, con el fin de analizar el comportamiento de estas dispersiones en presencia de keroseno.

4.1.3 Elaboración de emulsiones preliminares

De acuerdo con lo establecido en la metodología, se formularon las emulsiones Keroseno-Dispersión de GO en proporción volumétrica 1:1. En la **Figura 3-a**, se aprecia la formación de emulsión en la parte superior, lo que sugiere que el GO de la muestra 1 exhibe cierta actividad interfacial y podría favorecer la formación de la emulsión. En contraste, en la emulsión de la muestra 2 (**Figura 3-b**), resulta más complicado observar este comportamiento al apreciarse una sedimentación del GO en la parte inferior. Estos resultados llevaron a evaluar una tercera muestra de GO-Sulfonado, puesto que la funcionalización altera las propiedades interfaciales del GO y podría contribuir a la formación de una emulsión, sin embargo, no fue posible emulsionar este tipo de muestra, como se ilustra en la **Figura 3-c**.

Figura 3.

Seguimiento visual de las emulsiones preliminares en el día de su formulación y posterior a una semana: (a) Emulsión muestra 1. (b) Emulsión muestra 2. (c) Emulsión GO-Sulfonado.



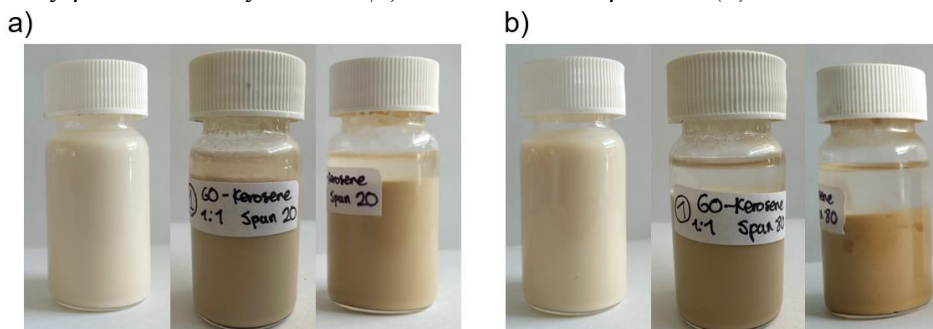
4.2. Seguimiento del envejecimiento de las emulsiones

Para efectos prácticos, en adelante se denotarán las emulsiones como $E_{S-X\%}$ y $E_{M-X\%}$, donde S corresponde al tipo de surfactante Span 20 y M a la mezcla Span 20/Span80 en proporción 7:3, mientras que X corresponde la concentración de surfactante en el sistema (% p/v).

Inicialmente se formularon emulsiones a la concentración intermedia de los surfactantes propuestos (5% p/v), realizándose un seguimiento visual a su estabilidad como se presenta en la **Figura 4**. Para todas las emulsiones se pudo evidenciar una separación de la emulsión en dos fases: una clarificada y otra emulsionada, en mayor o menor proporción, de acuerdo con la concentración de surfactante. Este fenómeno se conoce como sedimentación, un mecanismo de inestabilidad en emulsiones que ocurre debido a la diferencia de densidades entre las fases de la emulsión, de modo que las gotas dispersas, más densas que la fase continua se ubican en el fondo del recipiente por acción de la gravedad (McClements, 2004). Ahora, es importante resaltar que, si bien se planteó el uso de cada surfactante de manera independiente, debido a que se presentaron inestabilidades visuales como burbujas de aceite en la fase emulsionada al usar Span 80 (**Figura 4-b**), se decidió descartar su uso de manera individual, optando por una mezcla de ambos surfactantes con una proporción volumétrica 7:3. Los surfactantes pueden mezclarse siguiendo una regla lineal basada en sus fracciones de peso (Salager & Antón, 1998), por tanto, la Mezcla Span 20/Span 80 formulada presenta un HLB de 7,31.

Figura 4.

Seguimiento visual de las emulsiones de GO-Keroseno en presencia de surfactante en el día de su formulación y posterior a 3 y 7 días: (a) Emulsión con Span 20. (b) Emulsión con Span 80.

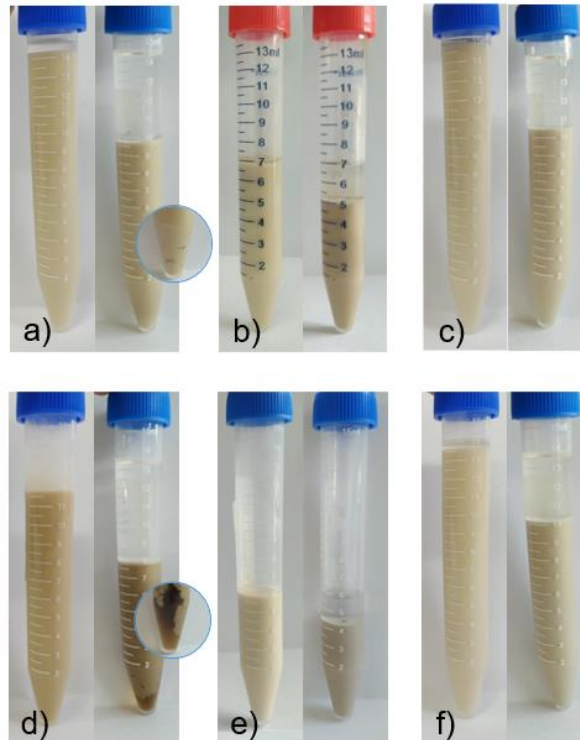


Tras la formulación, se realizó un seguimiento visual a las emulsiones a lo largo del tiempo, registrando su estado mediante fotografías. En la **Figura 5** se presentan los sistemas emulsionados

al primer día y posterior a un mes de su formulación. En el **Apéndice B** se presenta el seguimiento fotográfico a cada sistema formulado.

Figura 5.

Evaluación visual de las emulsiones al primer día y posterior a un mes de su formulación (a) E_M -2,5% (b) E_M -5% (c) E_M -7,5% (d) E_S -2,5% (e) E_S -5% (f) E_S -7,5%.

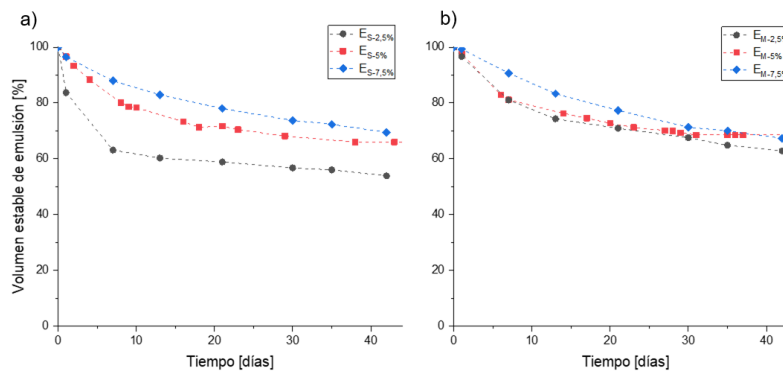


En la **Figura 6** se presenta el seguimiento a la fracción del volumen de emulsión a lo largo del tiempo. En el caso de las emulsiones estabilizadas con Span 20 (E_S -X%), existe una correlación directa entre la concentración de surfactante y el volumen de emulsión concentrada. A medida que aumenta la concentración de surfactante, disminuye la velocidad de sedimentación en las emulsiones, esto debido a la disminución de tamaño de las gotas por efecto del surfactante, lo que previene fenómenos como la coalescencia de gotas (Márquez et al., 2010). Por ejemplo, en la emulsión E_S -7,5%, la reducción del volumen se estabilizó en aproximadamente el 70% de su volumen original, mientras que la emulsión E_S -2,5% se estabilizó alrededor del 50%. En el caso de

las $E_{M-X\%}$, el efecto de la concentración de surfactante en el volumen de emulsión concentrado es menos evidente, esto puede deberse a que el comportamiento depende más del tipo de surfactante utilizado que de su concentración en la mezcla (Pichot *et al.*, 2010).

Figura 6.

Seguimiento a la sedimentación de las emulsiones (a) $EM-X\%$. (b) $ES-X\%$.



4.3. Distribución del tamaño promedio de gota

McClements (2007) expone diversas técnicas para la determinación del tamaño de gota en emulsiones, entre ellas la microscopía óptica, así como el uso de modelos matemáticos como el de distribución log-normal para el análisis de los datos recopilados durante el conteo. Las micrografías y distribuciones de tamaño de gota para las emulsiones formuladas con la mezcla Span 20/Span 80 se presentan en la **Figura 7**. Los tamaños de gota presentan una distribución monomodal para todas las emulsiones formuladas. La emulsión estabilizada con la menor concentración de surfactante ($E_{M-2,5\%}$), presentó el mayor diámetro de gota promedio con un valor de $1,343 (\pm 0,040) \mu\text{m}$. Al incrementar la concentración de surfactante no se observaron diferencias significativas en los diámetros de gota de las emulsiones, con valores de $1,005 (\pm 0,022) \mu\text{m}$ y $1,178 (\pm 0,114) \mu\text{m}$ respectivamente.

Por otra parte, las emulsiones formuladas con Span 20 (**Figura 8**) exhiben una relación inversamente proporcional entre la concentración del surfactante y el tamaño promedio de gota, es decir, un aumento en la concentración de surfactante de 2,5 % a 7,5 % p/v trajo consigo una reducción en el tamaño promedio de 1,655 ($\pm 0,026$) μm a 0,520 ($\pm 0,027$) μm . Estos resultados concuerdan con los reportados por Noboa *et al.* (2017), quienes concluyeron que, a mayor concentración de surfactante, menor tamaño de gota y menor velocidad de clarificación. Adicionalmente, Th. F. Tadros (1994) y McClements (2007) señalan que existe una relación inversa entre el tamaño de las gotas y la viscosidad de la emulsión: a mayor tamaño de gota, menor viscosidad. Además, indican que las gotas más grandes tienden a coalescer más rápidamente, lo que puede conducir a la ruptura de la emulsión como en el caso de las emulsiones estabilizadas a la menor concentración de surfactante ($E_{M-2,5\%}$ y $E_{S-2,5\%}$).

Figura 7.

Microscopía y distribución de tamaño de gota para emulsiones $E_{M-X\%}$: (a-d) $E_{M-2,5\%}$. (b-e) $E_{M-5\%}$. (c-f) $E_{M-7,5\%}$.

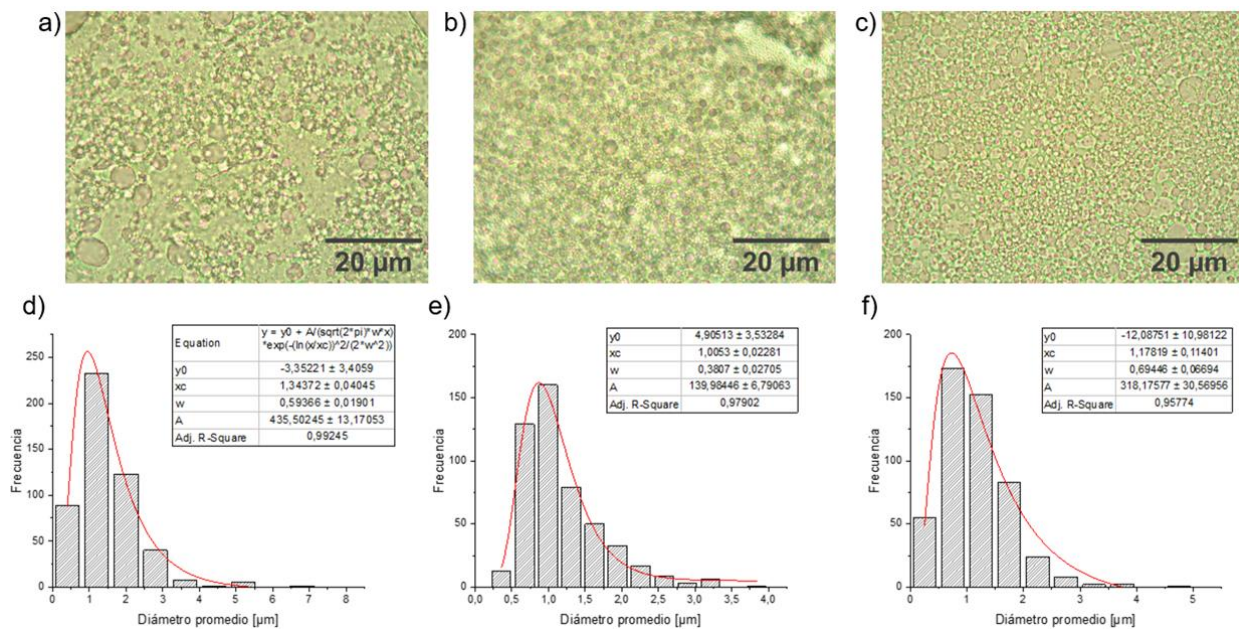
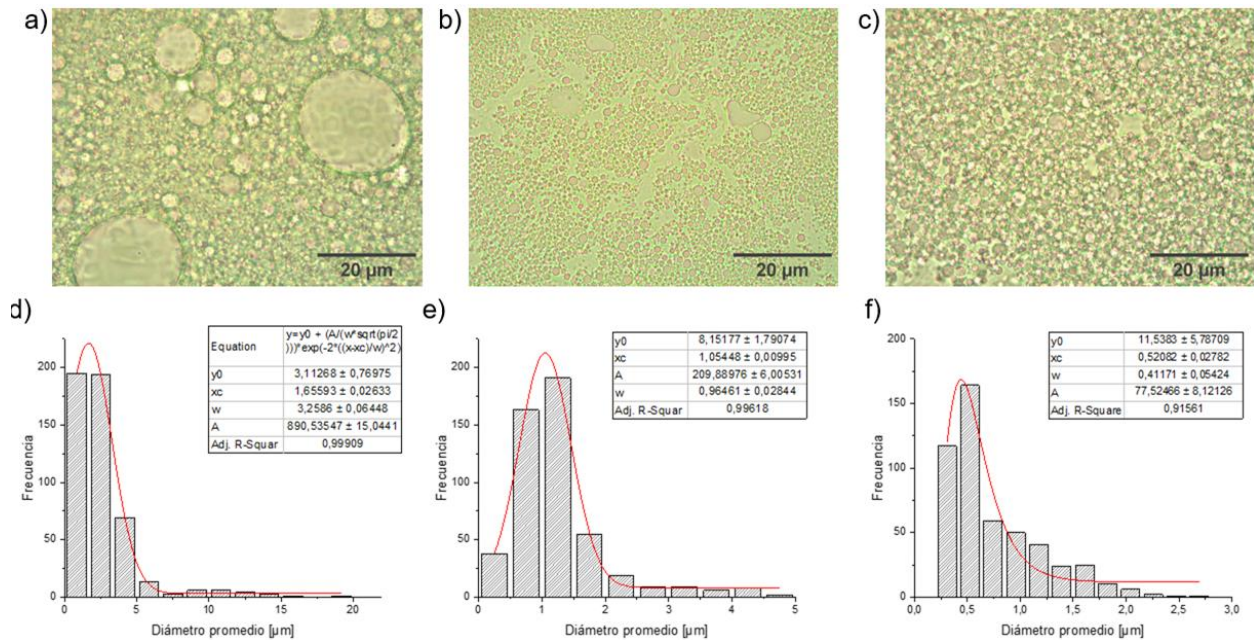


Figura 8.

