



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“EVOLUCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE EMULSIONES A ALTAS FRACCIONES DE LA FASE DISPERSA BAJO CONDICIONES DE FLUJO CORTANTE CONFINADO”

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**PRESENTA:**

QA. ELIZABETH TENORIO GARCÍA

**TUTOR PRINCIPAL**

DR FRANCISCO MANUEL SÁNCHEZ ARÉVALO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR**

DR. ENRIQUE GEFFROY AGUILAR  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

DR. MARCO ANTONIO REYES HUESCA  
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE, 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Jurado Asignado:**

Presidente:	Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa
Primer vocal	Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo
Segundo vocal	Dr. Luis Medina Torres
Tercer vocal	Dr. Panayiotis Panayotaros
Secretario	Dr. Jorge Enrique Guzmán Vázquez

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

### **TUTOR DE TESIS**

Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo

---

**Firma**



# Dedicatoria

Donde quiera que te encuentres quiero dedicarte un éxito más. Asimismo, agradezco por enseñarme a luchar por mis sueños y nunca rendirme. Aunque ya no estás aquí conmigo, debes saber que tu esfuerzo no será en vano. Por siempre en mi corazón.

**“Los recuerdos son el único tesoro que  
el ser humano tiene la certeza de  
poseer para siempre”**

Gary Jennings (1928-1999).

## Agradecimientos personales

A mi Mamá, Papá y hermana, María Luisa García Zarabozo, Marte Tenorio Camacho y Carolina Tenorio García; dedico la culminación con éxito de una más de mis metas que sin su incansable apoyo y consejos no habría sido posible.

A mi familia María Luisa Zarabozo Golfier, Leticia García Zarabozo, Rosa Elena García Zarabozo y Susana Tenorio Rodríguez, agradezco su infalible apoyo durante todos estos años.

A Mauro Velasco Castro por estar conmigo durante toda esta época. Tu apoyo y consejos siempre tan acertados, ayudaron a terminar con éxito un proyecto más.

A mis amigos de generación Mauro Velasco Castro, Javier Su Gallegos, Alberto Mendoza Meléndez, David Hinojosa Romero, Linda Giovana Tajonar Barajas, y aquellos que fui conociendo durante la maestría; José Amauri Serrano Lázaro, Luis García, José Guadalupe Torres González, Alejandro García Pérez, agradezco su ayuda y valiosos consejos durante esta etapa.

A mis compañeros del grupo de trabajo, y ahora amigos: Laylet Rojas Terrazas, Eduardo Leiva Matheus, Roberto Ramírez Flores, Alfredo San Juan San Juan, Zaira Linette Torres Cortés, agradezco por todos los momentos inolvidables y por el apoyo recibido durante toda esta etapa.

A mis amigos y compañeros de viaje Lorena Cruz Martínez, Mariana Isabel Froget Mejía, Eduardo López Trujillo, Arturo Méndez Ramiro y Oscar Iván Navarro Guzmán, agradezco todo el apoyo y comprensión que, a pesar de no poder estar en todas las salidas durante este tiempo; nunca dejaron de intentarlo.

A mis amigos de toda la vida Elizabeth Ramos Hernández, Moisés Sabino Morales, Mayra Sarahi Juárez Correa, Rosa Jiménez López, Fabiola Guzmán Pérez, Yessarela Alonso Guevara, Bety Cabrera agradezco su apoyo en cada uno de mis proyectos, gracias por estar en cada momento importante.



## **Agradecimientos académicos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial al Instituto de Investigaciones en Materiales por la excelente formación académica recibida durante la maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la Beca Nacional otorgada para la realización de mis estudios de Maestría en el Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Al PAPIIT por el apoyo otorgado en el proyecto IG100714.

Al Dr. Enrique Geffroy Aguilar por proporcionarme la oportunidad de trabajar con usted y por todo el apoyo recibido para la culminación de mi proyecto de tesis, que con su experiencia y 714

Al Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo y al Dr. Marco Reyes Huesca por su amistad y contribuciones recibidas para la realización de esta tesis.

Al Dr. Baltasar Mena Iniesta por su apoyo en la culminación del proyecto de tesis.

Al Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez por su apoyo técnico en el Instituto de Investigaciones de Materiales.

A los sinodales de mi jurado por la gentileza de dedicarle tiempo en la lectura y correcciones de esta tesis.





# Resumen

En el presente proyecto de investigación, se estudió la evolución de la microestructura de una emulsión de aceite en agua (O/W), con una fracción volumen de 0.7, sometida a un flujo cortante en un sistema confinado. Debido a la complejidad del sistema a analizar, fue preciso su desarrollo en dos etapas principales. La primera etapa consistió en obtener una emulsión modelo O/W estable. En la segunda etapa se estudió la evolución de la microestructura en condiciones de flujo cortante confinado.

La obtención de la emulsión es una etapa esencial en este proyecto de investigación, debido a la resolución del sistema óptico y al área de observación limitada con la cual se trabajó. Las emulsiones con una fracción volumen alta están conformadas por una gran cantidad de gotas dispersas; por lo tanto, es complicado observarlas en el microscopio. De tal forma que, el diámetro de las gotas se vuelve importante. Para controlar este factor, se realizó un diseño experimental en el cual se modifican las condiciones de homogenización: velocidad angular y la duración de dicho proceso. Con la premisa de que estos factores modifican la distribución de la población de gotas, y para ello se utilizaron tres velocidades 3000, 1500 y 800 rpm, cada una con dos diferentes tiempos de proceso 3 y 5 minutos. Además, fue preciso considerar que el diámetro de las gotas no excediera la separación entre las dos placas ya que, estas generan otro tipo de fenómeno debido al confinamiento. Conjuntamente a esto, la estabilidad de la emulsión es un parámetro importante en la selección del proceso de elaboración de las emulsiones. Debido al aumento considerable del diámetro de las gotas y posterior separación de fases. La determinación de la estabilidad se realizó en tubos de vidrio con diámetro de 3.09mm y una longitud 380mm, donde se observó la separación de las fases durante el almacenamiento de la emulsión a 303.15 K durante un periodo de cinco meses. Finalmente se realizó la determinación de la viscosidad para la fase continua, la fase dispersa y la emulsión O/W con una fracción de 0.7. Para ello se utilizó el reómetro Ares de deformación controlada, utilizando la geometría de Couette con una rapidez de corte en el intervalo de 0.1 a  $30s^{-1}$ .

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se procedió con la segunda etapa del proyecto. Esta etapa, se llevó a cabo utilizando el equipo “The Cambridge Shearing System” (CSS450). Este equipo genera un flujo cortante en una geometría de placas circulares paralelas con una separación determinada y con temperatura controlada. El cual está adaptado a un microscopio óptico (Nikon SMZ-U) y una cámara CCD (PixeLink). La ventana de observación es de 3 mm de diámetro, El estudio de la microestructura se realizó para tres rapidezces de corte ( $\dot{\gamma}$ )  $3.75$ ,  $7.5$  y  $15s^{-1}$  con un gap de  $50\ \mu\text{m}$ , a una temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$ . Para poder observar el efecto de la  $\dot{\gamma}$  en la evolución de la microestructura se analizó con deformaciones totales de igual magnitud, obteniéndose para ello diferentes tiempos de análisis  $3.5$ ,  $7$  y  $15$  horas, respectivamente. Finalmente, se realizó el procesamiento digital de las imágenes. Este considera la selección de las imágenes y la determinación de los diámetros de las gotas a través de códigos específicamente diseñados para dichas tareas, para ello se utilizó Wolfram Mathematica® y MatLab®. Mientras que, el análisis estadístico se realizó con Statgraphics®, utilizando la distribución log-normal de tres parámetros.

Con la metodología propuesta, se pudo evaluar el cambio de la microestructura de la emulsión cuando es sometida a un flujo cortante confinado. Observándose un aumento en el diámetro de las gotas de la población inicial, así como una disminución de la homogeneidad en la emulsión en función del tiempo. Además, se encontró que al modificar el valor de  $\dot{\gamma}$ , la evolución es completamente diferente. Contrario a lo que se esperaba, se observó una mayor deformación en la  $\dot{\gamma}$  más baja ( $3.75s^{-1}$ ); lo cual se cree que esté relacionado con el tiempo de expulsión de la fase continua (“film drainage”) en los procesos de coalescencia. Para las diferentes rapidezces de corte la expulsión de la fase determina el tiempo que tardan en coalescer las gotas y por tanto que tan rápida es la evolución de la microestructura. Por consiguiente, con una magnitud menor de  $\dot{\gamma}$  se podría tener el tiempo suficiente para que el fluido entre gotas sea expulsado complemente y se presente el fenómeno de coalescencia. Sin embargo, podrían existir muchos otros efectos que, debido a la complejidad del sistema y a la poca visibilidad obtenida, son difíciles de determinar, por lo que el estudio de estos sistemas sigue siendo un campo abierto a la investigación.

# Índice General

<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 .....</b>	<b>7</b>
<b>1. Diseño experimental: Emulsiones a altas fracciones .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Elaboración de la emulsión modelo.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.1. Preparación de la fase continua.....</b>	<b>8</b>
<b>1.1.2. Preparación de la fase dispersa .....</b>	<b>9</b>
<b>1.1.3. Determinación de la densidad de las fases .....</b>	<b>10</b>
<b>1.1.4. Elaboración de la emulsión modelo.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1.5. Determinación del tipo de emulsión .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1.6. Determinación de la viscosidad .....</b>	<b>14</b>
<b>1.2. Historia dinámica de la evolución de la microestructura de la emulsión concentrada O/W.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2.1. Descripción del equipo Cambridge Shearing System (CSS450) .....</b>	<b>16</b>
<b>1.2.1.1. Sistema mecánico.....</b>	<b>16</b>
<b>1.2.1.2. Sistema óptico.....</b>	<b>17</b>
<b>1.2.2. Análisis de la microestructura de la emulsión en un flujo cortante.</b>	<b>18</b>
<b>1.2.2.1. Condiciones mecánicas del experimento .....</b>	<b>18</b>
<b>1.2.2.2. Condiciones ópticas .....</b>	<b>20</b>
<b>1.3. Procesamiento digital de imágenes.....</b>	<b>20</b>

1.3.1. Selección de imágenes digitales.....	20
1.3.2. Determinación del diámetro de las gotas en las imágenes .....	21
<b>Capítulo 2 .....</b>	<b>27</b>
<b>2. Emulsión Modelo .....</b>	<b>27</b>
2.1. Elaboración de la emulsión y su estabilidad.....	28
2.2. Viscosidad en flujo cortante.....	32
<b>3. Evolución de la microestructura en condiciones de flujo .....</b>	<b>35</b>
3.1. Evolución de la microestructura de la emulsión .....	36
3.2. Ordenamiento de la microestructura .....	48
3.3. Efecto de la rapidez de corte en la microestructura .....	51
<b>4. Conclusiones .....</b>	<b>61</b>
4.1. Trabajo a futuro .....	64
<b>5. Referencias .....</b>	<b>65</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1-1.</b> Agitador tipo rotor diente de sierra.....	12
<b>Figura 1-2.</b> Coloración obtenida al adicionar rodamina a los dos tipos de emulsión $\phi$ 0.7, O/W (izquierda) y W/O (derecha). .....	13
<b>Figura 1-3</b> Esquema del sistema utilizado para generar la atmosfera saturada .....	15
<b>Figura 1-4.</b> Esquema del equipo CSS450 utilizado para determinar la evolución dinámica de la microestructura de la emulsión bajo flujo.....	16
<b>Figura 1-5.</b> (a) Esquema del equipo CSS450 de vista superior. (b) Esquema del sistema dinámico.....	17
<b>Figura 1-6.</b> Imagen de la rejilla de calibración, mostrando la escala en micras (Edmund Optics), Imagen de calibración para un aumento de 4X. ....	18
<b>Figura 1-7.</b> Curva de tiempo adimensional que relaciona el $\gamma$ con el tiempo de observación. El tiempo adimensional total es igual a $\gamma t$ . Por lo tanto, el máximo $tadm = 189,000$ .....	19
<b>Figura 1-8.</b> Estructura de la emulsión O/W para los tiempos: (a) tiempo cero, (b) utilizando el algoritmo de MATLAB para el tiempo cero, (c) tiempo adimensional de 180,000 y (d) utilizando el algoritmo de MATLAB para dicho tiempo. Todas las imágenes utilizadas para las pruebas de la evolución de la microestructura son de 1669 $\mu\text{m}$ por 1251.8 $\mu\text{m}$ . ....	23
<b>Figura 1-9.</b> Representación de la Ley de Snell para: (a) una gota menor a 50 micras y (b) para una gota mayor a las 50 micras; donde $w$ es el grosor de la gota y $\Delta z$ es la separación entre la placa y la gota. Finalmente en (c) se representa el perfil del flujo generado en la gota mayor a 50 micras. ....	26
<b>Figura 2-1.</b> Emulsiones obtenidas a diferentes condiciones: (a) 3000 rpm, (b) 1500 rpm y (c) 800 rpm durante 3 minutos. Además, se muestran aquellas que fueron realizadas con: (d) 3,000 rpm, (e) 1,500 rpm y (f) 800 rpm durante 5 minutos. Se utilizó un gap de 50 micras. Las fotografías se tomaron con un aumento 7X.....	29