Microscopía y distribución de tamaño de gota para emulsiones (a-d) $E_{S-2,5\%}$. (b-e) $E_{S-5\%}$. (c-f) $E_{S-7,5\%}$.



4.4. Estabilidad y Caracterización reológica

A continuación, se presentan los resultados para determinar la estabilidad de las emulsiones por medio de ensayos reológicos, así como para evaluar el comportamiento reológico de estas.

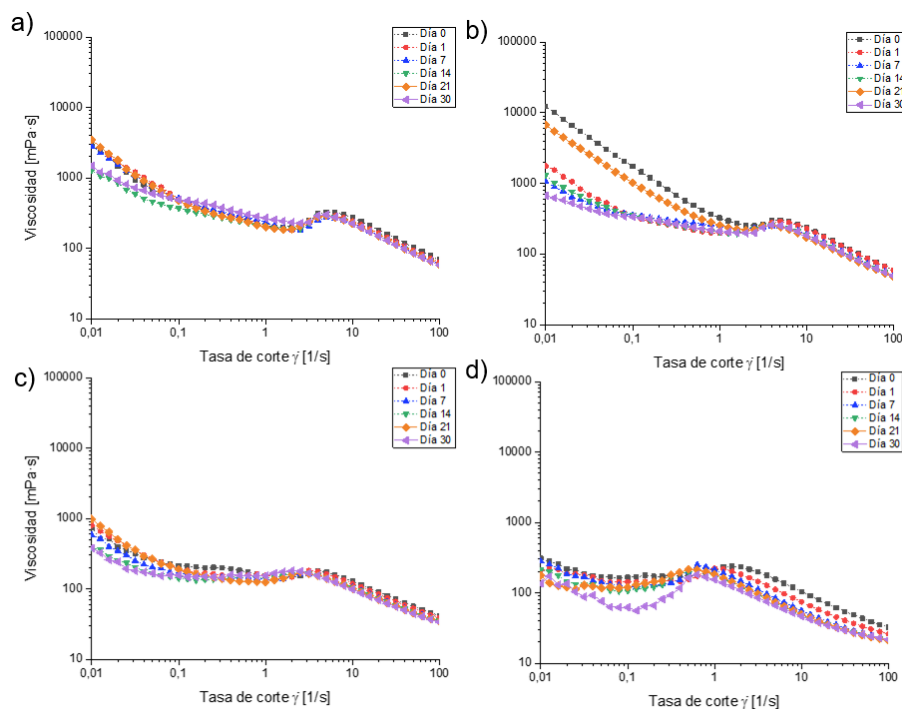
4.4.1. Curva de viscosidad en función de la tasa de cizallamiento

Se evaluó la dependencia de la viscosidad de las emulsiones en relación con la velocidad de cizallamiento, a lo largo del tiempo. En la **Figura 9**, se observa que la viscosidad de los sistemas emulsionados tiene un comportamiento decreciente al aumentar la velocidad de cizallamiento, es decir, un comportamiento de flujo refluidizante (Chhabra & Richardson, 1999; Rojas *et al.*, 2012; T. Tadros, 2004). En la mayoría de las formulaciones se observa un comportamiento fluidificante a medida que aumenta la cizalla, seguido de un punto donde las emulsiones experimentan un ligero aumento en la viscosidad y luego un decrecimiento más pronunciado. Esta disminución inicial en la pendiente de la curva de viscosidad puede deberse al acomodamiento de las gotas; el flujo de

líquido dentro de ellas influye en las líneas de corriente a su alrededor de modo que el flujo está menos perturbado (Willenbacher & Georgieva, 2013). La segunda disminución se atribuye a la deformación de las gotas dispersas por el incremento de la velocidad de cizallamiento. (Pal, 2000).

Figura 9.

Viscosidad de las emulsiones en función de la tasa de corte (a) $E_{M-7,5\%}$ y (b) $E_{S-7,5\%}$ (c) $E_{M-2,5\%}$ (d) $E_{S-2,5\%}$

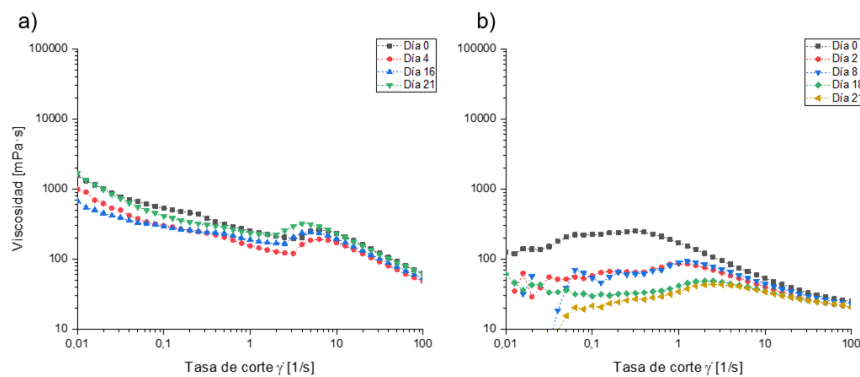


Al realizar un seguimiento de la viscosidad en el tiempo, se evidencia una variación despreciable en el tiempo para cada sistema después del primer día. En el caso de la emulsión $E_{S-2,5\%}$ se evidencia un comportamiento diferente, presentando una viscosidad aproximadamente un orden de magnitud menor que las demás, esto debido a los grandes tamaños de gota de esta emulsión que favorecen la fluidez (McClements, 2007). Las curvas de viscosidad de esta emulsión presentan una aparente estabilidad en el tiempo que contrasta con los resultados evidenciados en el registro fotográfico, en los que a los 30 días se presentó una ruptura de la emulsión. En las emulsiones $E_{M-2,5\%}$ no se observa un desplazamiento significativo de la curva de viscosidad con el

aumento de la concentración. El seguimiento de viscosidad a través del tiempo para todas las emulsiones puede ser consultado en el **Apéndice C**. Asimismo, se evaluó el efecto del óxido de grafeno (GO) como estabilizador de emulsiones mediante la preparación de emulsiones Agua/Keroseno-surfactante con y sin la presencia de GO (**Figura 10**), monitoreando la evolución de sus curvas de flujo a lo largo del tiempo. Las emulsiones que contenían GO exhibieron una mayor estabilidad, evidenciada por una variación mínima en su comportamiento de flujo durante el periodo de observación. En contraste, las emulsiones estabilizadas sin la adición de GO mostraron una disminución en la viscosidad con el tiempo y un comportamiento reoespesante a bajas velocidades de deformación, lo que comprueba la actividad del GO como surfactante Pickering y su contribución a la estabilidad de los sistemas.

Figura 10.

Viscosidad de las emulsiones $E_{M-5\%}$ (a) en presencia de GO (b) en ausencia de GO.



4.4.2. Evaluación del comportamiento viscoelástico

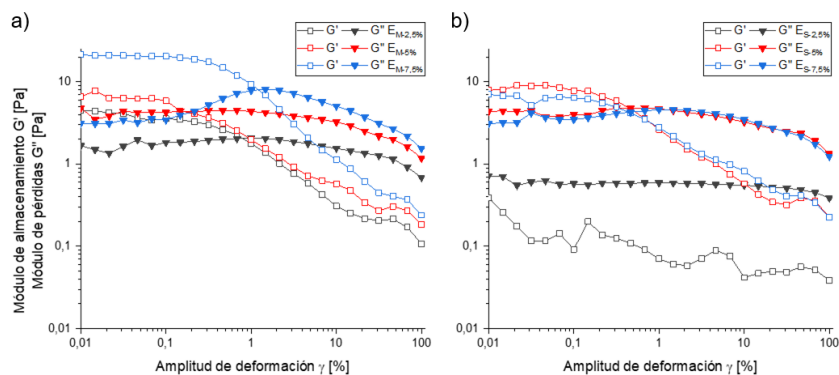
La evaluación del comportamiento VE de las emulsiones se limitó a la zona de viscoelasticidad lineal, es decir, donde el valor de los módulos dinámicos no depende de la amplitud de la deformación o del esfuerzo aplicado. La región viscoelástica lineal (LVE) representa el rango en el cual la prueba se puede realizar sin dañar o destruir la muestra (Mezger,

2015). En las emulsiones formuladas, la zona LVE es limitada, presentándose en valores de deformación inferiores al 1%. Estos resultados se presentan en la **Figura 11** a **Figura 13**, las cuales corresponden a los ensayos de los módulos contra barridos de amplitud a una frecuencia constante (10 s^{-1}) realizados a las emulsiones formuladas a lo largo del tiempo.

Como se observa en la **Figura 11-a**, las emulsiones $E_{M-X\%}$ tienen un comportamiento característico de sólido viscoelástico, su módulo elástico (G') es mayor en magnitud que su módulo viscoso (G'') (Lee & Choi, 2018; Mezger, 2015). En dichas emulsiones el efecto de la concentración de surfactante sobre los módulos es evidente, encontrando diferencias de aproximadamente 10 Pa entre los valores registrados para las emulsiones $E_{M-2,5\%}$ y $E_{M-7,5\%}$. En el caso de las emulsiones $E_{S-X\%}$ (**Figura 11-b**) se presenta un comportamiento inicial de sólido viscoelástico solo en las concentraciones de 5% y 7,5%. Estos resultados concuerdan con los presentados en la sección anterior: en las emulsiones $E_{M-X\%}$ se evidencia que un aumento de la concentración de surfactante de 2,5% a 7,5% incrementa el módulo elástico, favoreciendo la rigidez estructural de los sistemas (TA Instruments, 2013); sin embargo, en las emulsiones $E_{S-X\%}$ no se aprecia una variación significativa al aumentar la concentración desde 5% a 7,5%.

Figura 11.

Comparación de los módulos de almacenamiento y pérdida para las emulsiones (a) $E_{M-X\%}$ y (b) $E_{S-X\%}$.



A lo largo del tiempo, las emulsiones $E_{M-X\%}$ de mayor concentración ($E_{M-5\%}$ y $E_{M-7,5\%}$) presentan una variación mínima de sus módulos, por el contrario, en la emulsión $E_{M-2,5\%}$ (**Figura 12-c**) se evidencian signos de inestabilidad, tales como el decaimiento del módulo elástico hasta reducirse en un orden de magnitud, incluso la transición a líquido viscoelástico, $G'' > G'$ (Mezger, 2015). Por otra parte, las emulsiones $E_{S-X\%}$ de mayor concentración presentan cambios de comportamiento de sólido viscoelástico a líquido viscoelástico, como se observa en la **Figura 12-b**, donde decae notablemente el módulo elástico. Sin embargo, no hay una variación significativa en el módulo viscoso. En el caso de la emulsión $E_{S-2,5\%}$ (**Figura 12-d**) se observa una disminución de los módulos a lo largo del tiempo, presentando una pérdida completa de la viscoelasticidad del sistema. Esta variación de los módulos a lo largo del tiempo puede deberse a la formación de agregados de gotas por coalescencia parcial, lo que eventualmente puede llevar a la desestabilización del sistema (McClements, 2007).

Cabe resaltar que, en todas las emulsiones estabilizadas con GO, a excepción de la $E_{S-2,5\%}$, se presenta un pico (overshoot) (**Figura 12**) en el módulo viscoso (G'') durante los primeros días, a partir de su formulación. Este comportamiento se conoce como efecto Payne, provocado por la formación de microgrietas en la emulsión a altos valores de deformación (Donley *et al.*, 2020).

De manera similar, se confirma el efecto del GO como estabilizante de emulsiones al comparar el comportamiento de los módulos en emulsiones en presencia y ausencia de GO, los cuales difieren en un orden de magnitud entre sí. Además, se evidencia un comportamiento de líquido viscoelástico para la emulsión en ausencia de GO (**Figura 13**).

El seguimiento de los módulos de pérdida y almacenamiento para todas las emulsiones puede ser consultado en el **Apéndice D**.

Figura 12.

Barrido de amplitud a frecuencia angular constante para emulsiones (a) $E_{M-7,5\%}$ y (b) $E_{S-7,5\%}$ (c) $E_{M-2,5\%}$ (d) $E_{S-2,5\%}$.

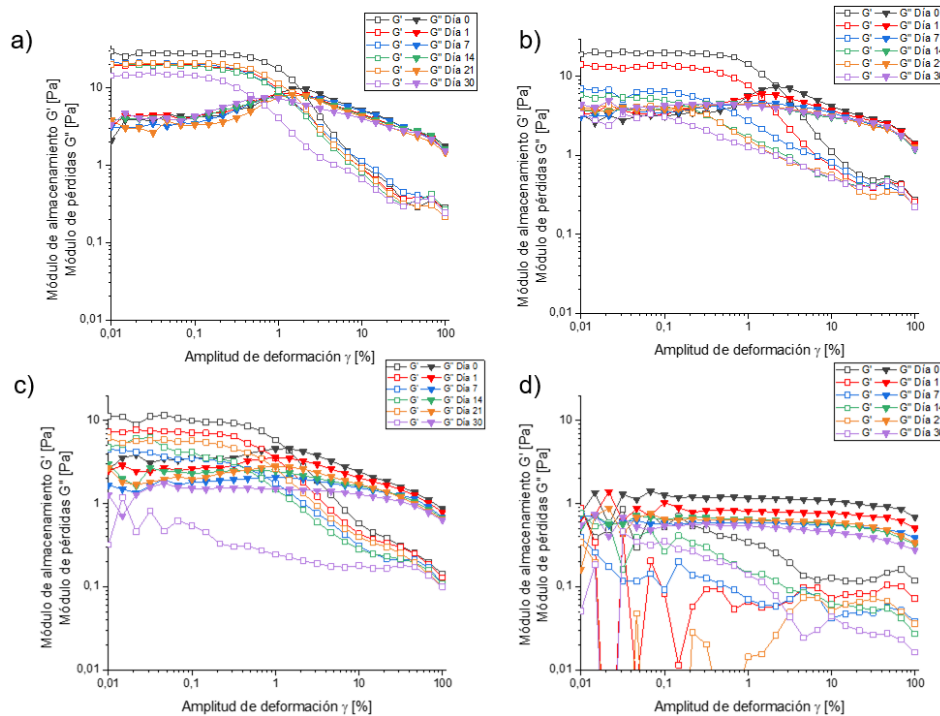
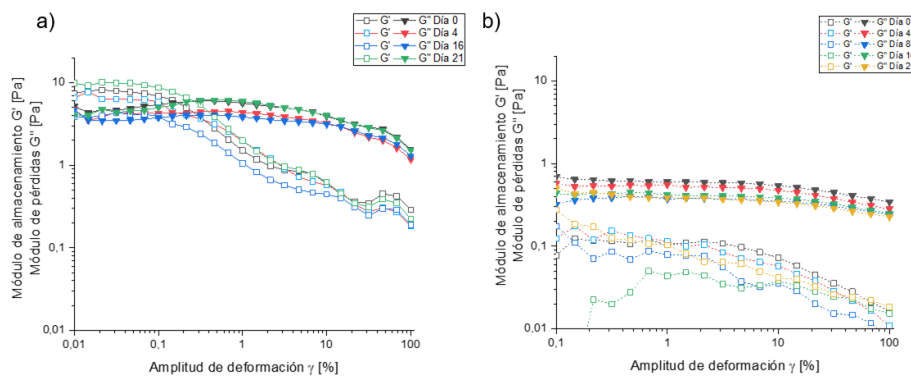


Figura 13.

Barrido de amplitud a frecuencia angular constante para $E_{M-5\%}$ (a) en presencia de GO (b) en ausencia de GO.



4.5. Caracterización electroreológica

4.5.1. Caracterización ER de Emulsiones W/O

Con la instalación del accesorio celda electroreológica P-PTD200/E (ver Apéndice E) se intentó evaluar el comportamiento electroreológico de las emulsiones formuladas anteriormente,

de proporción Keroseno-Dispersión de GO 1:1, lo que no fue posible debido al rompimiento de la emulsión al momento de aplicar un campo eléctrico. Este fenómeno de separación por interferencia del campo eléctrico se debe a que las gotas de agua dentro de la emulsión se polarizan y, cuando el voltaje aplicado supera un valor crítico que depende del sistema, se rompen y se presenta coalescencia, terminando en la desestabilización del sistema (Ha & Yang, 2000; Less *et al.*, 2008), añadiendo que contenidos elevados de agua causan la generación de una gran densidad de corriente como resultado de la alta conductividad del agua (Fei Fang & Choi, 2011). De acuerdo con Less *et al.* (2008), existe un valor de campo crítico a partir del cual sucede este fenómeno, valor que se ve reducido al aumentar el contenido de agua de la emulsión. Por consiguiente, se propuso la elaboración de sistemas con una menor proporción de agua dispersa en la fase oleosa, específicamente, sistemas Dispersión GO /Keroseno-surfactante en proporciones de 30/70 y 20/80 para ambos surfactantes empleados, manteniendo la misma concentración de GO empleada previamente y fijando la concentración de surfactante en 5% p/v. Sin embargo, no se obtuvo un resultado satisfactorio y se mantuvo el rompimiento de la emulsión al aplicar un campo eléctrico inferior a 100 V.

4.5.2. Caracterización ER de Suspensiones de GO

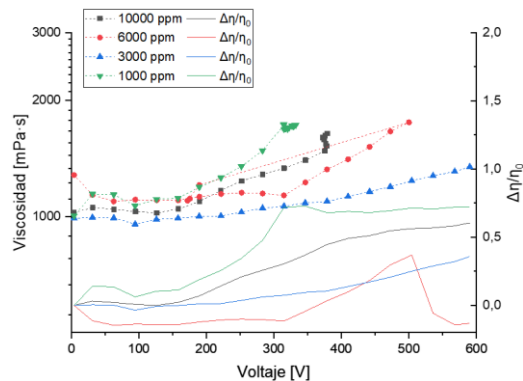
Con el objetivo de superar el rompimiento de las emulsiones por el CE y poder determinar si el GO empleado aporta al comportamiento electroreológico de una suspensión, se planteó la formulación de una dispersión en un aceite dieléctrico de silicona. Para las dispersiones se utilizó GO sintetizado en condiciones idénticas al empleado en la formulación de emulsiones, variando únicamente el tiempo de oxidación de cada muestra, de 48 horas (GO-48) y una semana (GO-S).

En primer lugar, se realizaron curvas de viscosidad (con $\dot{\gamma}$ constante) en función de la intensidad de campo eléctrico a dispersiones de GO-48 a concentraciones de 1000 ppm, 3000 ppm,

6000 ppm y 10000 ppm. En la **Figura 14** se presentan los resultados obtenidos (eje primario, línea punteada) junto a su incremento relativo (eje secundario, línea continua).

Figura 14.

Curvas de viscosidad vs campo eléctrico para las suspensiones de GO-48.



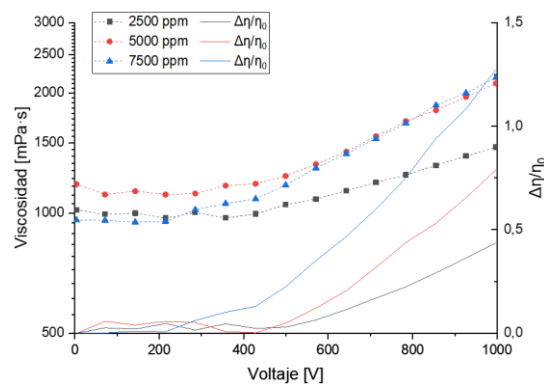
En las curvas de menor y mayor concentración (1000 y 10000 ppm) se pueden observar los mayores cambios de viscosidad, un aumento del 70% y 60%, respectivamente, llegando a un punto en que no se registran variaciones de voltaje debido a que las partículas dispersas en la suspensión se polarizan completamente (Tan *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2012). Sin embargo, en el caso de 6000 ppm se observa un pico de viscosidad alrededor de los 500 V, momento tras el cual tanto la viscosidad como el valor de voltaje conducido disminuyen. Esto podría deberse a una desestabilización en las estructuras de columna formadas por el GO.

Buscando un mejor comportamiento del GO, se formularon dispersiones con una mezcla de GO-S y GO-48 en proporción 3:2 y con concentraciones de 2500 ppm, 5000 ppm y 75000 ppm. En la **Figura 15** se observa la respuesta de las suspensiones al campo eléctrico, donde se evidencia que la concentración de partículas tiene un efecto directamente proporcional en el desplazamiento de la curva de viscosidad a voltajes superiores a 500 V. Las suspensiones de 2500 ppm, 5000 ppm y 7500 ppm exhiben un incremento de la viscosidad de 0,4, 0,7 y 1,2 veces la viscosidad inicial,

respectivamente. Además de que ya no se presenta un punto de fluctuación en la variación del voltaje en comparación con las suspensiones de GO-48. El ruido presentado a menores voltajes se debe presumiblemente al tiempo que demoran las partículas de GO en formar las estructuras de cadenas características de los FER (Sheng & Wen, 2012).

Figura 15.

Curvas de viscosidad vs campo eléctrico y cambio relativo de la viscosidad para las suspensiones de GO-S/GO-48.

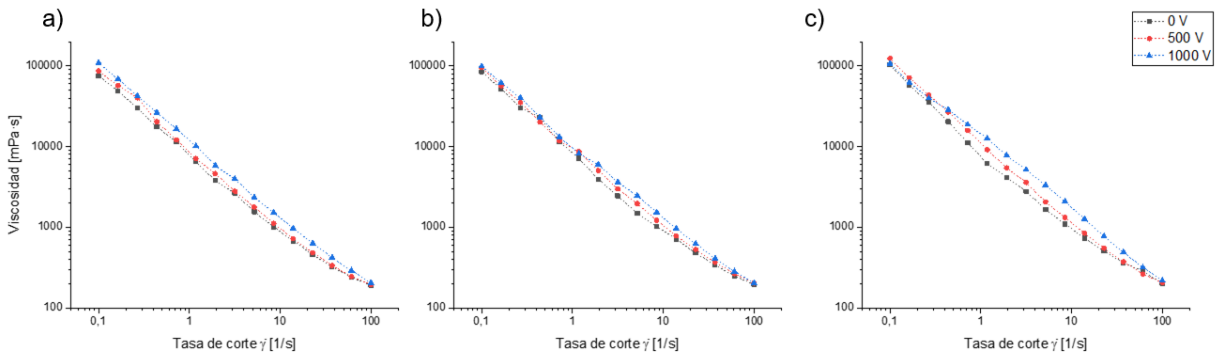


Es posible que el cambio en el comportamiento de las suspensiones con respecto a las de GO-48 se deba a las interacciones de los grupos funcionales en la superficie del GO. El GO contiene una gran cantidad de grupos portadores de oxígeno en su superficie que limita su movimiento e interacción, además de influir en su capacidad de polarización eléctrica (Wang *et al.*, 2022). Cabe resaltar que, en general, se plantean varios modelos estructurales para el GO, por lo que no hay una distribución definida de sus grupos funcionales (Sun, 2019). La distribución de estos grupos puede variar con el tiempo de oxidación, de modo que, al aumentarse este tiempo, las partículas de GO tienden a presentar un menor tamaño y a desplazar sus grupos de oxígeno a los bordes de las láminas y, junto con un aumento de temperatura, se aumenta la posibilidad de generar defectos o llegar a destruir la estructura aromática (Shojaeenezhad *et al.*, 2017; Stankovich *et al.*, 2007). En este caso existe la posibilidad de que la diferencia en las distribuciones en la superficie

de ambos óxidos impida la polarización total de la muestra y por tanto su comportamiento mejore al mezclar ambos tipos de GO.

Figura 16.

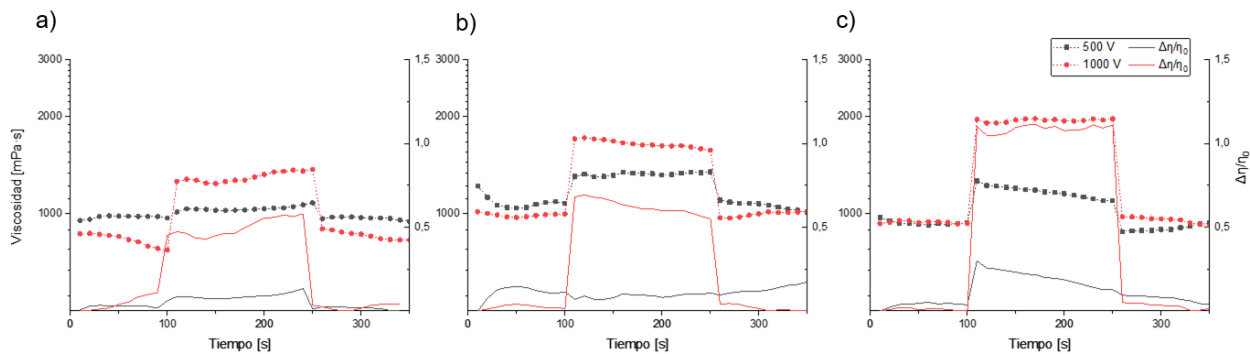
Curva de flujo en presencia de campo eléctrico constante para las suspensiones GO-S/GO-48 (a) 2500 ppm. (b) 5000 ppm. (c) 7500 ppm.



Al aplicar un campo eléctrico constante a una velocidad de deformación variable no se obtuvo una respuesta significativa en el desplazamiento de las curvas de viscosidad al variar el voltaje (**Figura 16**). Las fuerzas de campo eléctrico y esfuerzo de cizalla compiten entre sí, de modo que un efecto electroreológico suele ser observable solo a bajas tasas de cizallamiento, pues el aumento de la velocidad de cizalla impide la formación de las estructuras de cadena y por ende su respuesta reológica al campo eléctrico aplicado (Ha & Yang, 2000; Less *et al.*, 2008). La **Figura 17** presenta los resultados de la variación de la viscosidad a una velocidad de cizallamiento baja (10 s^{-1}) al aplicar un pulso eléctrico. Se observa una relación directa entre la concentración de partículas dispersas, el aumento de la viscosidad y la intensidad del campo aplicado. Es importante destacar que la suspensión de 7500 ppm mostró la mayor variación de viscosidad al aplicar un campo eléctrico de 1000 V con un aumento de la viscosidad de $\frac{\Delta\eta}{\eta_0} = 1,1$.

Figura 17.

Curva de viscosidad aplicando pulso eléctrico para las suspensiones GO-S/GO-48 (a) 2500 ppm. (b) 5000 ppm. (c) 7500 ppm.



4.5.3. Formulación de emulsiones O/O

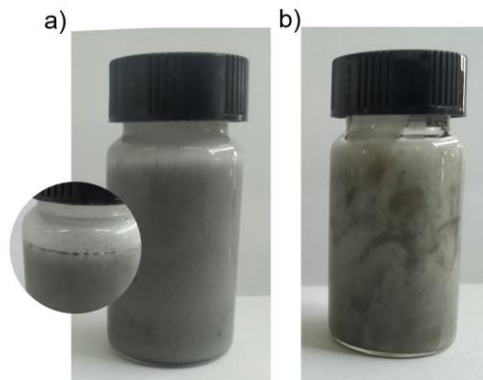
Como alternativa, se planteó la formulación de emulsiones O/O compuestas de parafina clorada y silicona cosmética, tanto en presencia como ausencia de GO. Se formularon dos tipos de emulsiones variando el componente en la fase dispersa, manteniendo una proporción de 7:3 entre ambos compuestos y una concentración fija de surfactante Span 80 al 7,5%. En este tipo específico de emulsión, el componente en menor proporción se convierte en la fase dispersa al homogeneizar la mezcla (Pan & McKinley, 1997). La homogenización se realizó de manera similar a las emulsiones previas, aplicando agitación mecánica con Ultraturrax IKA T-25 por un periodo de 10 minutos.

Las emulsiones en ausencia de GO presentaron un mayor periodo de estabilidad, de aproximadamente 1 hora hasta evidenciarse visualmente una separación de fases. Se observó que la adición de GO al sistema reducía el tiempo de estabilidad a tan solo unos minutos, apreciándose aglomeraciones visibles de GO (**Figura 18-a**). Esto se debe a la anfifilicidad del tipo de GO utilizado, el cual es más afín a sustancias polares (Thickett & Zetterlund, 2015). En el caso de la

emulsión en presencia de GO donde la parafina clorada se encontraba como fase dispersa, no fue posible una homogeneización completa (**Figura 18-b**).

Figura 18.

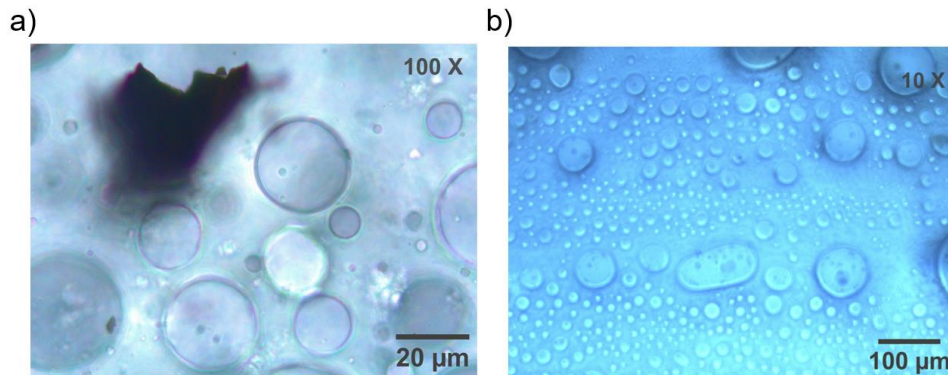
Evaluación visual de las emulsiones en presencia de GO con fase dispersa de (a) Silicona. (b) Parafina Clorada.



Microscópicamente se observaron tamaños de gota mucho mayores que en las emulsiones W/O, de modo que las gotas de emulsión eran visibles a un aumento de 10X (**Figura 19-b**) y se podía apreciar tanto la aglomeración de GO como la coalescencia de las gotas al momento de la captura de las imágenes, indicando inestabilidad en los sistemas (McClements, 2007).