**Figura 2-2.** Evolución de la morfología de la emulsión almacenada a 303.15 K, durante 5 meses. Debido a la poca visibilidad de la emulsión al utilizar un aumento de 7X, se decidió realizar la captura de imágenes en los experimentos posteriores con un aumento de 4X. .... 30

Figura 2-3: Estabilidad de la emulsión en tubos: (a) para el tiempo Inicial, (b) 5 meses y (c) aumento de la separación de la fase durante los 5 meses de almacenamiento a 303.15 K..... 31

**Figura 2-4.**Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5s^{-1}$  para el tiempo adimensional inicial (cero).  $x = 13.4$  micras corresponde con el valor más probable de la distribución:  $w = 4.7$  micras es el ancho de la distribución; misma nomenclatura para las siguientes distribuciones..... 32

**Figura 2-5.** Viscosidad de la emulsión, fase continua y fase dispersa. La medida se llevó a cabo con la geometría de Couette, a 303.15 K para un intervalo de  $\gamma$  de 0.1 a 30  $s^{-1}$ . 33

**Figura 2-6.** Movimiento de las gotas en un flujo cortante dependiendo para una emulsión: (a) unimodal y (b) bimodal. Tomado de Foudazi, R. (2012)..... 34

**Figura 3-1.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5s^{-1}$  para el tiempo adimensional de flujo cero.  $x = 13.4$  micras corresponde con el valor más probable de la distribución:  $w = 4.7$  micras es el ancho de la distribución; misma nomenclatura para las siguientes distribuciones..... 37

**Figura 3-2.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5s^{-1}$  para el tiempo adimensional de flujo 36,000..... 38

**Figura 3-3.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5s^{-1}$  para el tiempo adimensional de flujo 81,000..... 39

**Figura 3-4.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5s^{-1}$  para el tiempo adimensional de flujo 117,000..... 39

**Figura 3-5.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5s^{-1}$  para el tiempo adimensional de flujo 153,000..... 40

<b>Figura 3-6.</b> Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de $7.5s - 1$ para el tiempo adimensional de flujo 189,000.....	41
<b>Figura 3-7.</b> Evolución de la media y ancho de la distribución del diámetro de las gotas, en función del tiempo para una rapidez de corte de $7.5 s - 1$ .....	43
<b>Figura 3-8 :</b> Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de $7.5s - 1$ para un tiempo adimensional de flujo de 72,000.....	44
<b>Figura 3-9.</b> Evolución del diámetro de las gotas por marca de clase: 10 a 19 micras en función del tiempo para una rapidez de corte de $7.5s - 1$ . Se reportan el valor del mínimo diámetro considerado en la marca de clase, donde el número de clases corresponde a 25 para un rango de $0\mu m$ a $50\mu m$ ; misma nomenclatura para las siguientes distribuciones.....	45
<b>Figura 3-10.</b> Evolución de las gotas por marca de clase: 21 a 31 micras en función del tiempo para una rapidez de corte de $7.5s - 1$ . .....	46
<b>Figura 3-11.</b> Evolución de las gotas por marca de clase: 33 a 41 micras en función del tiempo para una rapidez de corte de $7.5s - 1$ . Se reportan la media de la marca de clase. ....	46
<b>Figura 3-12.</b> Evolución de las gotas por marca de clase: 43 a 51 micras en función del tiempo para una rapidez de corte de $7.5s - 1$ . Se reportan la media de la marca de clase. ....	47
<b>Figura 3-13.</b> Ordenamiento de la microestructura de una emulsión con una fracción volumen de 0.7, la cual fue expuesta a una rapidez de corte de $7.5s - 1$ . Dónde: a) corresponde a tiempo cero, b) 6, c) 37 d) 66, e) 119 y f) 221 minutos de análisis. ....	48
<b>Figura 3-14.</b> Efecto del confinamiento en la microestructura de la emulsión en un flujo cortante de 7.5 con un gap de 50 micras. a) Para gotas mayores a 50 micras. Mientras que en b) la mayoría de las gotas son menores al gap .....	50
<b>Figura 3-15.</b> Efecto de la rapidez de corte en la microestructura de la emulsión O/W en función del tiempo adimensional de flujo. ....	51



**Figura 3-16.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $3.75s - 1$  para un tiempo adimensional de flujo de 45000..... 54

**Figura 3-17.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $3.75s - 1$  para un tiempo adimensional de flujo de 54,000..... 55

**Figura 3-18.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $7.5s - 1$  para un tiempo adimensional de flujo de 99,000..... 56

**Figura 3-19.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $7.5s - 1$  para un tiempo adimensional de flujo de 108,000..... 57

**Figura 3-20.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $7.5s - 1$  para un tiempo adimensional de flujo de 162,000 ..... 59

**Figura 3-21.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $15s - 1$  para un tiempo adimensional de flujo de 171,000..... 59

# Introducción

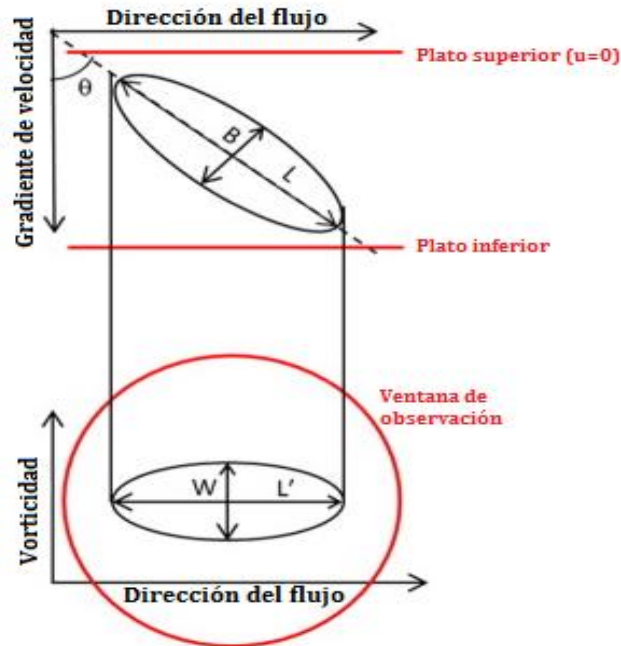
Las emulsiones son mezclas entre dos fluidos no miscibles de gran prevalencia en las sociedades modernas; aparecen desde alimentos y cosméticos, hasta aplicaciones industriales. No obstante, un gran número de estos sistemas son poco entendidos, limitando su campo de aplicaciones, especialmente en condiciones dinámicas, en los que como resultado de un proceso dado, las propiedades físico-químicas se modifican sustancialmente. Estas modificaciones ocurren por los cambios dinámicos en la microestructura de la mezcla que simultáneamente alteran las propiedades reológicas de manera muy compleja.

El entendimiento de los procesos dinámicos que ocurren en la microestructura de una emulsión es complicado y, más aún, si ésta tiene una fracción volumen alta<sup>1</sup> ya que existen muchos fenómenos involucrados. Por lo que, a continuación, se tratará de explicar de manera general algunos aspectos importantes para sistemas más simples. En estado estacionario una dispersión de gotas inmiscibles en un segundo líquido estarán en forma de esferas. Sin embargo, cuando se aplica un flujo a dicho sistema, la tensión superficial de la gota tratará de mantener su esfericidad, mientras que el esfuerzo cortante tratará de deformarla. Dicha gota continuará deformándose hasta que la tensión superficial no pueda contrarrestar los esfuerzos cortantes inducidos por la deformación, de tal forma que la gota se rompe [1]. La deformación de las gotas generalmente se describe por tres parámetros  $L$ ,  $B$ ,  $W$ , asumiendo una forma elipsoidal. En la Figura i se muestra a que corresponde cada uno de estos parámetros en la gota.

---

<sup>1</sup> Relación entre el volumen de la fase dispersa (gotas) y el volumen total de la emulsión. Se considera una emulsión con una fracción volumen alta a partir de 0.7 [20].

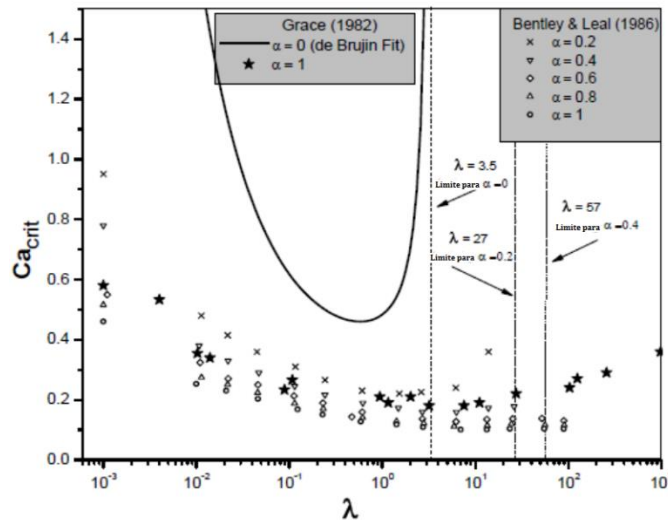
Así mismo, debido al gradiente de velocidades generado en el flujo cortante, la gota presenta una orientación diferente de  $90^\circ$  entre el eje  $L$  de la gota y la dirección del flujo (Figura i).



**Figura i.** Esquema de los parámetros de deformación y el ángulo de orientación ( $\theta$ ) de una gota en un flujo cortante. Tomada de Roman C. y García M. [2].

La magnitud de la deformación de la gota es comúnmente cuantificada por el parámetro de deformación  $D = L - B/L + B$  [3]. Estos efectos están gobernados por dos números adimensionales en el caso de fluidos Newtonianos:  $\lambda$  y  $Ca$ . Donde  $\lambda$  representa el cociente de la viscosidad de la fase dispersa entre la viscosidad de la fase continua ( $\lambda = \eta_d/\eta_c$ ). En tanto que  $Ca$  representa el número capilar, definiéndose como la relación entre los esfuerzos de deformación y los esfuerzos interfaciales ( $Ca = r\eta_c\dot{\gamma}/\sigma$  donde,  $r$  es el diámetro de la gota,  $\dot{\gamma}$  es la rapidez de corte y  $\sigma$  es la tensión superficial) [3]. En la Figura ii se muestran los valores críticos para diferentes tipos de flujo y razones de viscosidad; en dicha Figura se observa que la zona marcada por la línea continua es donde ocurre el rompimiento de las gotas. El rompimiento de las gotas ocurre para valores de  $\lambda < 3.5$  y  $Ca_{crit} > 0.5$ , después de este valor dicho fenómeno no ocurre. No obstante, en muchos estudios se ha reportado que el confinamiento afecta la microestructura de las gotas [4], [5], [6] [3] [7], [8], encontrándose un aumento de la

deformación para valores de  $\lambda > 1$  [8], así como el ordenamiento de las gotas en diversas estructuras como son: cadenas, rosarios, bandas y cintas.



**Figura ii.** Valores de capilar crítico para diferentes tipos de flujo en función de la razón de viscosidades. La línea continua es la curva de los datos experimentales de Grace, la cual fue realizada por Bruijn (1989). Tomado de Rosas (2013).

Otro aspecto importante de la evolución de la microestructura de las gotas es el acercamiento y contacto que existe entre las gotas, encontrándose que, para el caso más simple, la interacción entre dos gotas está gobernada por las fuerzas intermoleculares y las fuerzas hidrodinámicas, refiriéndonos principalmente a las fuerzas intermoleculares como el resultado de las fuerzas de superficie, como son: fuerzas de atracción de Van der Waals, fuerzas electrostáticas de repulsión, etc. Las fuerzas hidrodinámicas se deben principalmente a la acción de las fuerzas viscosas. La interacción entre estas dos fuerzas resulta en diferentes procesos cuando una gota colisiona, por ejemplo: (i) las gotas podrían simplemente rebotar; (ii) podría presentarse una floculación de las gotas, si las fuerzas de repulsión intermolecular son lo suficientemente fuertes como para mantener separadas las gotas a una distancia de equilibrio pequeña; (iii) si la capa que separa dos gotas se rompe, estas podrían coalescer para formar una gota más grande; (iv) podría presentarse el proceso de *maduración de Ostwald* si existe una difusión de la fase dispersa que va desde las gotas pequeñas a las grandes. Ivanov B. et al [9] han demostrado que estos procesos pueden ocurrir de diferentes maneras dependiendo del tamaño de las gotas y de las

propiedades del surfactante. Todos estos parámetros pueden afectar el tiempo de vida de las gotas que a su vez depende de los parámetros del sistema [10] [9].