Figura 19.

Microscopía para las emulsiones en presencia de GO con fase dispersa de (a) Silicona. (b) Parafina Clorada.

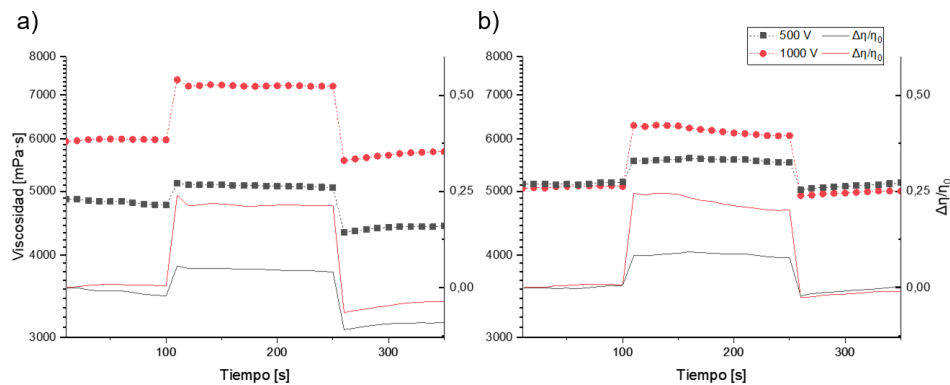


Todas las emulsiones presentaron respuesta electroreológica, registrándose mayores valores de viscosidad en las emulsiones en ausencia de GO y respuestas más fuertes al aplicar el

mayor campo eléctrico definido (1000 V). Para las emulsiones con silicona como la fase dispersa (**Figura 20**), la respuesta de ambos sistemas fue similar, con un aumento de viscosidad aproximado de 5% y 8%, respectivamente, al aplicar un campo de 500 V, y 24% frente a un campo de 1000 V. En este sistema no se obtuvo un efecto apreciable de la influencia del GO en la respuesta electroreológica.

Figura 20.

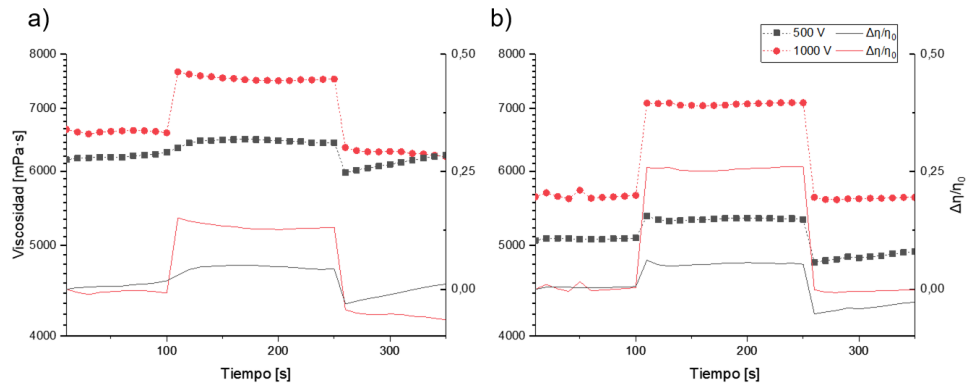
Curva de viscosidad aplicando pulso eléctrico para las emulsiones con fase dispersa de Silicona (a) En ausencia de GO. (b) En presencia de GO.



En su investigación, Pan & McKinley (1997) concluyen que la respuesta de las emulsiones con parafina clorada como fase dispersa es mucho mayor que la de su contraparte de silicona. Sin embargo, al agregar un surfactante no iónico la respuesta electroreológica puede verse reducida debido a que el tensoactivo inhibe la formación de las estructuras de cadena característica de los fluidos electroreológicos (Ha *et al.*, 1999). En este caso, se observó que las emulsiones con parafina clorada como fase dispersa mostraban una respuesta electroreológica menor que las de silicona. Además, se evidenció que la adición del GO, si bien disminuye la viscosidad de la mezcla y aumenta su inestabilidad, potencia el efecto electroreológico (**Figura 21**). Dicho cambio fue notorio al aplicar un campo de 1000 V, donde el aumento de la viscosidad pasó de 12% a 25%.

Figura 21.

Curva de viscosidad aplicando pulso eléctrico para las emulsiones con fase dispersa de Parafina Clorada (a) En ausencia de GO. (b) En presencia de GO.



5. Conclusiones

Se formularon emulsiones estables con fase dispersa conformada por una suspensión acuosa de GO en una mezcla de kerosene-surfactante. Se evaluó el efecto de dos surfactantes: Span 20 y Mezcla Span20/Span80, sobre la estabilidad de la emulsión en función a su concentración, encontrándose que los sistemas poseían un comportamiento viscoelástico en su mayoría, con un comportamiento estable por un periodo de tiempo mayor a 30 días, a excepción de las emulsiones de menor concentración, las cuales presentaron rompimiento tras este periodo de tiempo.

En el caso de la Mezcla Span 20/Span 80, la variación de la concentración de surfactante tuvo impactos leves en el tamaño de gota promedio y en las propiedades reológicas evaluadas. Se obtuvieron tamaños de gota del orden de 1 μm y ligeras variaciones en la velocidad de sedimentación y viscosidad ($\sim 15\%$). Sin embargo, se observa que, a una mayor concentración del surfactante, se obtienen propiedades más estables a lo largo del tiempo, esto es evidenciado en la

variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas. Por otro lado, en el caso de Span 20, se presentaron diferencias significativas respecto a la menor concentración planteada (2,5%), registrándose viscosidades y módulos de un orden de magnitud menores que las otras dos concentraciones, así como gotas de mayor tamaño. A mayor concentración de surfactante (5%, 7,5%) las propiedades reológicas no se vieron considerablemente afectadas por la variación de concentración y mantuvieron una alta estabilidad a lo largo del tiempo, presentando variaciones más apreciables en la velocidad de sedimentación y el tamaño de gota promedio, de 1 y 0,5 μm , respectivamente. En general, el aumento de la concentración de surfactante genera una mayor estabilidad en los sistemas, de modo que las emulsiones con una concentración mayor al 5% p/v presentan mínimas variaciones en el tiempo de sus módulos de almacenamiento y pérdidas. De manera similar, al comparar con emulsiones en ausencia de GO, se evidenció que la inclusión del GO a los sistemas aumenta su estabilidad y rigidez estructural, representado en la diferencia del comportamiento de sus módulos y viscosidad. Bajo campo eléctrico, las emulsiones presentaron un voltaje crítico bajo (<100 V), comportamiento que se mantuvo al disminuir la proporción de agua en los sistemas (7:3, 4:1).

Las suspensiones de GO-48 y GO-48/GO-S generaron una respuesta electroreológica positiva, sin embargo, el comportamiento de las dispersiones y la influencia de la concentración de partículas fueron más significativos en la segunda dispersión. Se encontró que los cambios en la viscosidad son directamente proporcionales a la concentración de GO disperso, y que estos efectos solo se evidencian a bajas tasas de cizallamiento.

En el caso de las emulsiones del tipo O/O en presencia y ausencia de GO, la adición de GO a estos sistemas tuvo diversos efectos: disminuyó la viscosidad de los sistemas y redujo su tiempo de estabilidad, generando una rápida coalescencia de gotas al tener una baja afinidad oleofílica.

En los sistemas con silicona cosmética como fase dispersa no se observó que el GO tuviera algún efecto en la respuesta electroreológica, sin embargo, se registró un aumento en la respuesta electroreológica de los sistemas que contaban con parafina clorada como fase dispersa tras la adición de GO.

6. Recomendaciones

Se recomienda explorar el uso de surfactantes diferentes a Span 20 y Span 80 para mejorar la estabilidad de las emulsiones electroreológicas, surfactantes de diferente polaridad y HLB podrían ofrecer mejores propiedades de estabilización. Además, el uso de otros tipos de aceite podría permitir la formación de emulsiones electroreológicas del tipo O/O.

También es importante considerar el uso y estudio de GO funcionalizado, ya que los diferentes grupos funcionales en su superficie pueden alterar su capacidad anfifílica y hacerlo más compatible con sustancias oleosas.

Por último, se sugiere el estudio a profundidad del voltaje crítico en relación con el contenido de agua de una emulsión estabilizada con GO.

Referencias

- Arenas-Blanco, B. A., Cepeda-Marín, G. R., Cabanzo-Hernández, R., & Mejía-Ospino, E. (2022). Study of the water-oil interfacial activity of amino-modified graphene oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 647, 129034. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129034>
- Block, H., & Kelly, J. P. (1988). Electro-rheology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 21(12), 1661–1677. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/21/12/001>
- Bouchemal, K., Briançon, S., Perrier, E., & Fessi, H. (2004). Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, oil and surfactant optimisation. *International Journal of Pharmaceutics*, 280(1–2), 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2004.05.016>
- Chen, A., Li, X., & Han, W. (2023). Construction of spherical cellulose nanocrystals synergized with graphene oxide to stabilize Pickering emulsions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 242, 124499. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124499>
- Chhabra, R. P., & Richardson, J. F. (1999). *Non-Newtonian flow in the process industries: fundamentals and engineering applications*. Butterworth-Heinemann.
- Chin, B. D., & Park, O. O. (2001). Electrorheological responses of particulate suspensions and emulsions in a small-strain dynamic shear flow: Viscoelasticity and yielding phenomena. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 18(1), 54–60. <https://doi.org/10.1007/BF02707198>

- Donley, G. J., Singh, P. K., Shetty, A., & Rogers, S. A. (2020). Elucidating the G'' overshoot in soft materials with a yield transition via a time-resolved experimental strain decomposition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *117*(36), 21945–21952.
<https://doi.org/10.1073/pnas.2003869117>
- Edgehouse, K., Escamilla, M., Wang, L., Dent, R., Pachuta, K., Kendall, L., Wei, P., Sehirlioglu, A., & Pentzer, E. (2019). Stabilization of oil-in-water emulsions with graphene oxide and cobalt oxide nanosheets and preparation of armored polymer particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, *541*, 269–278.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.092>
- Fei Fang, F., & Choi, H. J. (2011). Electrorheological Fluids: Materials and Rheology. In *Applied Polymer Rheology* (pp. 285–302). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118140611.ch10>
- Fei, X., Xia, L., Chen, M., Wei, W., Luo, J., & Liu, X. (2016). Preparation and Application of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Modified Graphene Oxide. *Materials*, *9*(9), 731.
<https://doi.org/10.3390/ma9090731>
- Gamot, T. D., Bhattacharyya, A. R., Sridhar, T., Beach, F., Tabor, R. F., & Majumder, M. (2017). Synthesis and Stability of Water-in-Oil Emulsion Using Partially Reduced Graphene Oxide as a Tailored Surfactant. *Langmuir*, *33*(39), 10311–10321.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02320>
- Ha, J.-W., Moon, J. H., & Yang, S.-M. (1999). Effect of nonionic surfactants on the electrorheology of emulsions. *Korea-Australia Rheology Journal*, *11*(3), 241–246.
<https://koasas.kaist.ac.kr/handle/10203/13239>

- Ha, J.-W., & Yang, S.-M. (2000). Rheological responses of oil-in-oil emulsions in an electric field. *Journal of Rheology*, 44(2), 235–256. <https://doi.org/10.1122/1.551084>
- Halsey, T. C. (1992). Electrorheological Fluids. *Science*, 258(5083), 761–766. <https://doi.org/10.1126/science.258.5083.761>
- He, Y., Wu, F., Sun, X., Li, R., Guo, Y., Li, C., Zhang, L., Xing, F., Wang, W., & Gao, J. (2013). Factors that Affect Pickering Emulsions Stabilized by Graphene Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(11), 4843–4855. <https://doi.org/10.1021/am400582n>
- Jameel, B., Paulovičová, K., Tóthová, J., Rajňák, M., Molčan, M., Bielas, R., & Józefczak, A. (2023). Magnetorheological characterization of oil-in-oil magnetic Pickering emulsions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 588, 171433. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171433>
- Kuznetsov, N. M., Kovaleva, V. V., Belousov, S. I., & Chvalun, S. N. (2022). Electrorheological fluids: from historical retrospective to recent trends. *Materials Today Chemistry*, 26, 101066. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101066>
- Lee, C. J., & Choi, H. J. (2018). Graphene oxide as a Pickering emulsifier for poly(glycidyl methacrylate) composite particles and their suspension rheology under applied electric fields. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 550, 56–64. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.027>
- Less, S., Hannisdal, A., & Sjöblom, J. (2008). An Electrorheological Study on the Behavior of Water-in-Crude Oil Emulsions Under Influence of a DC Electric Field and Different Flow Conditions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29(1), 106–114. <https://doi.org/10.1080/01932690701688623>

- Lu, Q., Jin, H.-J., & Choi, H. J. (2022). Pickering emulsion polymerized Fe₃O₄@graphene oxide-polystyrene composite particles and their electro/magnetorheological responses. *Journal of Molecular Liquids*, 365, 120083.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120083>
- Márquez, A. L., Medrano, A., Panizzolo, L. A., & Wagner, J. R. (2010). Effect of calcium salts and surfactant concentration on the stability of water-in-oil (w/o) emulsions prepared with polyglycerol polyricinoleate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341(1), 101–108.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.020>
- Martínez Ávila, J. L. (2012). *Estudio del comportamiento electro-reológico de suspensiones de fibras celulósicas bajo la influencia de aditivos químicos funcionales utilizados ampliamente en la industria papelera (agentes de retención y drenaje)*.
<https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/10063>
- McClements, D. J. (2007). Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(7), 611–649. <https://doi.org/10.1080/10408390701289292>
- Mezger, T. G. (2015). *Applied rheology: with Joe flow on rheology road*. Anton Paar.
- Min, T. H., Lee, C. J., & Choi, H. J. (2018). Pickering emulsion polymerized core-shell structured poly(methyl methacrylate)/ graphene oxide particles and their electrorheological characteristics. *Polymer Testing*, 66, 195–202.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.12.030>
- Noboa, G., Márquez, L., & López, J.-C. (2017). Tamaño de gota: Factor determinante sobre la velocidad de clarificación de una emulsión o/w. *Ciencia e Ingeniería*, 38(3), 259–264.

- Pal, R. (2000). Shear Viscosity Behavior of Emulsions of Two Immiscible Liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225(2), 359–366. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6776>
- Pan, X.-D., & McKinley, G. H. (1997). Characteristics of Electrorheological Responses in an Emulsion System. *Journal of Colloid and Interface Science*, 195(1), 101–113. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5158>
- PARTHASARATHY, M., & KLINGENBERG, D. (1996). Electrorheology: Mechanisms and models. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 17(2), 57–103. [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(96\)00191-X](https://doi.org/10.1016/0927-796X(96)00191-X)
- Pichot, R., Spyropoulos, F., & Norton, I. T. (2010). O/W emulsions stabilised by both low molecular weight surfactants and colloidal particles: The effect of surfactant type and concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 352(1), 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.021>
- Rojas, O., Briceño, M. I., & Avendaño, J. (2012). Fundamentos de reología. *Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, S521C(#3)*.
- Salager, J. L., & Antón, R. (1998). Formulación HLB, PIT, R de Winsor. *Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Universidad de Los Andes: Mérida, Venezuela*.
- Sheng, P., & Wen, W. (2012). Electrorheological Fluids: Mechanisms, Dynamics, and Microfluidics Applications. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 44(1), 143–174. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-120710-101024>

Shojaeenezhad, S. S., Farbod, M., & Kazeminezhad, I. (2017). Effects of initial graphite particle size and shape on oxidation time in graphene oxide prepared by Hummers' method. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2(4), 470–475.