En el estudio de las emulsiones principalmente se enfoca en la determinación de su estabilidad y en los diferentes procesos involucrados en su elaboración, por ejemplo, en los procesos posteriores a la emulsificación se realizan pruebas en estado estacionario con el objetivo de determinar su estabilidad [11], [12], [13]. Además de la estabilidad, muy poco se ha estudiado sobre los cambios que ocurren durante los procesos en los que se involucra un flujo. La mayoría de estos estudios, están enfocados en sistemas de dos gotas [5] [4], así como en emulsiones con fracción volumen baja con valores entre 0.2 a 0.5 [10], [14]. Sin embargo, muchas de las propiedades macroscópicas dependen de las características de la fase dispersa, tales como: tamaño de las gotas, características de la distribución, la concentración de la fase dispersa, la presencia de sustancias químicas que modifiquen sus propiedades superficiales, por mencionar algunas. Dicho lo anterior es de gran importancia estudiar los fenómenos físicos que ocurren en las emulsiones con alta fracción volumen cuando son sometidas a un flujo cortante ya que este entendimiento nos permitirá controlar y optimizar diferentes procesos tanto químicos como físicos que se realizan en diversos sectores industriales. Como ejemplo de lo anterior, se hace mención del sector alimenticio, farmacéutico, cosmético, pinturas, petrolero, entre otros. Por tanto, el objetivo principal de este proyecto fue el estudio de la evolución de la microestructura de emulsiones O/W con una fracción volumen alta (0.7) sometidas a un flujo cortante confinado. Para el desarrollo adecuado del objetivo principal se plantean cuatro objetivos particulares, los cuales se describen a continuación. 1) Desarrollar una metodología que permita obtener emulsiones estables en el tiempo y que además sean reproducibles (emulsiones modelo).

Es importante considerar el tamaño de las gotas obtenido ya que éste debe ser observado y cuantificado de acuerdo a la resolución del sistema óptico del que se dispone. 2) Definir los parámetros experimentales para el estudio de la evolución de la microestructura, su implementación y la realización de los experimentos en la emulsión modelo. 3) Desarrollar códigos para el procesamiento de imágenes y datos de los

resultados experimentales. Para ello se utilizará Wolfram Mathematica® y MatLab®.

4) Determinar el efecto de la rapidez de corte en la microestructura de la emulsión O/W con una alta fracción.

En el Capítulo 1, se muestra la metodología experimental utilizada para la elaboración y determinación del tipo de emulsión, así como la determinación de su estabilidad en estado estacionario. Además, se describe el equipo “The Cambridge Shearing System” (CSS450), utilizado para generar un flujo cortante en condiciones controladas (temperatura y separación de placas). Posteriormente se presenta la metodología utilizada para determinar la evolución de la microestructura a través del sistema CSS450. Finalmente, se muestra el procedimiento realizado para el procesamiento de las imágenes obtenidas de los experimentos.

En el capítulo 2, se muestran los resultados obtenidos al analizar las diferentes condiciones para obtener una emulsión estable y con las características deseadas de acuerdo a la resolución del sistema óptico. De igual forma, se muestran los resultados obtenidos de las propiedades físicas (viscosidad aparente) de la fase continua, fase dispersa, así como de la emulsión obtenida de la mezcla de estos dos.

En el capítulo 3, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de flujo cortante en el equipo CSS450. En la primera parte se hace la discusión de los resultados para una sola rapidez de corte  $7.5 \text{ s}^{-1}$ , donde se muestra el cambio de la evolución por medio de los histogramas obtenidos del análisis de las imágenes, así como el ordenamiento de las gotas debido al confinamiento. Finalmente, en la última parte se muestra el efecto de la rapidez de corte en la microestructura de la emulsión para las tres utilizadas ( $3.75, 7.5, 15 \text{ s}^{-1}$ ).

En el capítulo 4, se muestran las conclusiones obtenidas de los resultados. Además, se plantean el trabajo a futuro de la investigación realizada, ya que esta sólo es una primera propuesta para el estudio de emulsiones O/W con una fracción alta (0.7).









# Capítulo 1

## 1. Diseño experimental: Emulsiones a altas fracciones

### 1.1. Elaboración de la emulsión modelo

Debido a la gran cantidad de parámetros que se pueden tener para generar una emulsión, es necesario elaborar una emulsión modelo que nos permita obtenerla y realizar los experimentos y mediciones de forma repetible y confiable, por lo que una buena parte del tiempo dedicado al proyecto se destinó al desarrollo y a la caracterización de las fases y de la metodología para la obtención de dicha emulsión.

Otra característica importante en la emulsión modelo es la inestabilidad en el tiempo. Dicha inestabilidad es la responsable de los cambios en el tamaño, número y arreglo de las gotas en las emulsiones. Estos cambios finalmente propician la separación de las fases, lo cual no es deseable en el análisis del cambio de la microestructura. Existen 5 procesos de inestabilidad: 1) cremado, 2) sedimentación, 3) Floculación 4) Coalescencia y 5) maduración de Ostwald. Los dos primeros procesos ocurren en respuesta a la gravedad, sin presentar cambios en el tamaño o en la distribución de tamaños de las gotas de la emulsión. El proceso de floculación ocurre cuando las gotas se unen para formar agregados, debido al movimiento Browniano. Por lo tanto, que las gotas se acerquen y permanezcan juntas por un tiempo, o no, dependerá de las fuerzas de atracción (van der Waals) que actúen en la gota. Los procesos de maduración de Ostwald involucran el transporte por difusión de moléculas de la fase dispersa de gotas de menor a mayor tamaño, debido a diferencias en la

presión de Laplace. Finalmente la coalescencia se presenta cuando dos gotas se unen para formar una más grande. En este proceso la delgada película de fase continua que separa a las gotas es expulsada, hasta que finalmente las gotas se unen formando una gota más grande [15] [16].

En el trabajo de investigación desarrollado el estudio de la evolución de la microestructura de la emulsión se realiza por medio de un microscopio óptico, por lo que, además de controlar los parámetros antes mencionado de la emulsión, es deseable que la estructura sea observable ópticamente con las características del sistema óptico con el que se cuenta y que, además se pueda caracterizar durante su evolución dinámica.

### 1.1.1. Preparación de la fase continua

La fase continua o matriz del experimento es un fluido base agua. Este fluido se preparó mezclando agua desionizada de alta pureza (su resistividad es cercana a los 18.3 MOhm) y óxido de polietileno (PEO) cuyo peso molecular fue de 1'000,000 g/mol. A la mezcla también se le adicionó 2- propanol, que es un alcohol de bajo peso molecular (60 g/mol). Éste se agrega con el único propósito de ajustar su densidad. Las concentraciones utilizadas se muestran en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1.** Composición química de la fase continua (fase acuosa).

No. Mezcla	Componente	Composición (% Peso)
1	Oxido de polietileno (PEO)	1.96
	Agua desionizada	98.04
No. Mezcla	Componentes	Composición (% Peso)
2	Solución de agua + PEO	27.03
	Propanol	72.97

Mantener la fase continua a 303.15 K

La solución de agua y PEO se mezcla durante 2 días a temperatura ambiente por medio de un agitador magnético Thermo Scientific SP142025Q Cimarec, utilizando a 500 rpm, con el fin de obtener un líquido homogéneo de viscosidad y densidad controlada. Posteriormente, se adiciona el 2-propanol. Debido a los requisitos para la captura de imágenes nítidas, el fluido se filtró utilizando un pre-filtro de fibra de vidrio MILLIPORE APFD04700, que permite retirar partículas de tamaños superiores a 2 micras. La fase continua se mantuvo a temperatura de 303.15 K, con el objetivo de mantener una temperatura uniforme para la elaboración posterior de la emulsión.

### 1.1.2. Preparación de la fase dispersa

La fase dispersa es una mezcla de hidrocarburos lineales alcanos, eicosano y heptadecano (C17 y C20). A mezcla se le añade un polímero de alto peso molecular. En este proyecto se utilizó Poli-butadieno (PBD), con el único propósito de aumentar su viscosidad. El peso molecular del PBD utilizado es de 420,000 g/mol. Posteriormente, se adiciona triclorobenceno, (TCB), un compuesto clorado de alta densidad (1.44 g/ml) y con un peso molecular de 181.45 g/mol. Éste nos permite ajustar la densidad del fluido y así, igualarla con la densidad de la fase acuosa, siendo esto un factor importante pues le otorga mayor estabilidad a la emulsión. Las concentraciones de los compuestos utilizados se muestran en la Tabla 1.2.

Utilizando un agitador magnético a 500 rpm, la mezcla se mantuvo en agitación constante durante un periodo de dos días, conservándose a una temperatura de 303.15 K. Con esta temperatura, se asegura que todos los componentes de la mezcla, en especial los hidrocarburos, se encuentran en fase líquida y completamente miscibles entre sí. Lo anterior es un parámetro importante debido a que, el eicosano a temperatura de 298.15 K se encuentra en estado sólido. De tal forma que, para evitar la solidificación del eicosano, es importante mantener en todo momento la fase aceite a una temperatura de 303.15 K.

**Tabla 1.2.** Composición química de la fase dispersa (fase aceite).

<b>Preparar solución de mezcla de hidrocarburos</b>	
<b>Componentes</b>	<b>Composición (%Peso)</b>
Eicosano	18.29
Heptadecano	81.71
<b>Preparar solución utilizando 1</b>	
<b>Componentes</b>	<b>Composición (%Peso)</b>
Mezcla de hidrocarburos	94.5
Polibutadieno (PBD)	5.5
<b>Preparar solución:</b>	
<b>Componentes</b>	<b>Composición (%Peso)</b>
Triclorobenceno (TCB)	93
Polibutadieno (PBD)	7
<b>Mezclar soluciones paso 2 y 3</b>	
<b>Componentes</b>	<b>Composición (%Peso)</b>
Mezcla hidrocarburos + PBD	57.67
Triclorobenceno + PBD	42.33

Mantener la fase dispersa a 303.15 K.

### 1.1.3. Determinación de la densidad de las fases

La densidad de las fases es un parámetro importante en el presente sistema. Cuando el valor de las densidades es alrededor del mismo, se asegura que las gotas no presenten procesos de sedimentación o cremado. Lo anterior le proporciona una mayor estabilidad a la emulsión en estado estacionario y bajo un flujo cortante.

La medición de la densidad se realizó con un picnómetro de 10 ml. Debido a la variación de la densidad con respecto a la temperatura, es importante mantener dicho factor constante. Para ello, se mantuvo el picnómetro a temperatura de 303.15 K junto con las fases. Posteriormente se determinó la masa inicial del picnómetro, después de esto se colocaron las fases en el picnómetro y se almacenaron nuevamente a 303.15 K en un horno, hasta alcanzar el equilibrio térmico. Una vez en se alcanzó el equilibrio térmico se midió la masa final del picnómetro con la muestra a una temperatura de

303.15 K. Finalmente, se obtuvo la masa de las fases y de esta forma se determinó su densidad a 30.3.15 K. Durante el uso del picnómetro se aseguró que no hubiera presencia de burbujas. En la Tabla 1.3, se muestra que el valor de la densidad en ambas fases es prácticamente el mismo para una temperatura de 303.15 K.

**Tabla 1.3.** Valores de la densidad de la fase dispersa y continua.

Fase	Densidad (g/mL)
Fase dispersa (aceite)	1.92 ± 0.007
Fase continua (acuosa)	1.91 ± 0.003

La medición se realizó por triplicado a 303.15 K

#### 1.1.4. Elaboración de la emulsión modelo

Con base en un volumen total de 20 ml, la emulsión O/W fue preparada al homogeneizar la fase aceite (fase dispersa) y la fase acuosa (fase continua) con una fracción volumen ( $\varphi$ ) de 0.7. Otras características de este tipo de emulsión O/W con alta  $\varphi$  ya se había estudiado previamente en el grupo de trabajo [17] [18]. Sin embargo, con la metodología propuesta en esas investigaciones previas, no se lograron obtener tamaños de gota que puedan ser cuantificados debido a la resolución óptica del microscopio y la cámara utilizada (Nikon SMZ-U ZOOM 1:10 y Pixelink PL-B953U, respectivamente). Por consiguiente, se realizó un diseño experimental en el cual se varían tiempo de homogenización y velocidad. Lo anterior, se realizó con el objetivo de producir emulsiones con una mayor cantidad de gotas cuantificables, distribuciones menos poli-dispersas y reproducibles. El diseño establecido se muestra en la Tabla 1.4.

**Tabla 1.4.** Diseño experimental de las condiciones en la preparación de la emulsión O/W.

Tiempo (min)	Velocidad de rotación (rpm)		
	800	1500	3000
3	Δ	Δ	Δ
5	Δ	Δ	Δ

Donde: Δ indican que se realizó la prueba para todas las combinaciones de factores.

La emulsión se realizó en un homogeneizador Macro Omni Es, con un agitador tipo rotor-diente de sierra de 10 mm de diámetro a 303.15 K, que se presenta en la Figura 1.1. Posteriormente, las emulsiones se dejan reposar por un periodo de varias semanas en tubos de 3.09 mm de diámetro interno por 38 cm de largo. Éstos son almacenados verticalmente a una temperatura de 303.15 K. Con estos tubos se determinó la estabilidad de la emulsión. Para ello se observó si los tubos presentan una separación de fases durante un periodo de cinco meses. A demás, evaluó el cambio de la microestructura de la emulsión en reposo, tomando muestras cada 30 días por un periodo de 150 días, con el objetivo de ver si la maduración natural de la emulsión nos permite obtener gotas con el tamaño adecuado para los subsecuentes estudios.



**Figura 1-1.** Agitador tipo rotor diente de sierra.

### 1.1.5. Determinación del tipo de emulsión

Al trabajar con emulsiones de una fracción volumen ( $\varphi$ ) alta es muy fácil que, durante su elaboración, se genere una emulsión contraria a la cual se desea obtener. Por lo tanto, para lograr identificar el tipo de emulsión, se utilizó el método de tinción de fase en una

emulsión O/W con una  $\varphi$  de 0.7 y otra emulsión W/O con la misma  $\varphi$ , utilizando como colorante la rodamina, la cual se incorpora preferentemente en la fase acuosa. El método utilizado para elaborar las emulsiones O/W y W/O, consistió en colocar la fase continua en un vial (volumen nominal de 25 cm<sup>3</sup>) y posteriormente añadir lentamente la fase dispersa. Lo anterior con el objetivo de favorecer la emulsión correspondiente, ya que, de acuerdo con Vicent et al (2010), el tipo de emulsión que se obtiene durante la homogenización depende directamente de la porción de volumen utilizada; si esta porción es alta, entonces el líquido con el menor volumen tenderá, estadísticamente, a formar la fase dispersa. Las condiciones utilizadas fueron 3,000 rpm durante 5 minutos a 303.15 K.

Al tomar en cuenta la solubilidad de la rodamina en la fase acuosa (fase continua), el tono rosa claro de la emulsión O/W (aceite en agua) se debe a la poca presencia de la fase continua con respecto a la fase dispersa, de tal forma que la gran cantidad de gotas de aceite dispersas en la fase continua modifican la tonalidad de la emulsión; por lo cual, la fase dispersa será la que impartirá la tonalidad de la emulsión, como se muestra en la Figura 1.2 la emulsión W/O presenta un mayor tono de rosa que la emulsión O/W.



**Figura 1-2.** Coloración obtenida al adicionar rodamina a los dos tipos de emulsión  $\varphi$  0.7, O/W (izquierda) y W/O (derecha).



### 1.1.6. Determinación de la viscosidad

La determinación de la viscosidad de la fase acuosa, continua y de la emulsión, se determinó con el equipo LS-Ares de deformación cortante controlada utilizando un transductor de 2KFRTN1. Las muestras se estudiaron a una temperatura de 303.15 K. Debido a que algunas muestras tienen poca viscosidad, en particular la fase acuosa, se decidió utilizar la geometría de Couette para que el valor de la viscosidad esté dentro del intervalo de la sensibilidad del transductor (para un rango bajo de 0.2 a 200 gcm).

Las muestras fueron sometidas a un barrido de rapidez cortante (shear rate). El intervalo de rapidez de deformación para la prueba fue de  $0.1-30s^{-1}$  con cinco medidas de esfuerzo por década. En esta prueba el motor del reómetro aplica una deformación cortante a la muestra con una rapidez de corte fija, el transductor mide las propiedades del fluido al llegar al estado estacionario durante un periodo de tiempo y entrega una medida promedio; posteriormente el motor incrementa la rapidez de deformación y el proceso de medición se repite. En una primera etapa se hicieron pruebas en flujo cortante estacionario a la fase acuosa y fase aceite de la emulsión, separadamente, y posteriormente se estudió la emulsión.

Para evitar la pérdida por evaporación de las muestras, se creó una atmósfera saturada en el aire alrededor de las muestras. Esto se logró, colocando cantidades del mismo fluido alrededor de la geometría y aislando la geometría con una trampa de vapor. En la Figura 1.3 se muestra el esquema de la trampa de vapor utilizada en el reómetro ARES. La atmósfera saturada es importante porque las fases de la emulsión, sobre todo la fase acuosa, tienden a evaporarse fácilmente debido a la volatilidad del 2-propanol.

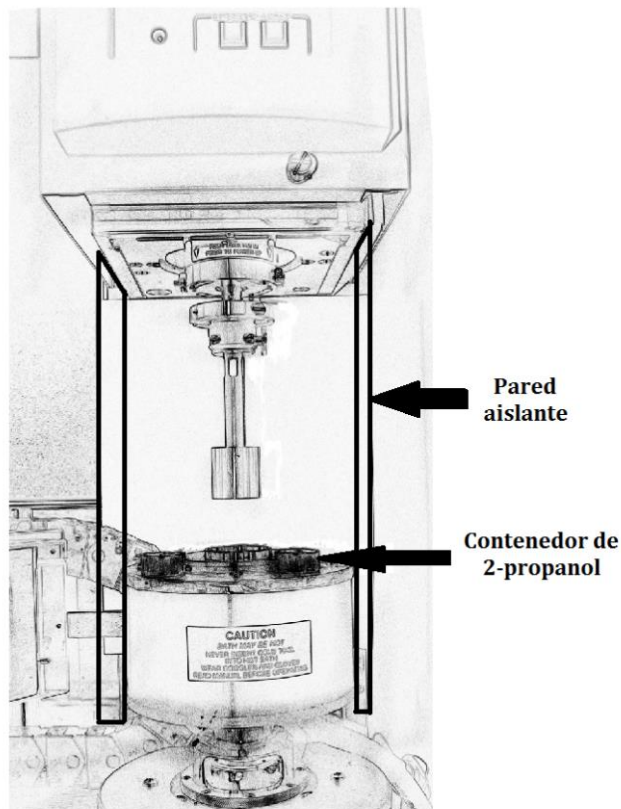


Figura 1-3 Esquema del sistema utilizado para generar la atmósfera saturada

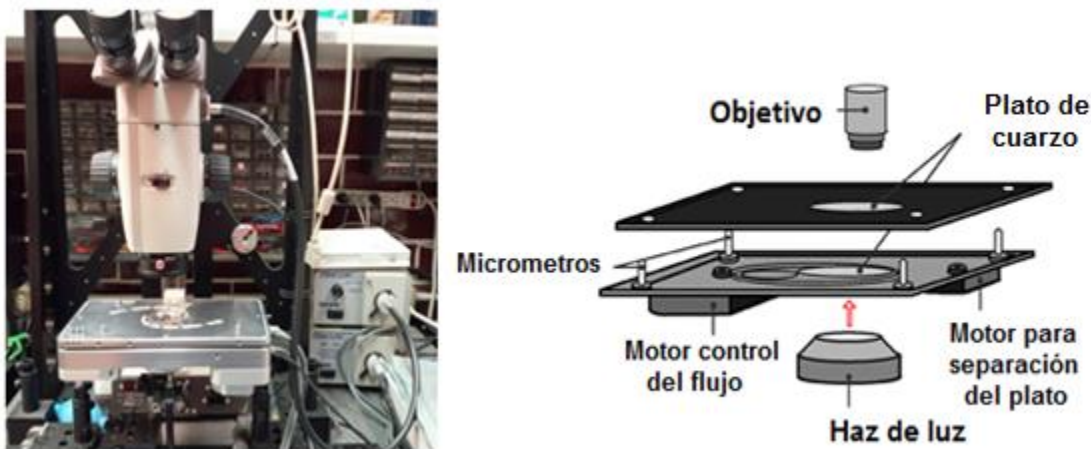
## 1.2. Historia dinámica de la evolución de la microestructura de la emulsión concentrada O/W

Los cambios en la microestructura de las emulsiones generan modificaciones en el comportamiento de las propiedades macroscópicas, en particular la viscosidad aparente. En consecuencia, la segunda parte del proyecto consistió en determinar los cambios en la distribución del tamaño de gotas cuando se le aplica un flujo cortante constante. Para poder seguir la evolución de la microestructura en una emulsión, es preciso utilizar un equipo que nos permita generar un flujo cortante constante y a su vez poder obtener imágenes in situ de dicho fenómeno. Por lo que, para realizar el experimento se utilizó el equipo "The Cambridge Shearing System (CSS450)", descrito a continuación.

### 1.2.1. Descripción del equipo Cambridge Shearing System (CSS450)

#### 1.2.1.1. Sistema mecánico

La celda de flujo CSS450 está conformada por la parte mecánica que genera el flujo cortante en la emulsión mediante dos platos de cuarzo paralelos. Viéndolas desde la dirección normal a las ventanas, es posible observar la microestructura de la emulsión inducida por flujo, mediante un microscopio óptico acoplado a la celda.

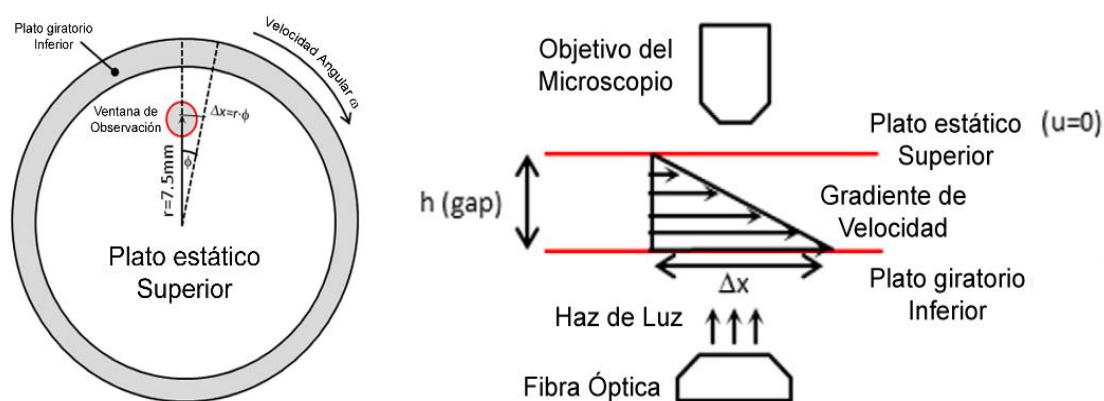


**Figura 1-4.** Esquema del equipo CSS450 utilizado para determinar la evolución dinámica de la microestructura de la emulsión bajo flujo.

Como se puede observar en la Fig. 1.3, la parte mecánica del equipo está conformado por dos platos paralelos circulares de cuarzo montadas en los platos superior e inferior. El disco inferior de 55mm de diámetro gira sobre su eje mediante un motor que, junto con un software de control, nos permite obtener velocidades angulares determinadas, ya sea bajo un flujo continuo u oscilatorio. Mientras tanto, el disco superior de 33mm de diámetro se encuentra posicionado paralelo al anterior, y puede ser desplazado verticalmente para definir una separación entre discos con una precisión de micrómetros. Mediante un segundo motor podemos obtener una separación para la celda de flujo de 0 a 2,500  $\mu\text{m}$ . Con el equipo CSS450 además de poder controlar parámetros como el flujo y la separación entre placas, también es posible tener un control de temperatura en un intervalo que va de temperatura ambiente hasta 723.15 K.

## 1.2. Historia dinámica de la evolución de la microestructura de la emulsión| 17

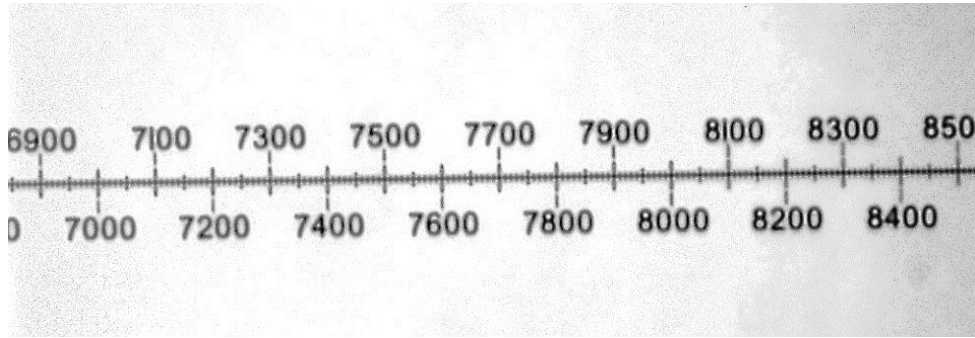
El funcionamiento mecánico del CSS450 es equivalente a las condiciones de la geometría de placas circulares paralelas de los reómetros; sin embargo, más que proveer información reológica del comportamiento de los materiales al ser sometidos a flujo, éste provee información óptica complementaria de la estructura del fluido en condiciones de flujo. Debido a las características descritas previamente del equipo, el flujo generado es del tipo Couette (flujo generado por cortante), el cual genera un gradiente de velocidad constante y homogéneo para un líquido simple (Como se muestra en la Fig. 1.4).