<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.09.003>

Sigma-Aldrich. (n.d.). *SAFETY DATA SHEET - Span® 80*. 2023 Merck KGaA, Darmstadt, Alemania. Retrieved March 21, 2024, from

<https://www.sigmaaldrich.com/CO/en/sds/sigma/s6760>

Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558–1565.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>

Stanway, R., Sproston, J. L., & El-Wahed, A. K. (1996). Applications of electro-rheological fluids in vibration control: a survey. *Smart Materials and Structures*, 5(4), 464–482.

<https://doi.org/10.1088/0964-1726/5/4/011>

Sun, L. (2019). Structure and synthesis of graphene oxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(10), 2251–2260. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.003>

TA Instruments. (2013). *Understanding Rheology of Structured Fluids*.

<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:17694562>

Tadros, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108–109, 227–258. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.10.025>

- Tadros, Th. F. (1994). Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91, 39–55. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)02709-N](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02709-N)
- Tan, P., Tian, W. J., Wu, X. F., Huang, J. Y., Zhou, L. W., & Huang, J. P. (2009). Saturated Orientational Polarization of Polar Molecules in Giant Electrorheological Fluids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(27), 9092–9097. <https://doi.org/10.1021/jp8115116>
- Thickett, S. C., & Zetterlund, P. B. (2015). Graphene oxide (GO) nanosheets as oil-in-water emulsion stabilizers: Influence of oil phase polarity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.047>
- Wang, Y., Yuan, J., Zhao, X., & Yin, J. (2022). Electrorheological Fluids of GO/Graphene-Based Nanoplates. *Materials*, 15(1), 311. <https://doi.org/10.3390/ma15010311>
- Willenbacher, N., & Georgieva, K. (2013). Rheology of Disperse Systems. In *Product Design and Engineering* (pp. 7–49). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527654741.ch1>
- Winslow, W. M. (1949). Induced Fibrillation of Suspensions. *Journal of Applied Physics*, 20(12), 1137–1140. <https://doi.org/10.1063/1.1698285>
- Yan, H., Liao, Z., Mao, H., Zhang, B., & Zhu, X. (2006). Electrorheological fluids of particle/emulsion complexes and their properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(1), 638–642. <https://doi.org/10.1002/app.23616>
- Yoon, K. Y., An, S. J., Chen, Y., Lee, J. H., Bryant, S. L., Ruoff, R. S., Huh, C., & Johnston, K. P. (2013). Graphene oxide nanoplatelet dispersions in concentrated NaCl and stabilization of

oil/water emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 403, 1–6.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.012>

Zhang, W. L., Liu, J., & Choi, H. J. (2015). Graphene and Graphene Oxide Composites and Their Electrorheological Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1–8.

<https://doi.org/10.1155/2015/574637>

Zhang, W. L., Liu, Y. D., Choi, H. J., & Kim, S. G. (2012). Electrorheology of Graphene Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(4), 2267–2272. <https://doi.org/10.1021/am300267f>

Zhang, W. L., Park, B. J., & Choi, H. J. (2010). Colloidal graphene oxide/polyaniline nanocomposite and its electrorheology. *Chemical Communications*, 46(30), 5596.

<https://doi.org/10.1039/c0cc00557f>

Apéndices

Apéndice A. Propiedades de los materiales.**Tabla A1.***Propiedades fisicoquímicas del monolaurato de sorbitán (Span 20).*

Propiedad	Descripción
Estado físico	Líquido
Punto de inflamación	>149 °C – Recipiente cerrado.
Densidad a 20 °C.	1,058 g/cm ³
Balance Hidrofílico-Lipofílico	8,6
Peso molecular	346,47 g/mol
Concentración	≥44% (GC)

Tomado de <https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/sds/sigma/s6635>**Tabla A2.***Propiedades fisicoquímicas del monooleato de sorbitán (Span 80).*

Propiedad	Descripción
Estado físico	Líquido
Punto de inflamación	>113 °C – Recipiente cerrado.
Balance Hidrofílico-Lipofílico	4,3
Peso molecular	428.62 g/mol
Concentración	≥60% (GC)

Tomado de: <https://www.sigmaaldrich.com/CO/en/sds/sigma/s6760>**Tabla A3***Propiedades fisicoquímicas del keroseno.*

Propiedad	Descripción
Estado físico	Líquido
Punto de inflamación	82 °C – Recipiente cerrado.
Densidad a 20 °C	0,800 g/cm ³
Presión de vapor a 20°C	0,31 hPa

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

Tabla A4

Propiedades fisicoquímicas del aceite de silicona Super Lube.

Propiedad	Descripción
Estado físico	Líquido
Punto de inflamación	>300 °C – Recipiente cerrado/abierto.
Densidad a 25 °C	100 cSt
Presión de vapor a 200°C	1,33 hPa
Rigidez dieléctrica a 25 °C	16 kV/mm

Tomado de: <https://www.super-lube.com/silicone-oil-100-cst-56104>

Tabla A5

Caracterización DLS del GO de la muestra 1.

Propiedad	Descripción
Diámetro hidrodinámico promedio	230 nm
Potencial Zeta promedio	-52,5 mV
Conductividad	0,066 mS/cm
Movilidad electroforética	-4,1 $\mu\text{m}^*\text{cm}/\text{Vs}$

Figura A1

Distribuciones de tamaño por DLS para el GO de la muestra 1.

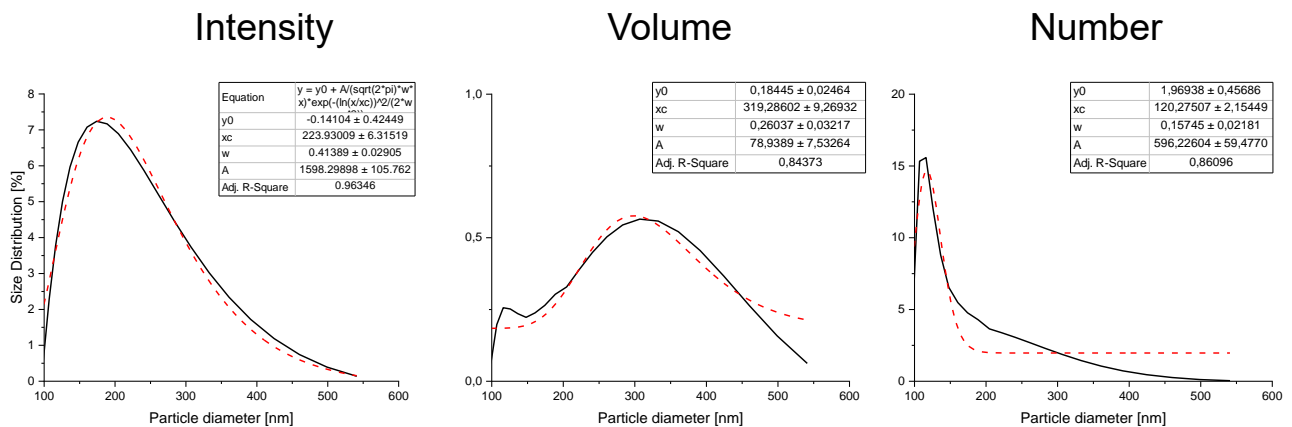


Figura A2

Distribuciones de potencial Z por DLS para el GO la muestra 1.

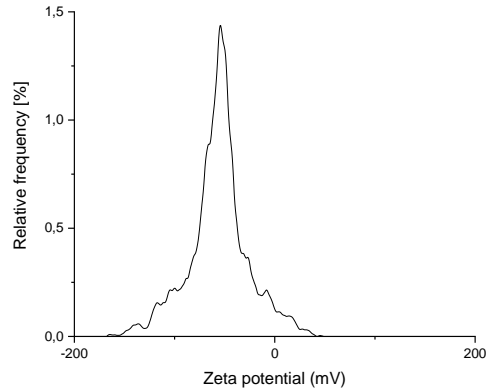


Tabla A6

Caracterización DLS de GO -48.

Propiedad	Descripción
Diámetro hidrodinámico promedio	236 nm
Potencial Zeta promedio	-41,3 mV
Conductividad	0,038 mS/cm
Movilidad electroforética	-3,2 $\mu\text{m}^*\text{cm}/\text{Vs}$

Figura A3

Distribuciones de tamaño por DLS para GO-48.

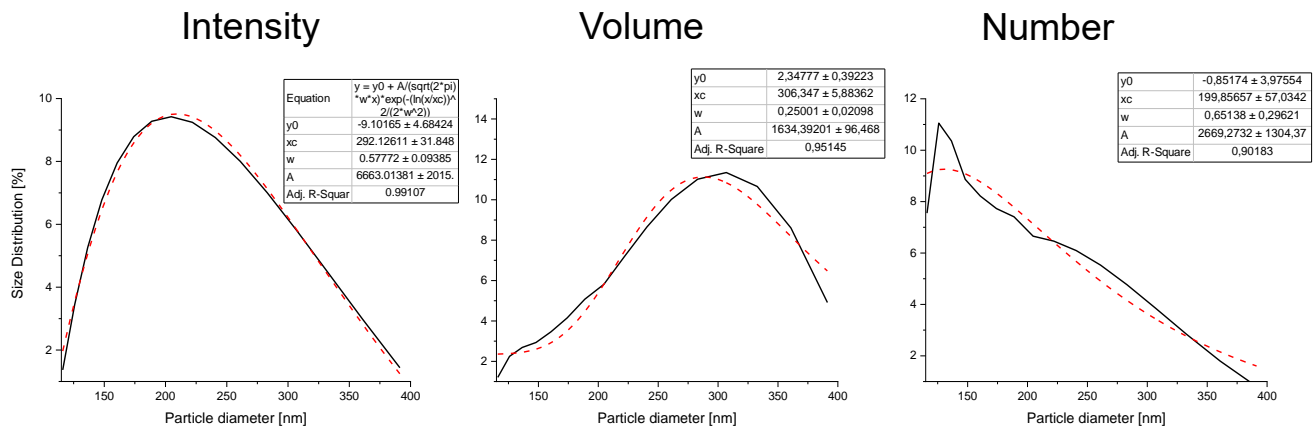


Figura A4

Distribuciones de potencial Z por DLS para el GO-48.

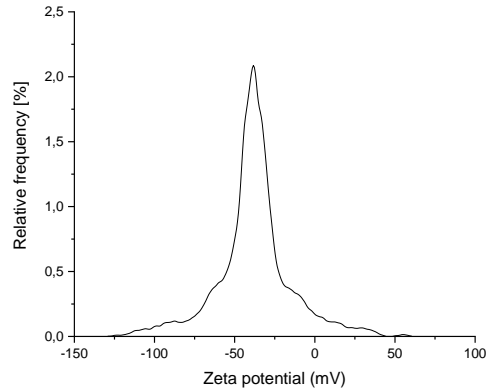


Tabla A7

Caracterización DLS de GO-S.

Propiedad	Descripción
Diámetro hidrodinámico promedio	245 nm
Potencial Zeta promedio	-45,2 mV
Conductividad	0,04 mS/cm
Movilidad electroforética	-3,5 $\mu\text{m}^*\text{cm}/\text{Vs}$

Figura A5

Distribuciones de tamaño por DLS para GO-S.

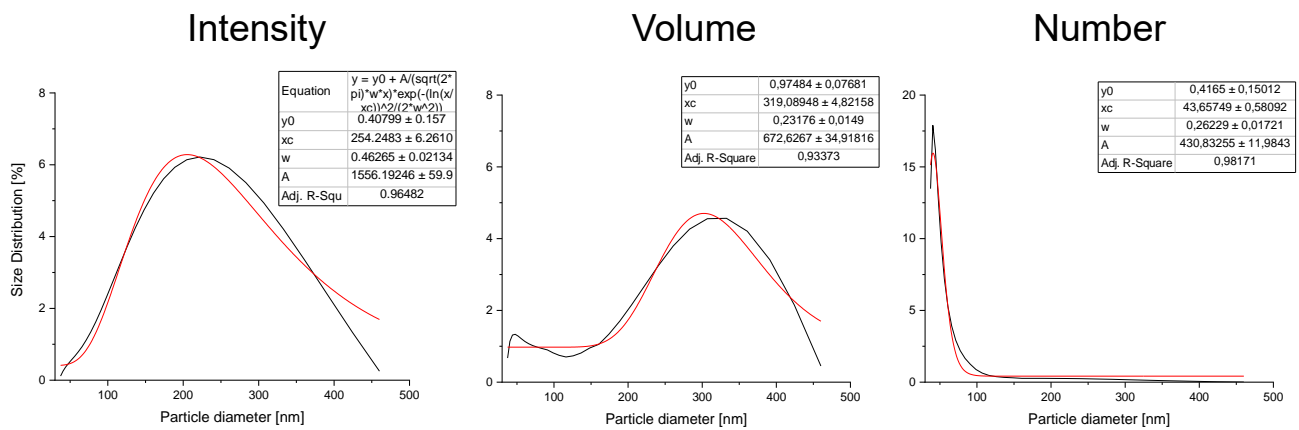
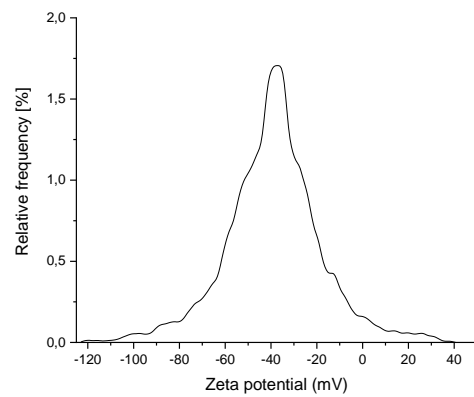


Figura A6

Distribuciones de potencial Z por DLS para el GO-S.



Apéndice B. Seguimiento fotográfico a través del tiempo

Figura B1.