**Figura 1-5.** (a) Esquema del equipo CSS450 de vista superior. (b) Esquema del sistema dinámico.

### 1.2.1.2. Sistema óptico

El sistema óptico adaptado al equipo (CSS450) está conformado por un microscopio óptico Nikon SMZ-U ZOOM 1:10 acoplado a una cámara PixeLINK (IPL-B95321) con un aumento de 0.7x. Las imágenes obtenidas por este sistema nos proporcionan información en píxeles; por lo que, para tener una medida real del diámetro de las gotas, es importante introducir una medida que relacione los píxeles con las micras. Para esto se utiliza una rejilla de calibración Edmund Industrial Optics Barrington, NJ (856) (Fig. 1.5).



**Figura 1-6.** Imagen de la rejilla de calibración, mostrando la escala en micras (Edmund Optics), Imagen de calibración para un aumento de 4X.

En la Tabla 1.5 se muestra la relación entre pixeles y micrómetros para los diferentes aumentos del microscopio óptico, utilizando un arreglo de lentes con un aumento óptico de 0.7x, el cual se adaptó a la cámara PixeLink.

**Tabla 1.5.** Relación entre micrómetros y pixeles del arreglo de lentes a diferentes aumentos del microscopio óptico.

Posición del zoom	$\mu\text{m}/\text{px}$
3x	2.24
3.5x	1.88
4x	1.63
4.5x	1.45
5x	1.32
5.5x	1.19
6x	1.11
6.5x	1.03
7x	0.94
7.5x	0.84

## 1.2.2. Análisis de la microestructura de la emulsión en un flujo cortante.

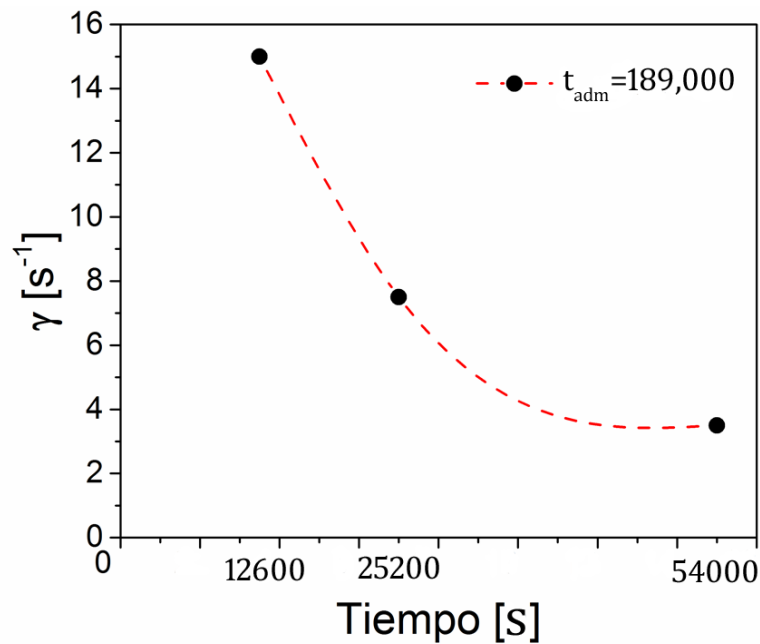
### 1.2.2.1. Condiciones mecánicas del experimento

Para el estudio de la evolución de la microestructura, se utilizan aproximadamente 0.25 ml (5 gotas) de la emulsión O/W con  $\phi$  de 0.7, a la cual se le aplicó flujo con diferentes velocidades de corte, con una separación entre placas de 50  $\mu\text{m}$  a una

## 1.2. Historia dinámica de la evolución de la microestructura de la emulsión| 19

temperatura de 303.15 K. La emulsión utilizada, se dejó madurar durante 3 meses ya que, debido a las características del sistema óptico, es muy difícil obtener imágenes con altas fracciones volumen. Lo antes mencionado, es consecuencia de la gran cantidad de gotas pequeñas, las cuales evitan que la luz atraviese la muestra, impidiendo que se pueda observar la microestructura.

Para observar cambios en la microestructura de la emulsión, en función de la rapidez de corte,  $\dot{\gamma}$ , se diseñó un experimento donde se estudiaron diferentes  $\dot{\gamma}$  ( $3.75 \text{ s}^{-1}$ ,  $7.5 \text{ s}^{-1}$  y  $15 \text{ s}^{-1}$ ). El tiempo en condiciones de flujo es un factor importante ya que, al aumentar  $\dot{\gamma}$ , se modifica en mayor medida la microestructura de la emulsión. Entonces, para poder estudiar estados de deformación comparables para los diferentes  $\dot{\gamma}$ , se utiliza el tiempo adimensional de flujo ( $t_{adm} = \dot{\gamma}t$ ).



**Figura 1-7.** Curva de tiempo adimensional que relaciona el  $\dot{\gamma}$  con el tiempo de observación. El tiempo adimensional total es igual a  $\dot{\gamma}t$ . Por lo tanto, el máximo  $t_{adm} = 189,000$ .

En la Figura 1.6 se puede observar que el tiempo de análisis total es diferente para cada una de las  $\dot{\gamma}$ ; no obstante, al obtenerse el tiempo adimensional ( $t_{adm}$ ), este corresponde al mismo valor para todas  $\dot{\gamma}$ . Para obtener  $t_{adm}$  se multiplica la  $\dot{\gamma}$  por el tiempo de análisis total. En la Tabla 1.6 se muestran los tiempos de análisis totales para cada  $\dot{\gamma}$  y que el  $t_{adm}$  es de 189,000.

### 1.2.2.2. Condiciones ópticas

Para obtener imágenes en dos dimensiones que muestren la evolución de la microestructura de una emulsión al aplicar una  $\dot{\gamma}$  constante, la captura de las imágenes se realizó con un aumento de 4X, debido a la gran cantidad de gotas presentes. La captura de imágenes se programó a 1 fps (cuadros por segundo) durante el tiempo de análisis del experimento para cada una de las  $\dot{\gamma}$ . Las características de control básicas de la cámara que se utilizaron para todas las pruebas fueron: tiempo de exposición de 1.95, Ganancia de 5.26, velocidad por cuadro de 19.9 y Gama de 1.26.

### 1.3. Procesamiento digital de imágenes

El procedimiento requerido para el procesamiento de las imágenes digitales consta de tres de tres etapas principales: 1) Selección de imágenes, 2) Determinación del diámetro de las gotas para cada una de las imágenes y finalmente la 3) Realización de histogramas con su respectiva distribución. En los apartados subsecuentes se describirán cada una de las etapas antes mencionadas.

#### 1.3.1. Selección de imágenes digitales

Una de las etapas más importantes para el análisis de las imágenes es la selección de las fotos. Por consiguiente, para poder comparar la evolución de la microestructura con las diferentes  $\dot{\gamma}$  utilizadas, se tiene que determinar el tiempo de análisis de las imágenes; a diferencia del tiempo adimensional, el tiempo de análisis cambia dependiendo de la  $\dot{\gamma}$  implementada. Este último parámetro estará determinado por la  $\dot{\gamma}$  más rápida ( $\dot{\gamma} = 15 \text{ s}^{-1}$ ).

Para determinar el tiempo de análisis, se establecieron intervalos de 10 minutos para llevar a cabo la captura de imágenes utilizando la  $\dot{\gamma}$  más rápida ( $\dot{\gamma} = 15 \text{ s}^{-1}$ ), de tal forma que el tiempo adimensional de muestreo  $t_{adiM}$  es de 9,000. Al dividir el tiempo total adimensional entre el tiempo de muestreo, se obtienen 21 intervalos de análisis para cada una de las  $\dot{\gamma}$ .

Por último, se obtiene el tiempo de muestreo para las diferentes  $\dot{\gamma}$ , dividiendo el  $t_{adiM}$  entre la  $\dot{\gamma}$  correspondiente. En la Tabla 1.6 se muestran los diferentes factores experimentales (velocidad angular ( $\omega$ ), rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ), tiempo ( $t$ ), tiempo adimensional ( $t_{adm}$ ) y tiempo adimensional de muestreo ( $t_{adiM}$ )) para cada una de las  $\dot{\gamma}$  utilizadas.

**Tabla 1.6. Parámetros del experimento.**

$\omega$ ( $rad\ s^{-1}$ )	$\dot{\gamma}$ ( $s^{-1}$ )	$t$ (s)	$t_{adm}$	$t_{adiM}$
0.025	3.75	54,000	189,000	9,000
0.05	7.5	25,200		
0.1	15	12.600		

Donde  $\omega$  es la velocidad angular,  $\dot{\gamma}$  es la rapidez de corte,  $t$  es el tiempo de análisis,  $t_{adm}$  es el tiempo de análisis dimensional y  $t_{adiM}$  es el tiempo de muestreo adimensional.

Con el objetivo de obtener un muestreo representativo del sistema, se seleccionaron 15 imágenes, tomando como imagen central la que corresponde al tiempo de muestreo adimensional para cada uno de los intervalos de análisis de cada  $\dot{\gamma}$ . La selección de imágenes digitales se realizó de manera automática, por medio de un programa realizado en Wolfram Mathematica®, que selecciona una foto cada serie de fotos (SF), con el objetivo de evitar la cuenta de una misma gota por duplicado.

Los SF utilizados para la selección de fotos, están en función de la  $\omega$  (velocidad angular) ya que, dependiendo del tiempo que tarda en recorrer una gota la distancia de un extremo a otro sobre la imagen, se debe modificar el valor de SF. En consecuencia, entre más lenta sea  $\omega$ , mayor valor tendrá SF para seleccionar la foto correspondiente.

### 1.3.2. Determinación del diámetro de las gotas en las imágenes

El análisis de imágenes se realizó de manera automática al diseñar un programa en MatLab® que nos permite determinar el diámetro de las gotas. Para realizar lo antes mencionado, se utilizó el algoritmo “*imfindcircles*”, el cual se basa en la transformada de Hough circular. Dicha operación puede encontrar tanto bordes circulares oscuros como brillantes en una imagen digital. Además, el algoritmo “*imfindcircles*” nos permite modificar ciertos parámetros en la detección de círculos, dependiendo de las



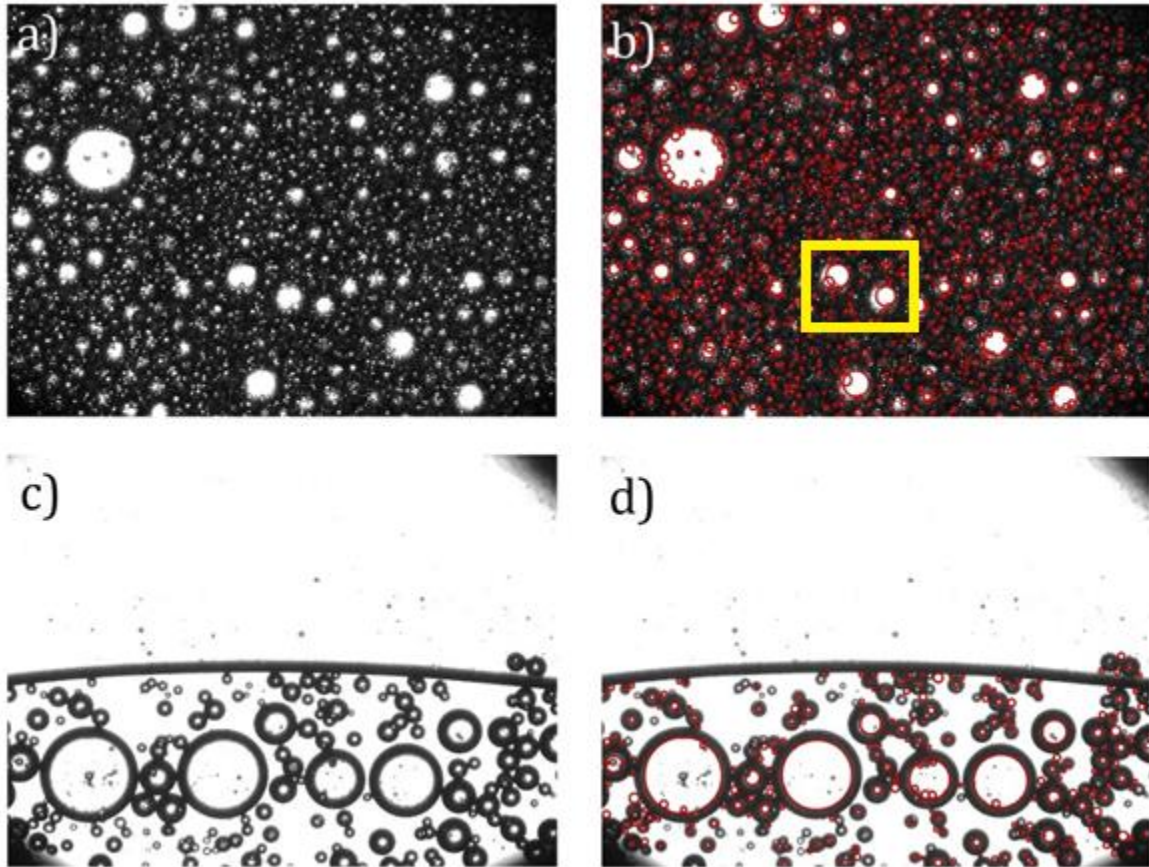
características de la foto y el tamaño de las gotas. Esto último permite incrementar la sensibilidad de la transformada de Hough mediante la variable “*sensitivity*” (VS) donde, valores altos aumentan la sensibilidad y al mismo tiempo la sensibilidad en la detección de bordes mediante la variable “*threshold*” (PT), donde, valores pequeños aumentan la sensibilidad).

Durante el análisis de los datos se utilizaron dos intervalos de diámetros, lo anterior con el objetivo de disminuir el error en la detección de los contornos de las gotas. El primero intervalo utilizado fue de:  $2\mu\text{m}$  a  $30\mu\text{m}$  con las siguientes características: PS de 0.88 y PT de 0.19. Para el segundo intervalo, las características utilizadas fueron de:  $31\mu\text{m}$  a  $100\mu\text{m}$  con una PS de 0.89 y PT de 0.1.

Debido a las características de las imágenes, para algunos casos con las características utilizadas en los parámetros antes mencionados se generaban errores apreciables. Estos errores principalmente son determinaciones de contornos que no son gotas, por lo que estos fueron modificados dependiendo de las características de las imágenes, en especial para la  $\dot{\gamma}$  de  $15\text{ s}^{-1}$ .

Con la variación de las variables PS y PT, se logra disminuir el error en la detección de bordes, no obstante, como se puede ver en las Figura 1.7 (b) y (d) aún existe un error ya que muestra superposición de contornos (b), o simplemente una falsa detección al detectar círculos que no existen. Estos errores están se resaltan los recuadros de la imagen (b).

Khalil, A. et al [12] establecieron que, el impacto de este error en la determinación de la media del diámetro de las gotas está estimado alrededor del 5%. De tal forma que, dicho algoritmo será utilizado para determinar el diámetro de la población de gotas.



**Figura 1-8.** Estructura de la emulsión O/W para los tiempos: (a) tiempo cero, (b) utilizando el algoritmo de MATLAB para el tiempo cero, (c) tiempo adimensional de 180,000 y (d) utilizando el algoritmo de MATLAB para dicho tiempo. Todas las imágenes utilizadas para las pruebas de la evolución de la microestructura son de  $1669 \mu\text{m}$  por  $1251.8 \mu\text{m}$ .

Debido a las características de las imágenes digitales, principalmente para los tiempos de análisis (hasta el tiempo adimensional 63,000) inmediatos al inicio, el algoritmo ejecutado fue el que detecta los bordes blancos (“bright”) de las gotas, debido a la gran cantidad de éstas y que por ende sólo es posible detectar bordes blancos, como se pueda apreciar en la Fig. 1.7 (b). Sin embargo, a tiempos más largos el contorno de las gotas puede ser apreciado, observándose un halo negro en el contorno de la gota debido a la difracción de la luz (ver Figura 1.7(c)), por lo que el diámetro reportado inicialmente conlleva un error. Para corregir dicho error fue preciso calcular un factor de corrección, el cual relacione el diámetro del halo negro con el tamaño de las gotas.

El borde en el contorno de las gotas se debe a la variación del índice de refracción de la fase continua y dispersa, por tanto, puede ser descrito por la ley Snell, (ver Ecuación 1) que establece la razón entre los senos de los ángulos de incidencia y reflexión, que es equivalente a la razón de la velocidad de fase entre los dos medios, y equivalente al recíproco de la razón de los índices de refracción.

$$\frac{\text{sen } \theta_1}{\text{sen } \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (1)$$

donde  $\theta$  es el ángulo medido relativo de la normal a la superficie entre las fases,  $v$  la velocidad de la luz en su respectivo medio,  $\lambda$  la longitud de onda par cada medio, y  $n$  el índice de refracción de cada medio.

En la Figura 1.8 (a) se muestra de manera esquemática la ley de Snell en una gota observada en el CSS450. Utilizando la Ley de Snell podemos encontrar un factor de corrección que nos permita disminuir el error en la determinación del diámetro de las gotas. El diámetro para cada gota va estar dado por las relaciones trigonométricas (Ec. 2 y 3):

$$R = \frac{r}{\cos \theta}, \quad (2)$$

$$\cos \theta = \frac{r}{R} \quad (3)$$

donde  $r$  de es el diámetro del borde blanco,  $R$  el diámetro del borde negro y  $\theta$  es el ángulo que se forma al ser refractada la luz. Al hacer el cociente entre  $r$  y  $R$ , podemos calcular el ángulo que al sustituir en la ecuación (4) nos permite calcular el diámetro real de la gota.

$$R = r(\cos(\theta) + 1) \quad (4)$$

De acuerdo con lo anterior, para determinar el factor de corrección se midieron ambos diámetros utilizando el programa *Image J* para gotas menores a 50  $\mu\text{m}$  con 15 diferentes fotografías. En la Tabla 1.7 se muestran los valores promedio de la medición de los diámetros interno y externo para diferentes diámetros de gotas.

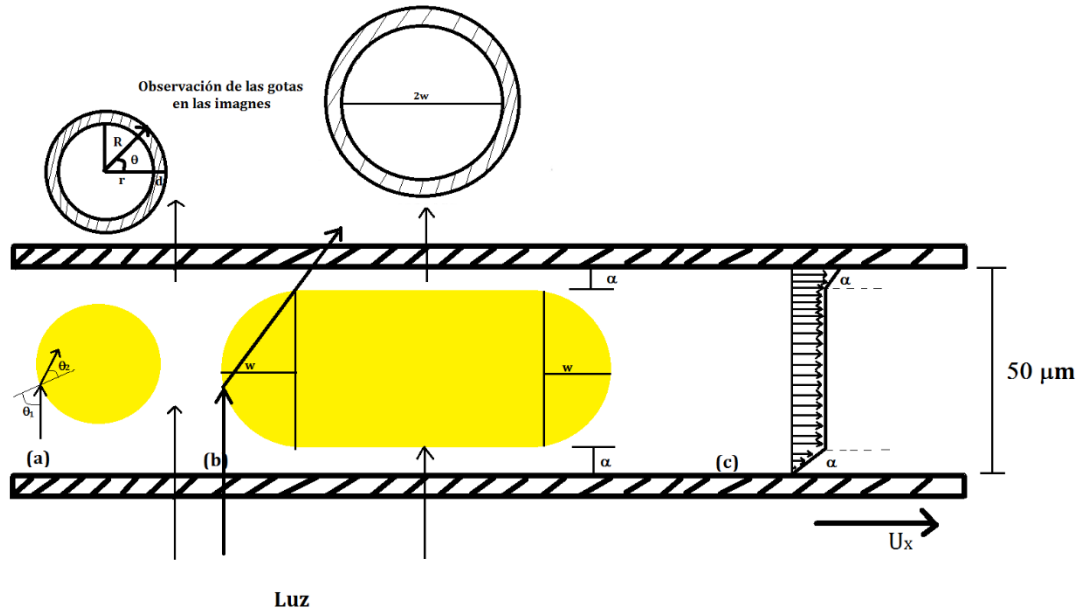
**Tabla 1.7.** Valores promedio de la medición de los diámetros para el cálculo del factor corrección.

Diámetro de gotas ( $\mu\text{m}$ )	$\cos(\theta) + 1$
4	1.44
6	1.30
8	1.29
10	1.32
12	1.32
14	1.29
15	1.27
16	1.29
18	1.30
22	1.30
24	1.30
26	1.35
28	1.45
<b>Promedio</b>	1.32

Las gotas mayores a 50  $\mu\text{m}$  se encuentran comprimidas por las ventanas, por lo que parte de la luz en la zona central es reflejada y otra parte pasa directamente al microscopio (Figura 1.8 (b)), y corresponde al área blanca de la gota (Figura 1.7 (a)). El fenómeno de refracción de la luz en los hemisferios de la gota, denotados por  $w$  en la Figura 1.8 (b), genera el halo negro de la circunferencia observada en las imágenes de la Figura 1.7 (c).

Por lo anterior, no puede ser usado el mismo factor de corrección para las gotas mayores a 50  $\mu\text{m}$ , requiriendo cálculos adicionales. De ahí que en este proyecto sólo se analizaron las gotas pequeñas, las cuales dominan en la emulsión.

El grosor del borde de la gota no cambia en función del tamaño de la misma ya que este depende de la difracción de la luz en la superficie circular. Esto se puede verificar en la Tabla 1.7, en la cual se reportan los factores obtenidos para diferentes diámetros.



**Figura 1-9.** Representación de la Ley de Snell para: (a) una gota menor a 50 micras y (b) para una gota mayor a las 50 micras; donde  $w$  es el grosor de la gota y  $\alpha$  es la separación entre la placa y la gota. Finalmente en (c) se representa el perfil del flujo generado en la gota mayor a 50 micras.

El perfil del flujo generado en la emulsión cuando se someten a un flujo cortante es completamente diferente al que se conoce para un sistema de una sola fase. Un parámetro importante a considerar en el perfil que se genera es, la viscosidad de las dos fases. Para darnos una idea de la complejidad del flujo en la Figura 1-8 (c) se representa el perfil generado para el caso de una sola gota. De experimentos posteriores sabemos que la viscosidad del medio es menor a la viscosidad de la gota, generando un perfil de velocidades mayor (el cual corresponde a  $\alpha$ ); sin embargo, el perfil generado por la presencia de la gota, es menor debido a la alta viscosidad (sección entre las  $\alpha$ ). No obstante, en presencia de una gran cantidad de gotas en el medio el perfil generado es más complicado. Siendo éste, uno de los principales problemas físicos a los que nos enfrentamos al tratar de entender el cambio en la morfología de las emulsiones a altas fracción.