Seguimiento fotográfico a las emulsiones formuladas con Mezcla Span 20/Span 80 (a) $E_{M-2,5\%}$ (b) $E_{M-5\%}$ (c) $E_{M-7,5\%}$

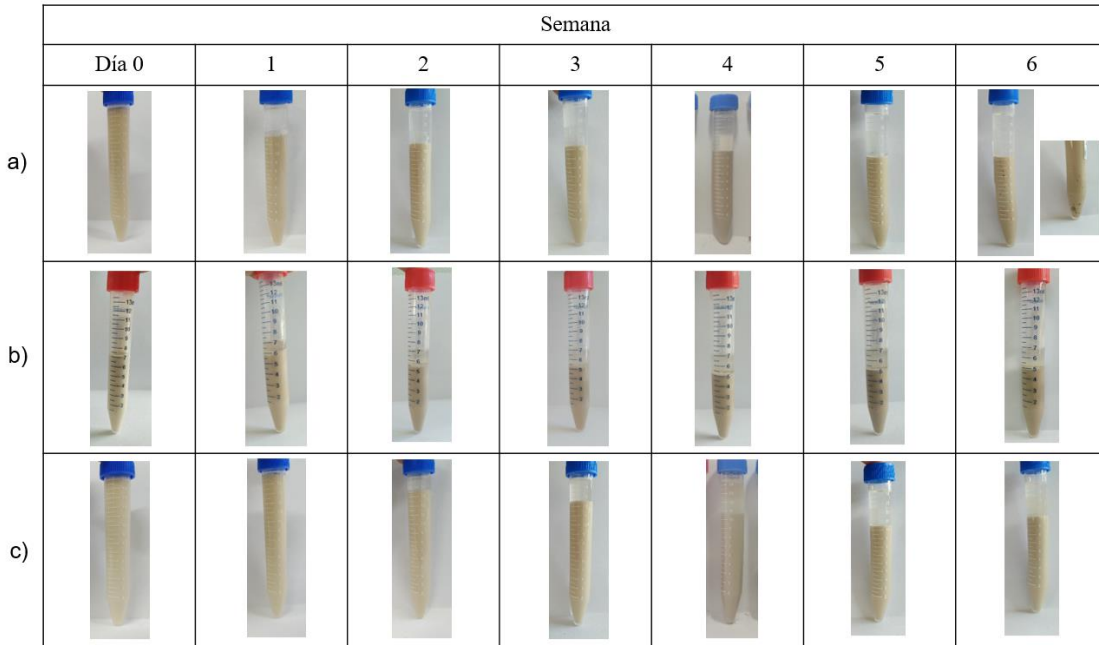
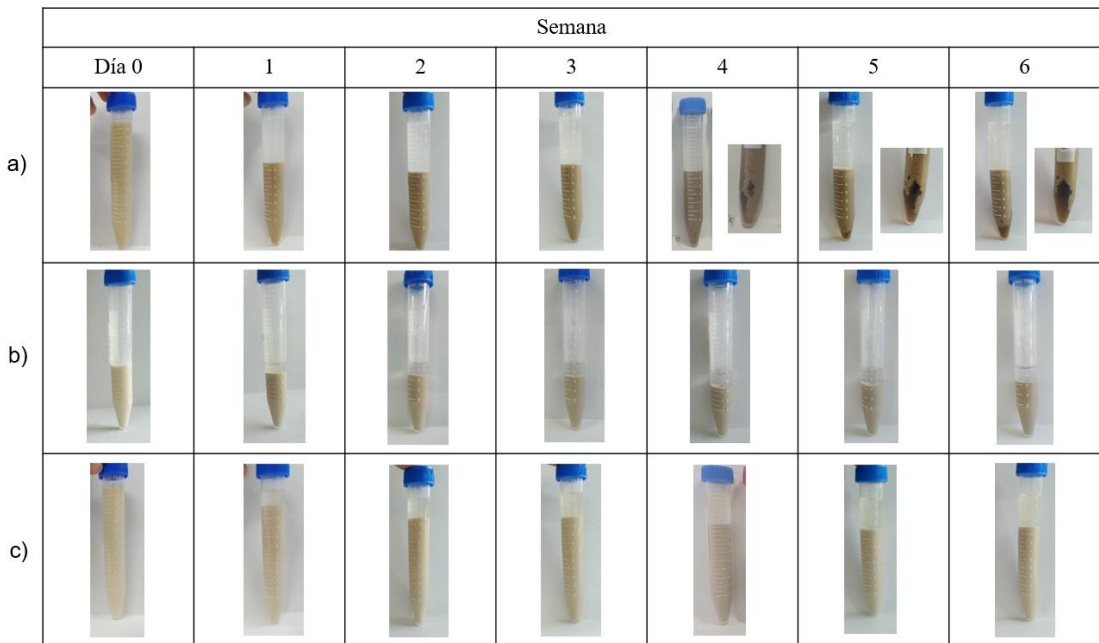


Figura B2

Seguimiento fotográfico a las emulsiones formuladas con Span 20 (a) $E_{S-2,5\%}$ (b) $E_{S-5\%}$ (c) $E_{S-7,5\%}$



Apéndice C. Curvas de viscosidad de las emulsiones a lo largo del tiempo.

Figura C1.

Viscosidad en función de la tasa de corte para la emulsión $E_{M-2,5\%}$.

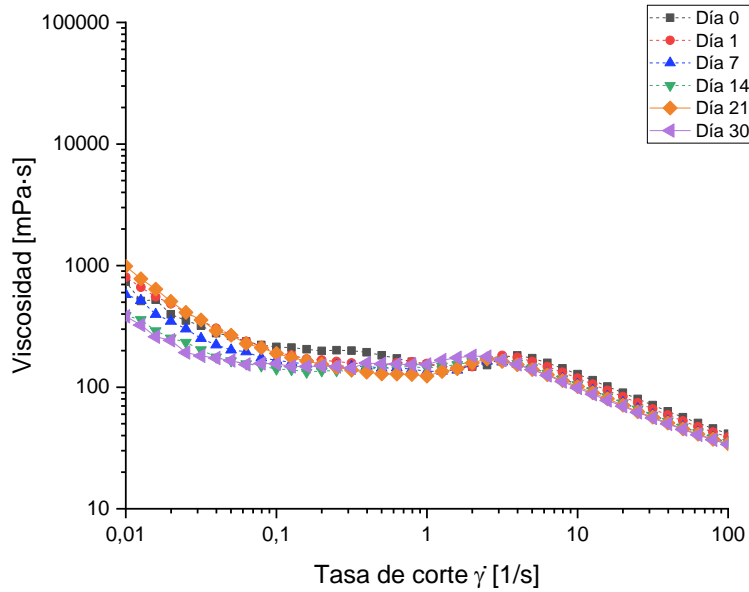


Figura C2.

Viscosidad en función de la tasa de corte para la emulsión $E_{M-5\%}$.

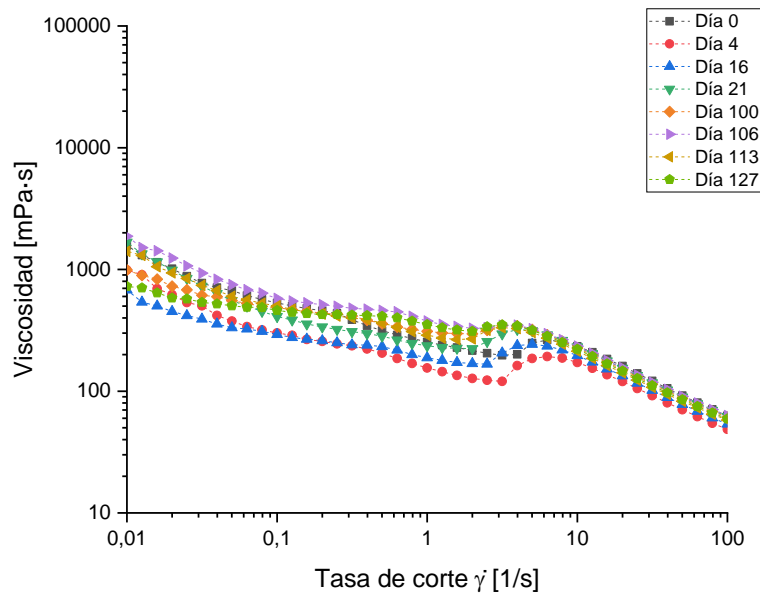


Figura C3.

Viscosidad en función de la tasa de corte para la emulsión $E_{M-7,5\%}$.

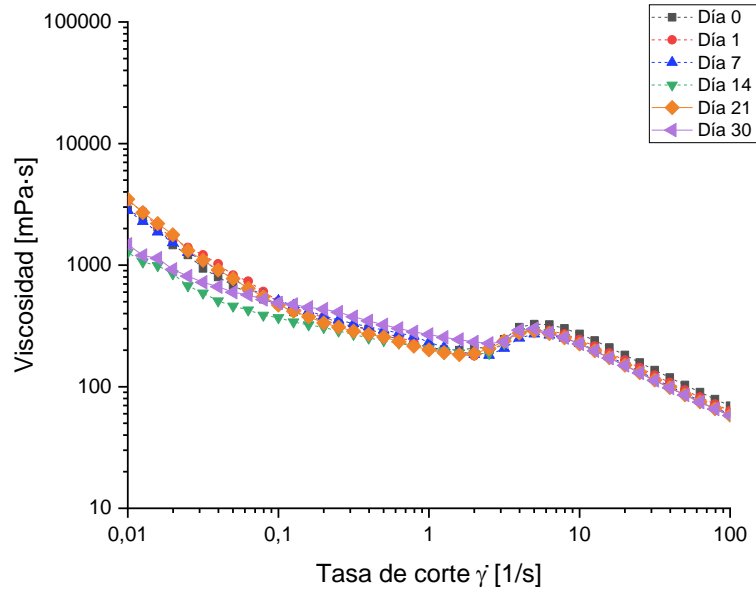


Figura C4.

Viscosidad en función de la tasa de corte para la emulsión $E_{S-2,5\%}$.

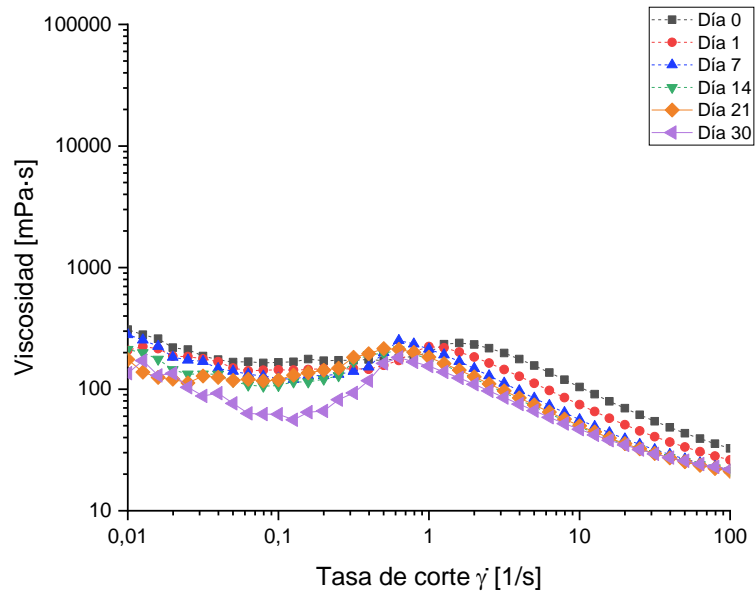


Figura C5.

Viscosidad en función de la tasa de corte para la emulsión $E_{S-5\%}$.

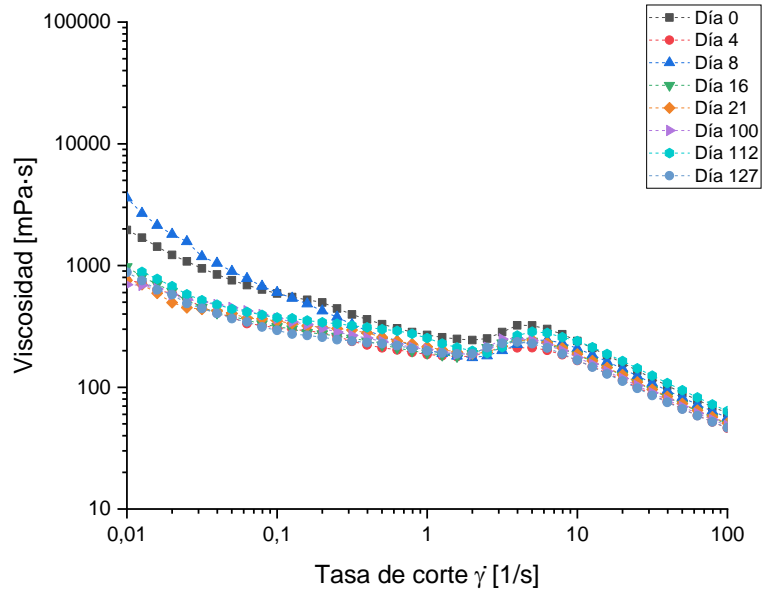


Figura C6.

Viscosidad en función de la tasa de corte para la emulsión $E_{S-7.5\%}$.

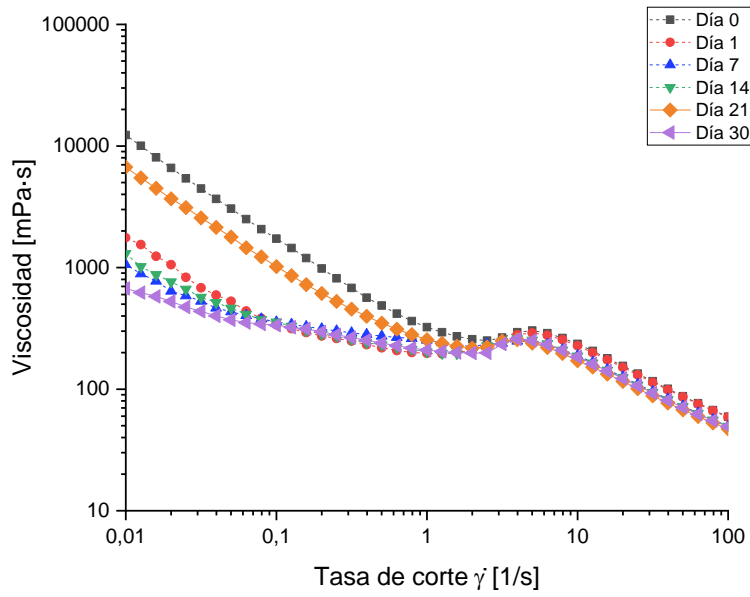


Figura C7.

Viscosidad en función de la tasa de corte para la emulsión $E_{M-5\%}$ en ausencia de GO.