# Capítulo 2

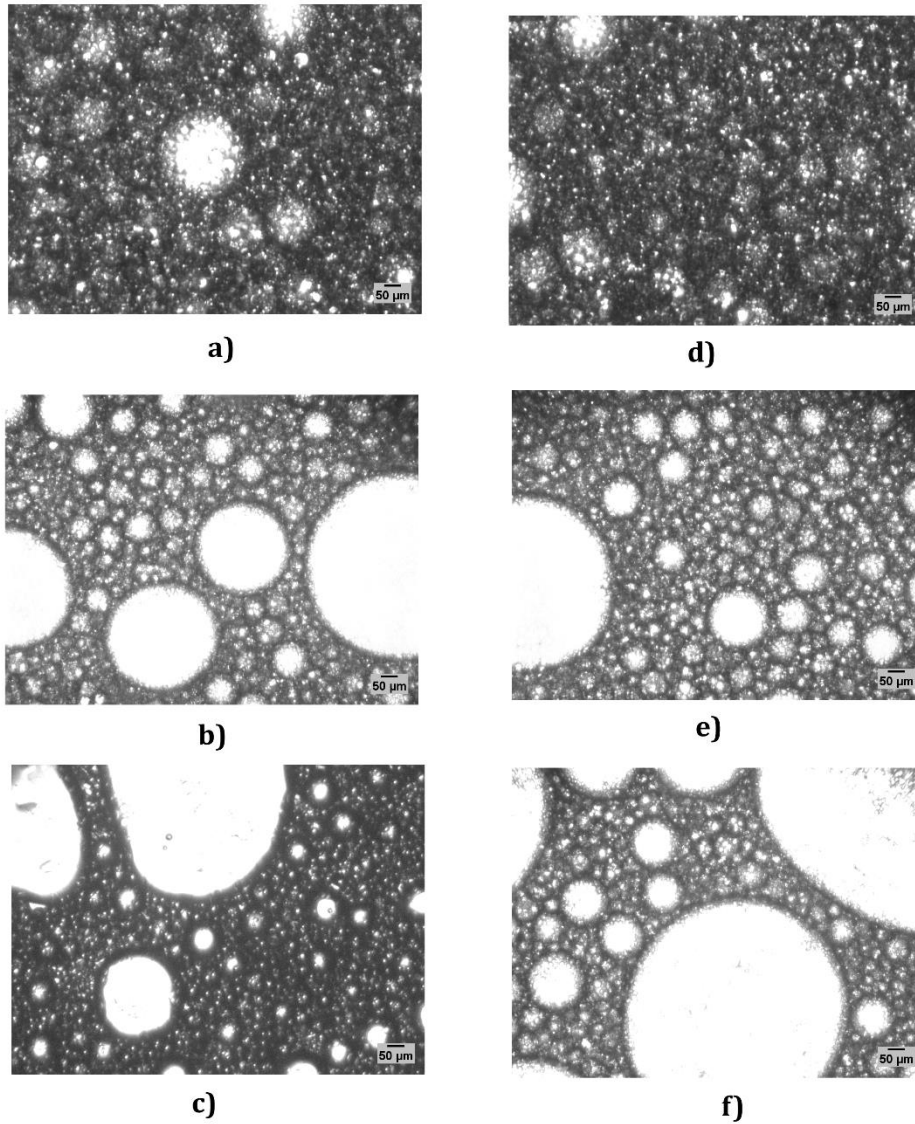
## 2. Emulsión Modelo

Para los estudios propuestos, es deseable que las emulsiones presenten estabilidad por un periodo de tiempo extenso. Sin embargo, estos sistemas presentan  $\Delta G_{formación}$  positivos, esto quiere decir que la formación de emulsiones no es un proceso espontáneo y el sistema es termodinámicamente inestable. Con el tiempo estos sistemas tienden a separarse en sus diversos constituyentes: la fase acuosa y la fase aceite. Por consiguiente, el concepto *estabilidad de emulsiones*, se refiere a la habilidad de la emulsión para resistir esta separación, que se observa en el aumento del tamaño de gotas o en el cambio de su distribución espacial. Entre más lento es el cambio de estas propiedades, más estable es la emulsión [19]. Dicha estabilidad varía considerablemente de un sistema a otro, el cual puede durar desde un par de minutos, hasta meses e incluso años, dependiendo de la naturaleza de ambas fases (fracción volumen de las fases y la presencia de surfactantes). Existen 5 diferentes procesos generadores de inestabilidad en emulsiones. Sin embargo, dadas las características de nuestro sistema (densidad del mismo orden) sólo pueden existir tres de ellos: 1) ruptura-coalescencia, 2) maduración de Oswald y 3) floculación. Dichos procesos, son importantes en el estudio de las emulsiones, ya que son responsables de las modificaciones en su microestructura y consecuentemente de sus propiedades físicas (e. g., sus propiedades reológicas).

### 2.1. Elaboración de la emulsión y su estabilidad

Al trabajar con emulsiones con una fracción volumen alta de la fase dispersa, la gran cantidad de gotas dificulta la observación detallada *in situ* de su microestructura, debido a su ordenamiento espacial. En otras palabras, éste sería un empaquetamiento muy compacto que depende de la fracción volumen ( $\varphi$ ), del tamaño y distribución de las gotas. De acuerdo con los resultados reportados en la literatura, el ordenamiento de una emulsión monodispersa con  $\varphi$  de 0.68, presenta un empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo (BCC por sus siglas en inglés). En el empaquetamiento BCC las gotas se acomodan en los ocho vértices de un cubo y una en el centro. En cambio, al utilizar un homogeneizador, el tamaño de las gotas generadas no es uniforme, distribuyéndose las más pequeñas entre los intersticios de las gotas grandes [20]. Lo antes mencionado, posiblemente sea el factor principal que dificulta la observación de las gotas, al impedir el paso de luz.

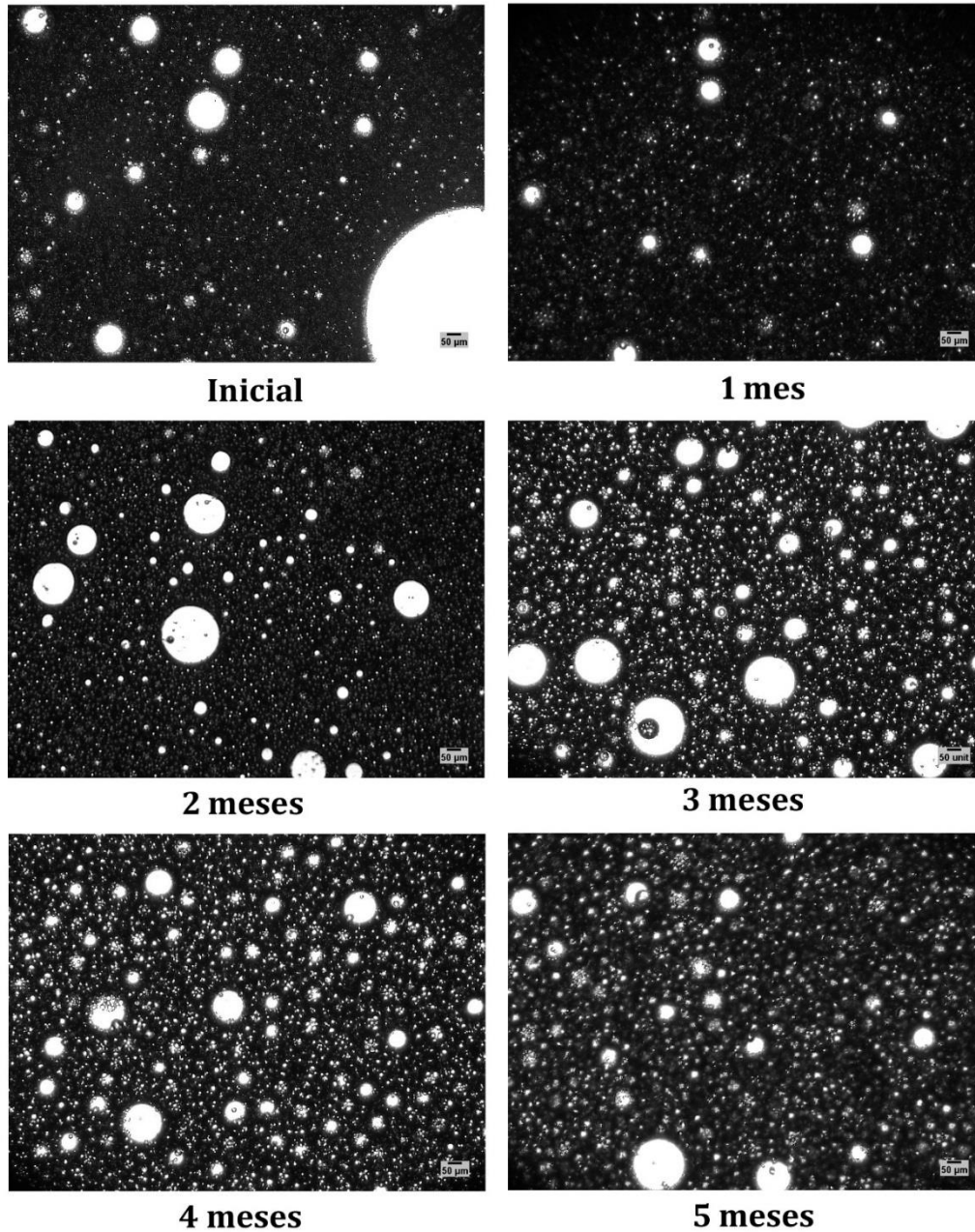
De acuerdo con McClemens [21], el tamaño de las gotas dispersas en un segundo fluido inmiscible depende de la velocidad angular ( $\omega$ ) y del tiempo de homogenización ( $t_h$ ); es decir, entre mayor sean ambas variables, las gotas serán más pequeñas, lo cual le proporcionara mayor estabilidad al sistema. El aumento en la estabilidad está relacionado con la ecuación de Gibbs-Deuhem  $\Delta G = A d\gamma$  (a temperatura y composición constante). Al disminuir el área de la gota el  $\Delta G$  disminuye de acuerdo con la ecuación anterior por tanto aumenta la estabilidad al sistema. Al observar las imágenes de la microestructura bajo diferentes condiciones de  $\omega$  y  $t_h$  (Fig. 2.1), es posible corroborar un aumento del diámetro de las gotas al disminuir dichas condiciones durante el proceso de homogenización. Sin embargo, al obtener gotas con diámetros mayores a la separación de las placas (gap), la estabilidad del sistema disminuye debido al aumento del  $\Delta G$  y a los procesos de maduración de Oswald. Esto dificultaría los experimentos posteriores. Además, es preciso mencionar que, para realizar estudios subsecuentes, el diámetro de las gotas es un factor importante, ya que puede complicar el flujo generado por fenómenos de confinamiento, pues ocurren interacciones hidrodinámicas que dificultan definir sus propiedades dinámicas con la rapidez de corte.



**Figura 2-1.** Emulsiones obtenidas a diferentes condiciones: (a) 3000 rpm, (b) 1500 rpm y (c) 800 rpm durante 3 minutos. Además, se muestran aquellas que fueron realizadas con: (d) 3,000 rpm, (e) 1,500 rpm y (f) 800 rpm durante 5 minutos. Se utilizó un gap de 50 micras. Las fotografías se tomaron con un aumento 7X.

Una emulsión muy estable es aquella en la cual, las gotas se encuentran lo suficientemente pequeñas y separadas entre sí, de tal forma que éstas no interactúan fuertemente. Sin embargo, un aumento en la fracción volumen incrementa la frecuencia de colisión y, por lo tanto, la probabilidad de que éstas coalescan [19, 10]. Con base a lo antes mencionado, se decidió aprovechar dicho fenómeno y poder obtener una emulsión modelo con las características deseadas.





**Figura 2-2.** Evolución de la morfología de la emulsión almacenada a 303.15 K, durante 5 meses. Debido a la poca visibilidad de la emulsión al utilizar un aumento de 7X, se decidió realizar la captura de imágenes en los experimentos posteriores con un aumento de 4X.

Durante el almacenamiento de la emulsión se observó (Figura 2.2) un aumento en el tamaño de las gotas debido a los procesos de coalescencia. En la Figura 2.2 se muestra el cambio del tamaño de las gotas durante cinco meses de análisis, en ella se puede observar que posterior a los tres meses el cambio en el tamaño de las gotas no

es significativo. De acuerdo con lo anterior se decidió dejar que la emulsión repose durante tres meses, esto con el objetivo de facilitar los estudios posteriores. La gran cantidad de gotas pequeñas en la emulsión le proporciona mayor estabilidad, siendo difícil la coalescencia de estas durante el proceso de almacenamiento. Dicha estabilidad se observa en el tubo, ya que no se aprecia un aumento en el grosor de la fase separada después de los cinco meses como se muestra en la Fig. 2.3.

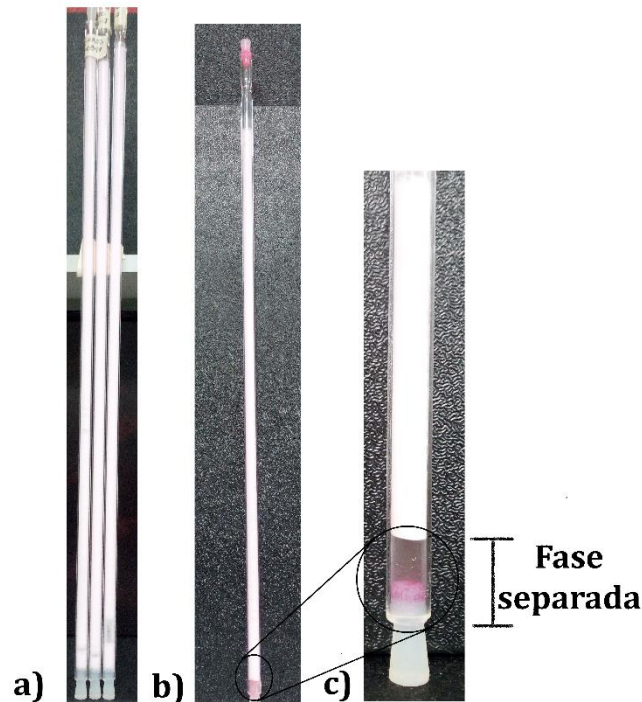
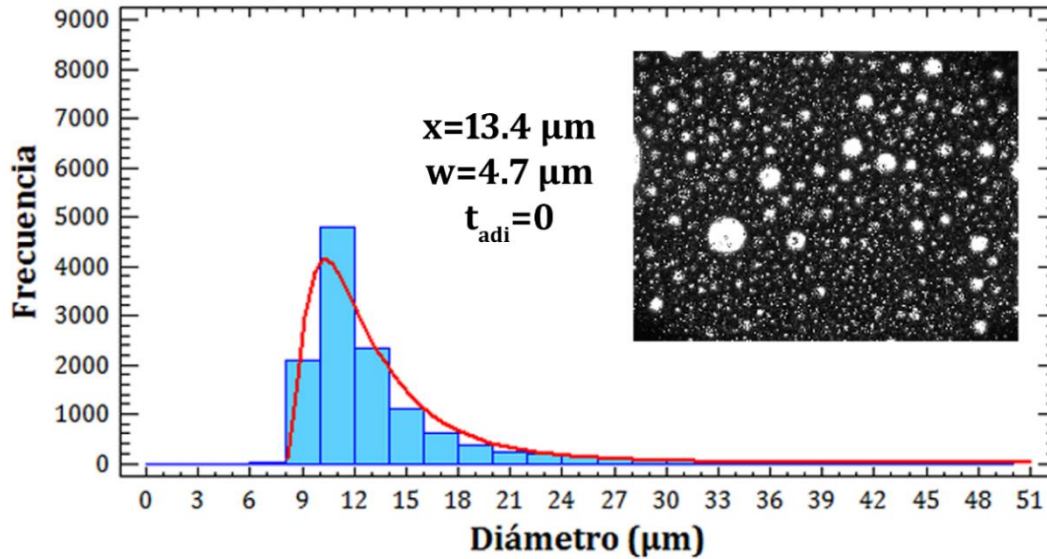


Figura 2-3: Estabilidad de la emulsión en tubos: (a) para el tiempo Inicial, (b) 5 meses y (c) aumento de la separación de la fase durante los 5 meses de almacenamiento a 303.15 K.