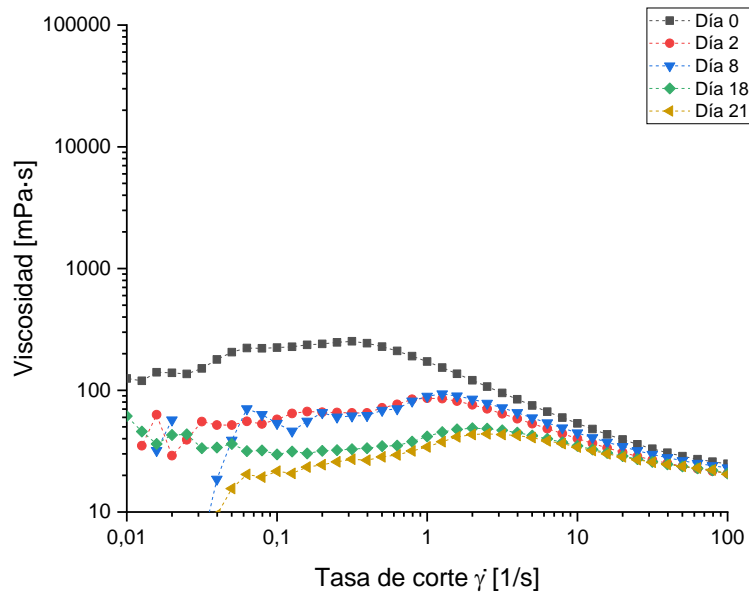
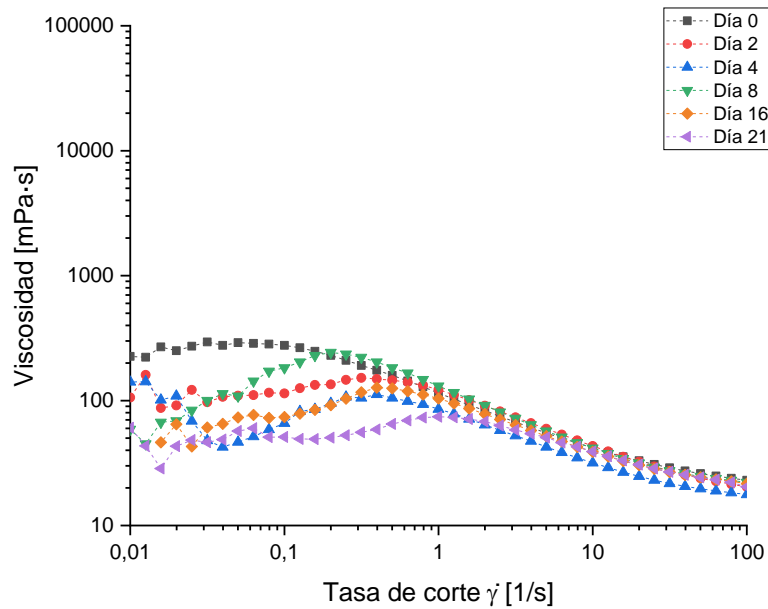


Figura C8.

Viscosidad en función de la tasa de corte para la emulsión $E_{S-5\%}$ en ausencia de GO.



Apéndice D. Barridos de amplitud de las emulsiones a lo largo del tiempo

Figura D1.

Barridos de amplitud a frecuencia angular constante para la emulsión $E_{M-2,5\%}$.

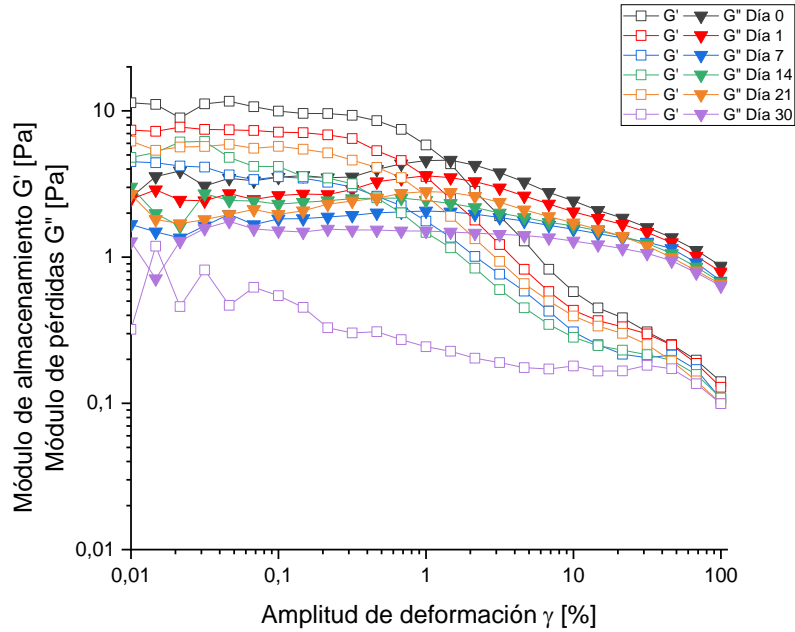


Figura D2.

Barridos de amplitud a frecuencia angular constante para la emulsión $E_{M-5\%}$.

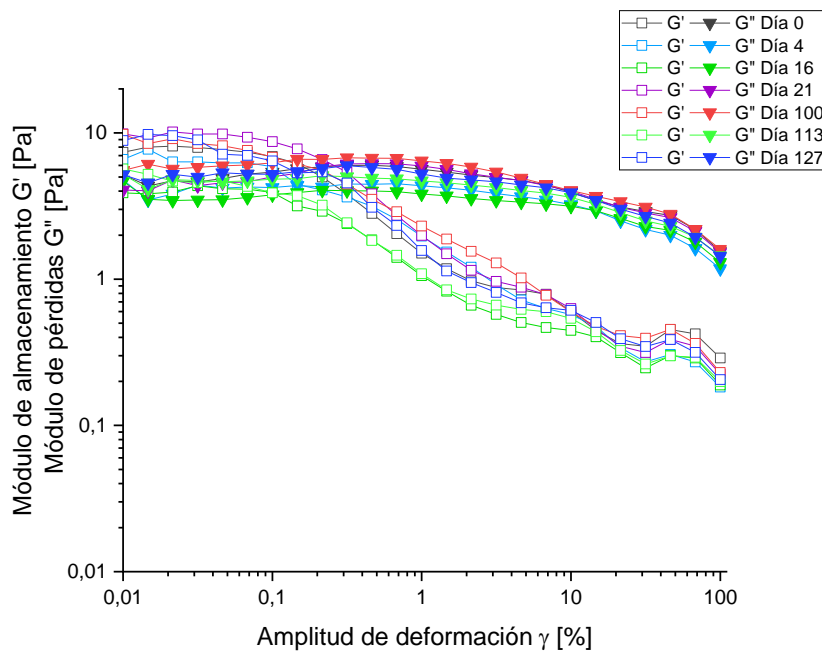


Figura D3.

Barridos de amplitud a frecuencia angular constante para la emulsión $E_{M-7,5\%}$.

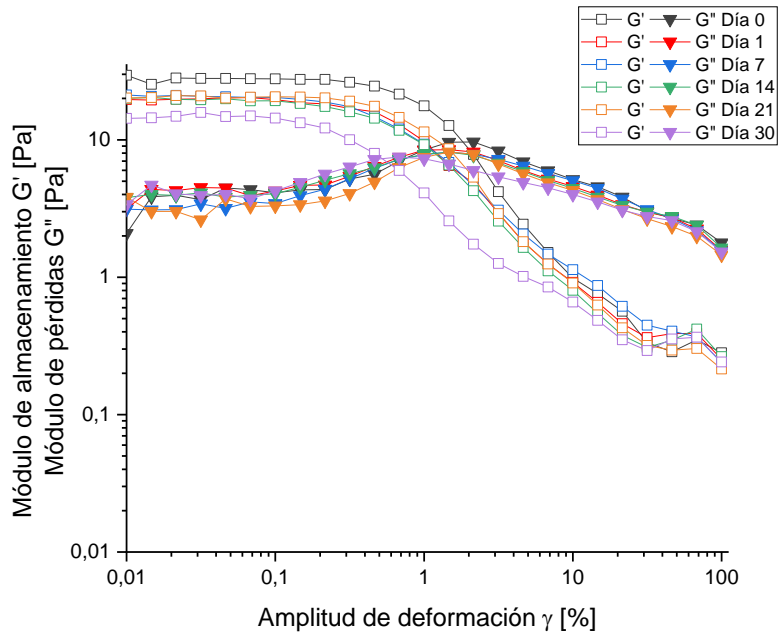


Figura D4.

Barridos de amplitud a frecuencia angular constante para la emulsión $E_{S-2,5\%}$.

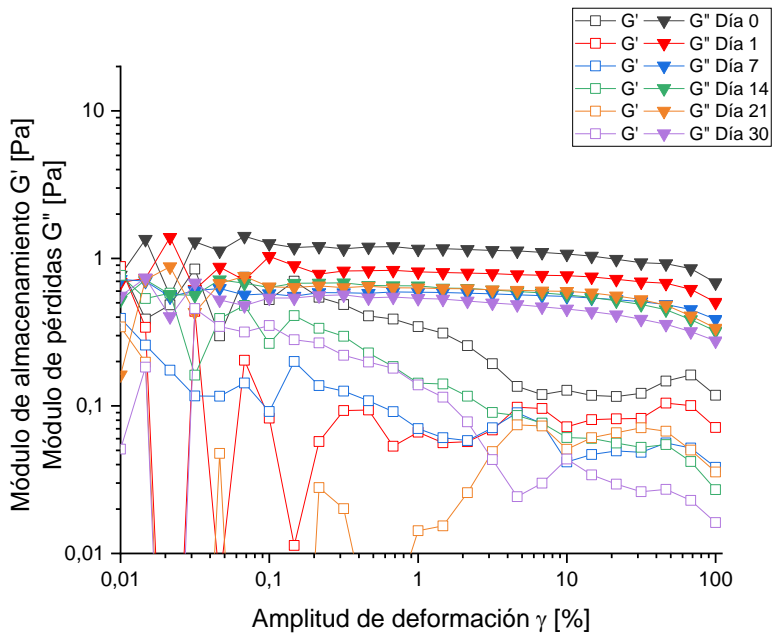


Figura D5.

Barridos de amplitud a frecuencia angular constante para la emulsión $E_{S-5\%}$.

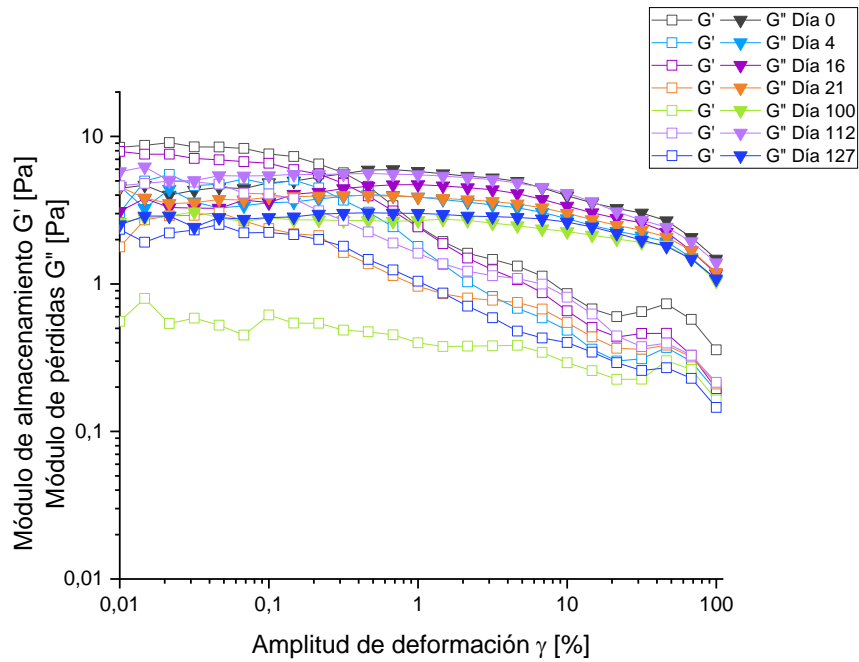


Figura D6.

Barridos de amplitud a frecuencia angular constante para la emulsión $E_{S-7,5\%}$.

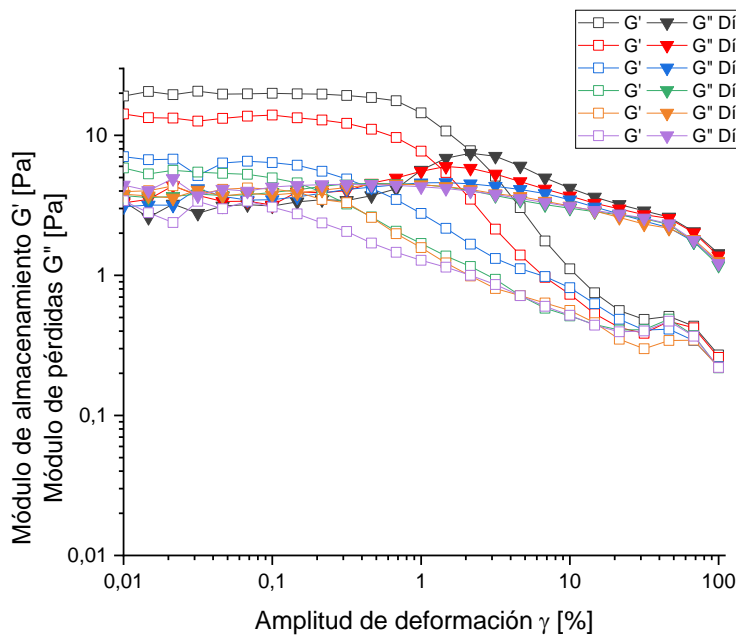


Figura D7.

Barridos de amplitud a frecuencia angular constante para la emulsión $E_{M-5\%}$ en ausencia de GO.

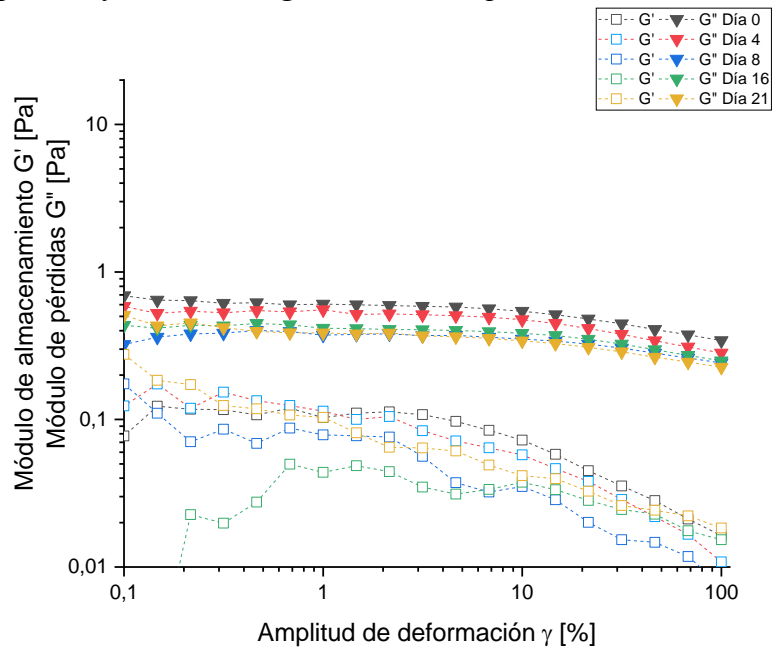
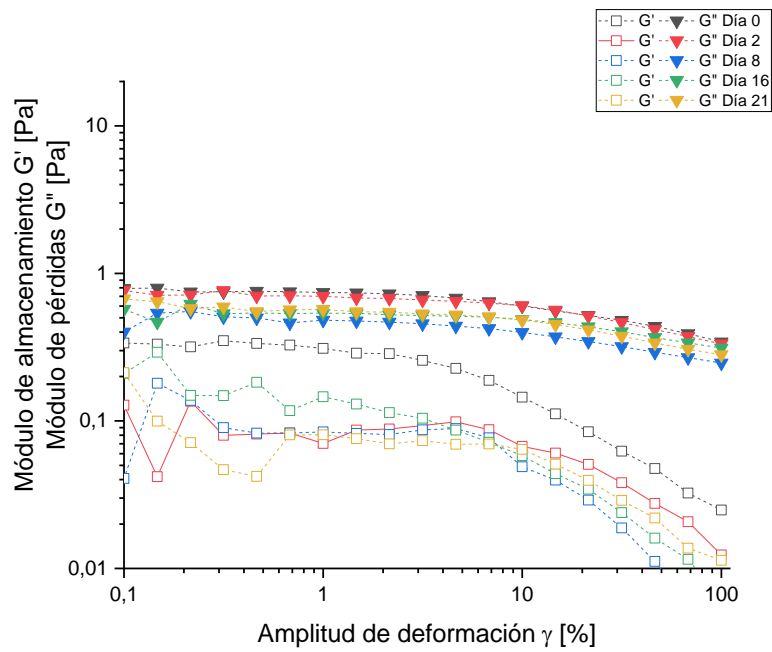


Figura D8.

Barridos de amplitud a frecuencia angular constante para la emulsión $E_{S-5\%}$ en ausencia de GO.



Apéndice E. Protocolo de operación de la celda electroreológica P-PTD200/E***Celda Electroreológica.***

La celda P-PTD200/E es uno de los accesorios electroreológicos para el reómetro MCR 302 de Anton Paar, diseñado para hacer posible la medición reológica de muestras en presencia de campos eléctricos provenientes de una fuente externa, haciendo posible ejercer un voltaje de hasta 12500 V.

Figura E1.

Reómetro MCR 302 (izquierda) con el accesorio de celda electroreológica P-PTD200/E (derecha).



Debido al funcionamiento del equipo, es necesario tener en cuenta las debidas precauciones durante su uso, ya que de acuerdo con las especificaciones de la prueba las superficies del reómetro pueden alcanzar altas temperaturas o altos voltajes. Por ende, como recomendación general se sugiere acatar los símbolos de seguridad presentes en el instrumento, mantener el ambiente ventilado y evitar el uso de materiales que contengan gases o líquidos altamente inflamables o

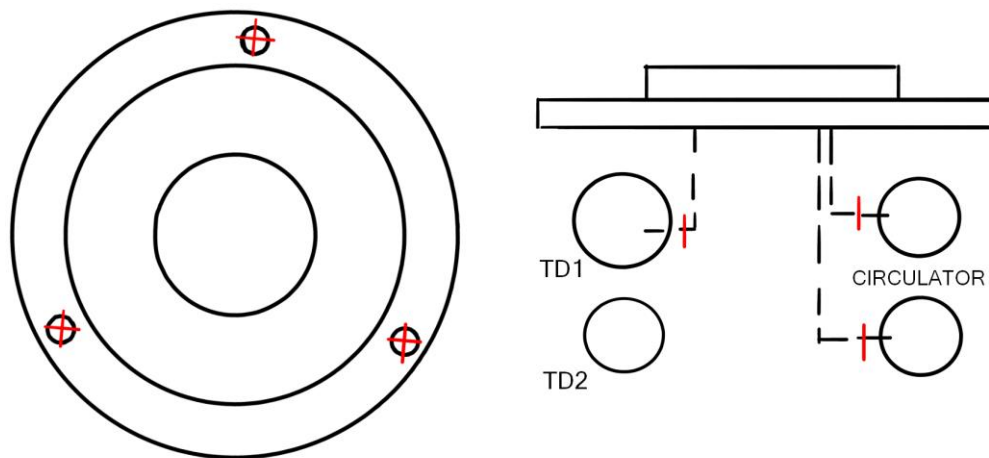
corrosivos (ej. acetileno). En caso de emergencia, se recomienda el apagado del equipo y el uso de extintores certificados.

Instalación del accesorio

Para instalar el accesorio de celda electroreológica se debe retirar primero la celda reológica en uso, ajustada al equipo por tres tornillos en su parte superior y conectada al flujo de refrigerante y energía al interior del equipo. Las conexiones de la celda electroreológica deben ubicarse de igual manera en los puertos previamente desconectados.

Figura E2.

Diagrama simplificado de las conexiones del plato inferior de la celda. Vista superior (izquierda) Vista lateral (derecha).

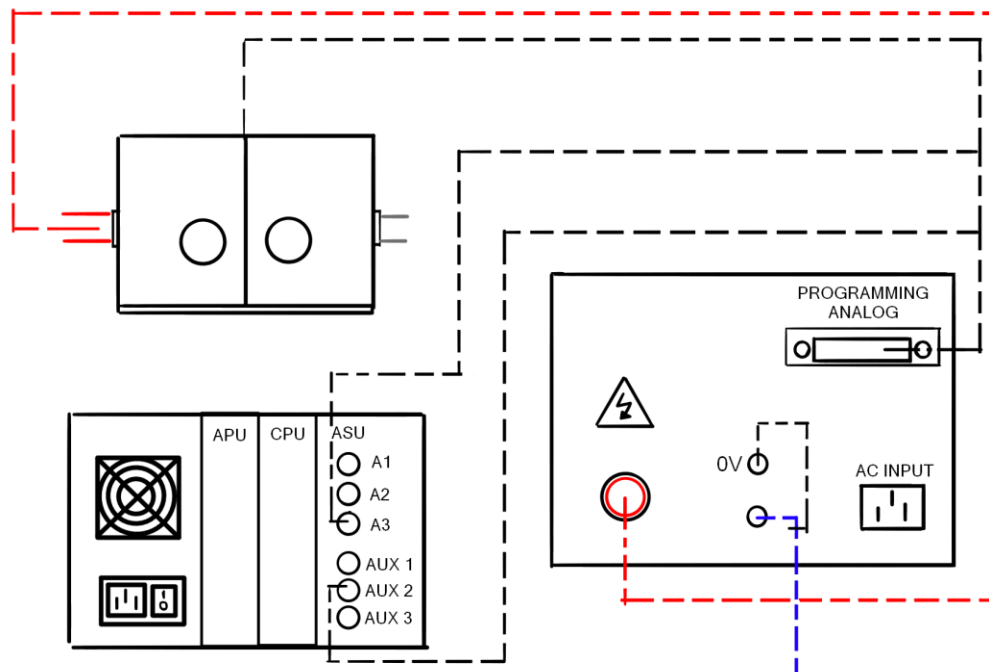


Una vez ajustado el plato inferior de la celda, se conectan de forma lateral el cable de alto voltaje (rojo) y el tubo de flujo de aire (gris), cada uno a una de las paredes laterales de la caja aislante de la celda. El cable de alto voltaje debe ir conectado a la fuente de poder (HCP 14-12500 MOD), a la cual se ajusta también la conexión al reómetro en el puerto PROGRAMMING ANALOG, como se ilustra en la **Figura E3**. Dicha conexión se divide en tres cables, de los cuales uno va conectado de forma fija a la parte superior de la celda electroreológica, mientras que los

otros dos (cables PS/2 y BNC) deben ser conectados manualmente al panel lateral izquierdo del instrumento, en la sección ASU. En este caso los puertos utilizados son A3 y AUX 2, sin embargo, esto puede cambiarse en la configuración del sistema. El cable representado en color azul es la conexión de polo a tierra de la fuente de poder; del puerto de 0V se conecta un cable de pinza al cable de polo a tierra.

Figura E3.

Diagrama simplificado de las conexiones de la celda electroreológica a la fuente de poder y al reómetro MCR 302.



Calibración del equipo

El proceso de inicialización se realiza del mismo modo que con otros tipos de celdas: tras encender y abrir las válvulas correspondientes, se da clic a “Inicializar” en la ventana de comando, dejando calentar el motor del equipo por 1 hora, tiempo tras el cual se procede a colocar la geometría correspondiente, de platos paralelos en este caso. Una vez el equipo reconoce la

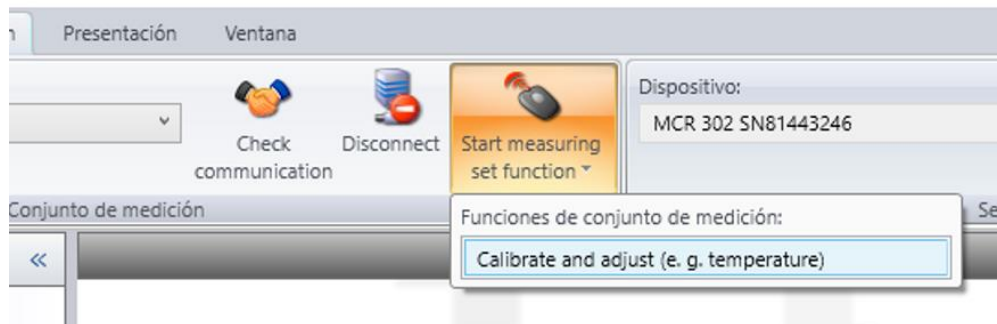
geometría, se da clic a “Set zero gap” y el sistema está listo para realizar pruebas. Sin embargo, se debe realizar también la calibración de voltaje en el equipo.

Para calibrar el voltaje se debe colocar una muestra de un material aislante (ej. Aceite de silicona) que pueda soportar altos voltajes. Este factor influye en el límite de voltaje al que se puede calibrar el equipo, el cual dependerá de la sustancia utilizada. Una vez cargada la muestra en el plato se cierra la caja aislante de la celda y se realizan los siguientes pasos en el software:

1. En la sección “Conjunto de medición” abrir “Iniciar función de medición/Calibración y ajuste”.

Figura E4.

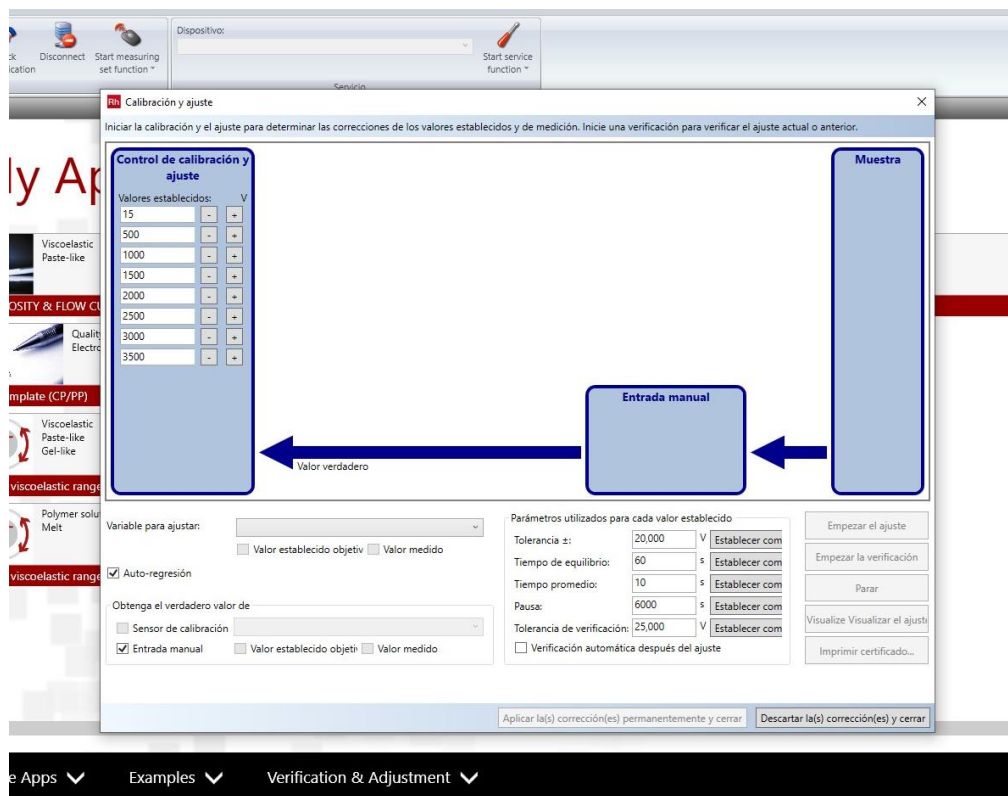
Sección “Iniciar función de medición” en el software Rheocompass.



2. Escoger “Ajuste de variable” > “Voltaje”.
3. Se abrirá una ventana con una columna de celdas donde se deberán colocar distintos valores de voltaje para realizar la calibración.

Figura E5.

Pantalla de calibración de voltaje en el software Rheocompass.



4. Dar clic en “comenzar el ajuste” y registrar manualmente los valores reportados por la fuente de poder en la casilla en blanco que aparecerá cerca a la parte inferior derecha de la ventana.
5. Una vez terminado el paso anterior, dar clic en “verificación automática”.
6. Aplicar las correcciones de manera permanente y cerrar la ventana.

En este proceso se aplicará un ajuste al voltaje de la fuente de poder al llegar al réómetro, si hay un desfase entre los valores asignados y los registrados.

Ajuste de fricción

Al realizar mediciones con la celda electroreológica se debe tener en cuenta que el plato presenta un punto de contacto con el alambre conductor de electricidad conectado a uno de los laterales de la celda. Este contacto genera una fuerza de fricción por la cual se sugiere hacer un ajuste a los datos medidos durante una prueba.

Al configurar una prueba nueva aparecerán dos secciones, una llamada “Optional Air Test” y otra “Sample Test”. Ambas secciones deben tener los mismos parámetros de prueba (ej. velocidad de cizallamiento, voltaje, número de puntos, etc), de lo contrario la corrección de fricción no será efectiva. “Sample Test” corresponde a la sección de la prueba con muestra, mientras que “Optional Air Test” corresponde a una prueba sin muestra con la cual el equipo y el software calculan la fricción ejercida por el contacto del alambre y realizan la corrección correspondiente.

Para aplicar la corrección a los datos, en primer lugar, debe realizarse el “Optional Air Test”, seguido se debe ir a la sección de “Sample Test”, en la casilla “Análisis SAMPLE [-Wire]”. En la parte inferior de la pantalla se abre la ventana de “Detalles” y se selecciona la pestaña “Input data” y se seleccionan las opciones de acuerdo con la **Figura E6**, asignando en la segunda fila, en la primera columna el test de aire realizado, y en la segunda se selecciona la opción “AIR [+Wire]”. Tras esta configuración se realiza la prueba con muestra de forma normal y al final el programa presentará los resultados sin ninguna modificación, al igual que los datos corregidos.

Figura E6.

The screenshot displays the 'Sample Test' configuration window. On the left, a vertical flowchart shows the test sequence: 'Iniciar' (Start), 'Medición SAMPLE [+Wire]' (Measurement), 'Análisis SAMPLE [-Wire]' (Analysis), 'Análisis ERF' (Analysis), and 'Finalizar' (Finish). The 'Análisis SAMPLE [-Wire]' step is highlighted with a red box. The main area shows a flow diagram for 'Analysis steps' starting from 'Input data' (containing '<Next test>, <...>') and leading to 'Result data' (containing '[FIRSTINPUTFIRSTST...]'). A yellow box highlights 'Step 1' with 'Method: Basic operations'. Below the diagram, a table titled 'Data which the basic operation should be applied on' is shown, with two rows:

Prueba	Resultado
<Next test>	<Last measuring result>
AIR [+Wire] 20 sec	AIR [+Wire]

At the bottom, a tabbed interface shows 'Input Data' selected, with other tabs for 'Nombre, Información', 'Remarks', 'Parameters', and 'Result Data'. The 'Input Data' tab is also highlighted with a red box.