Tomando en cuenta los resultados reportados previamente, se determinó que, las mejores condiciones para la elaboración de la emulsión en los estudios realizados corresponden a: 3000 rpm durante cinco minutos, dejando que ésta madure por un periodo de tres meses. Al determinar el diámetro de las gotas con las condiciones anteriormente mencionadas, se encontró una distribución unimodal con una larga cola a tamaños grandes, y predominando aquellas con diámetros de  $13.4 \mu\text{m}$ . Lo anterior se muestra en la Figura 2.4.



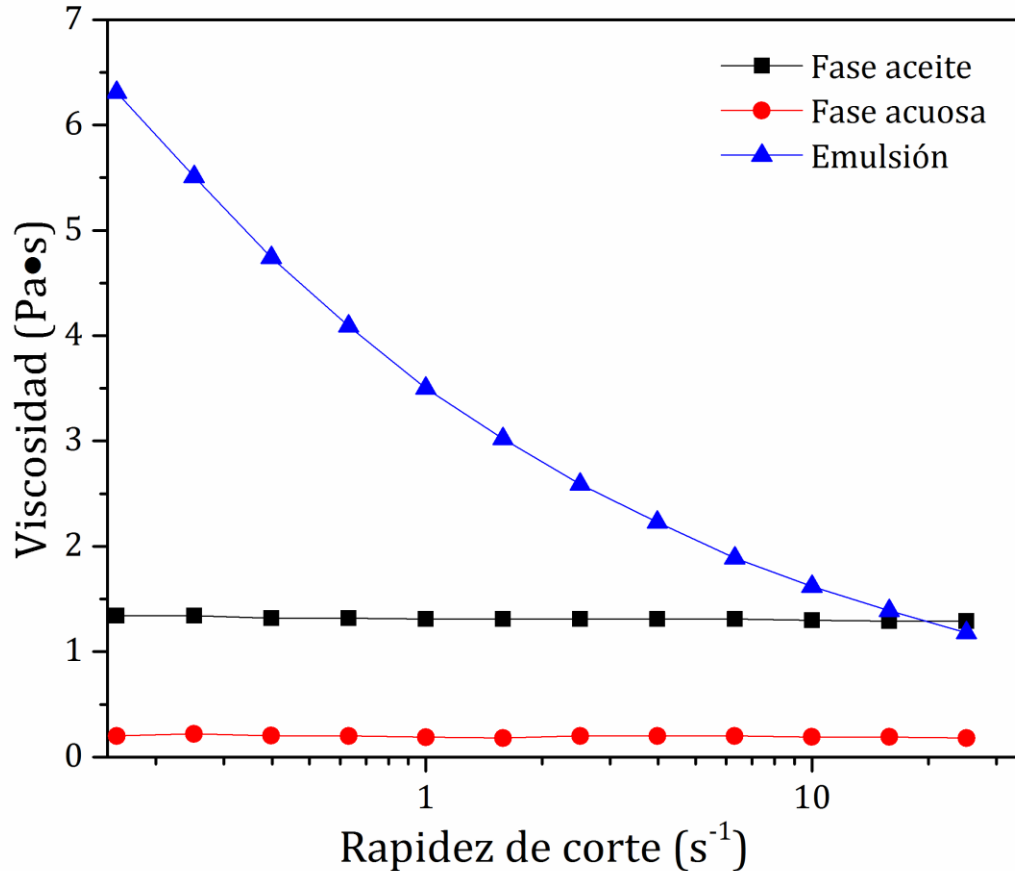
**Figura 2-4.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5\text{s}^{-1}$  para el tiempo adimensional inicial (cero).  $x = 13.4$  micras corresponde con el valor más probable de la distribución;  $w = 4.7$  micras es el ancho de la distribución; misma nomenclatura para las siguientes distribuciones.

## 2.2. Viscosidad en flujo cortante

En la Figura 2.5 se muestran las viscosidades obtenidas para la fase acuosa, fase aceite y aquella que corresponde a la emulsión obtenida al mezclar las anteriores. En ella se aprecia una viscosidad constante tanto para la fase acuosa como para la fase aceite bajo condiciones de flujo estacionario, esto dentro de un intervalo de  $0.01$  a  $30 \text{ s}^{-1}$ , siendo un comportamiento clásico de fluidos que esencialmente son newtonianos, de tal forma que la viscosidad de la fase aceite y la fase dispersa, son de  $1.34 \pm 0.095 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  y  $0.19 \pm 0.092 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , respectivamente.

En cambio, el comportamiento de la emulsión es completamente diferente. Claramente se observa un comportamiento no-newtoniano característico de un fluido plástico, pues su viscosidad depende de la rapidez de corte, disminuyendo de un valor de  $6.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (para  $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ ) hasta  $1.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $25 \text{ s}^{-1}$ ). Esta disminución se atribuye a la microestructura de la emulsión. De acuerdo con la literatura, el valor de la viscosidad es proporcional a la viscosidad de la fase continua para sistemas con una fracción volumen baja. Cuando la proporción de la fase dispersa aumenta, la interacción de las gotas induce un comportamiento más complejo y, por lo tanto, la viscosidad no sólo

depende del contenido de la fase dispersa, sino que también depende de factores como: fuerzas de interacción (floculación), la capacidad de deformación (tensión superficial, viscosidad), tamaño de gota y la distribución [20].



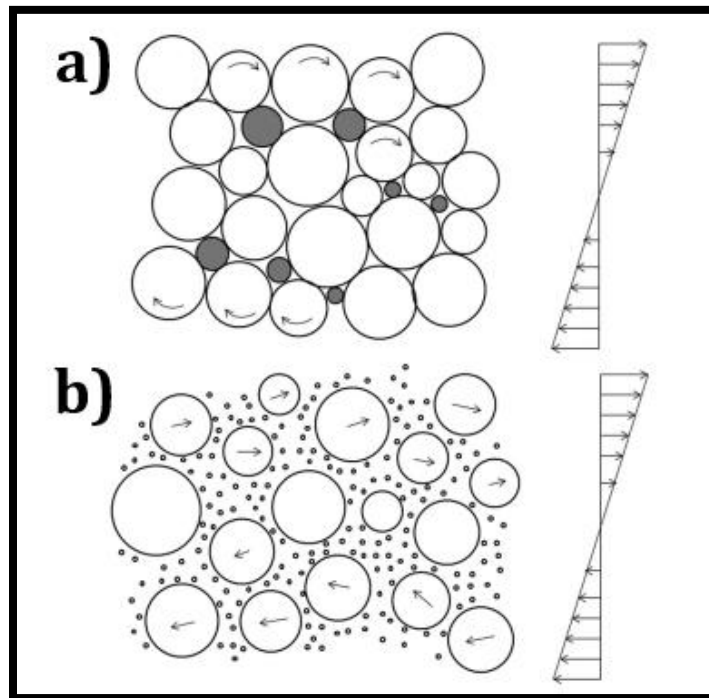
**Figura 2-5.** Viscosidad de la emulsión, fase continua y fase dispersa. La medida se llevó a cabo con la geometría de Couette, a 303.15 K para un intervalo de  $\dot{\gamma}$  de 0.1 a 30 s<sup>-1</sup>.

Al preparar una emulsión utilizando un homogeneizador, este no genera uniformidad, por lo que si la fase dispersa es alta, el tamaño y distribución de las gotas determinan el valor de la viscosidad. En consecuencia, una emulsión con distribución unimodal alcanza valores altos en su viscosidad; mientras que para distribuciones bimodales el valor de la viscosidad es menor.

Lo antes mencionado se debe al arreglo de las gotas. En el caso de las distribuciones unimodales, el arreglo hace que las gotas tengan esfuerzos de interacción mayores y que, por lo tanto, al aplicar un flujo se requiera de mayor esfuerzo para desplazar a las mismas. En el caso de las distribuciones bimodales, al tener dos

modos, se promueve que las gotas pequeñas se distribuyan entre las grandes y, por lo tanto, al aplicar un flujo, puedan moverse libremente [22]. En la Figura 2.6 se muestra cómo es la interacción entre las gotas tanto en distribuciones unimodales como bimodales cuando se aplica un flujo cortante.

Cabe señalar que, a diferencia de la viscosidad de las fases por separado, el aumento de la viscosidad en la emulsión se debe al ordenamiento de la microestructura, la cual presenta una distribución unimodal (Figura 2.4).



**Figura 2-6.** Movimiento de las gotas en un flujo cortante dependiendo para una emulsión: (a) unimodal y (b) bimodal. Tomado de Foudazi, R. (2012).

## Capítulo 3

### 3. Evolución de la microestructura en condiciones de flujo

Al aplicar un flujo externo a las emulsiones, la microestructura del sistema se puede modificar; es decir, los esfuerzos aplicados son capaces de redistribuir las posiciones de las gotas y pueden también ocurrir un cambio en el tamaño y la forma de la distribución de las gotas. Tales cambios se deben, entre muchos posibles fenómenos, a dos mecanismos principales: la deformación de las gotas que, eventualmente terminan rompiéndose en pequeños fragmentos y la colisión de las gotas, las cuales podrían o no coalescer. Dichos mecanismos dependerán de los parámetros  $Ca$ ,  $\lambda$  así como del tipo de flujo  $\alpha$  [8] [23]. Puesto que las viscosidades reportada en el capítulo anterior implican una alta razón de viscosidades:  $\lambda = \mu_d/\mu_m = 7.05$  (donde  $\mu_d$  es la viscosidad de la fase dispersa) entonces la microestructura se ve modificada principalmente por los fenómenos de coalescencia, ello debido a que para valores de  $\lambda > 3.5$ , no existe rompimiento de las mismas, sin importar la  $\dot{\gamma}$  que se aplique, de acuerdo a lo reportado en la literatura, [8], [24]. Lo antes mencionado se debe a que el esfuerzo cortante generado por la fase continua de baja viscosidad sobre la superficie de la gota de alta viscosidad, no tiene la magnitud suficiente para inducir la deformación necesaria para llevar a un rompimiento de la gota. Adicionalmente la vorticidad no permite que la deformación incremente debido a la rotación de la gota.

Por definición, la coalescencia de gotas requiere de la interacción de al menos dos de ellas. No obstante, no todas las colisiones de gotas terminan fusionándose en una. Por lo tanto, para determinar los procesos de coalescencia con mayor detalle, es fundamental determinar la frecuencia con la cual las gotas coalescen.

Experimentalmente, en las emulsiones, dicha tasa de colisiones frecuentemente se evalúa al estudiar la colisión y coalescencia de *dos gotas aisladas* [4]. Sin embargo, la coalescencia inducida por un flujo se puede evaluar también de manera indirecta, estudiando el tamaño de las gotas, así como la distribución del tamaño de las mismas y monitoreando su variación en función del tiempo. Por consiguiente, en este proyecto se utilizaron las distribuciones del diámetro de las gotas para entender el cambio de la microestructura en condiciones de flujo cortante. Este cambio se debe principalmente a los procesos de coalescencia.

En este capítulo, se presenta la evolución de la microestructura en una emulsión con fracción volumen alta de la fase dispersa, cuando ésta se somete a un flujo cortante. El Capítulo se dividirá en tres Secciones. En la primera de ellas, se muestra la evolución de la microestructura bajo un flujo cortante con  $\dot{\gamma}$  de  $7.5s^{-1}$ . En la segunda parte, se presenta uno de los fenómenos físicos observados en el estudio de emulsiones bajo un flujo cortante en sistemas confinados. Finalmente, en la última sección se analiza el efecto de la rapidez de corte en la morfología de la emulsión para una rapidez de  $3.75s^{-1}$  y  $15.0s^{-1}$ .

### 3.1. Evolución de la microestructura de la emulsión

Es importante mencionar que la metodología aplicada, consiste en la captura y procesamiento de al menos 25,200 imágenes para analizar la evolución de la microestructura con una rapidez de corte constante de  $7.5s^{-1}$  durante 7 horas. Por consiguiente, en las Figs. 3.1 a 3.6, se muestra imágenes y sus distribuciones *representativas* en función del tiempo adimensional.

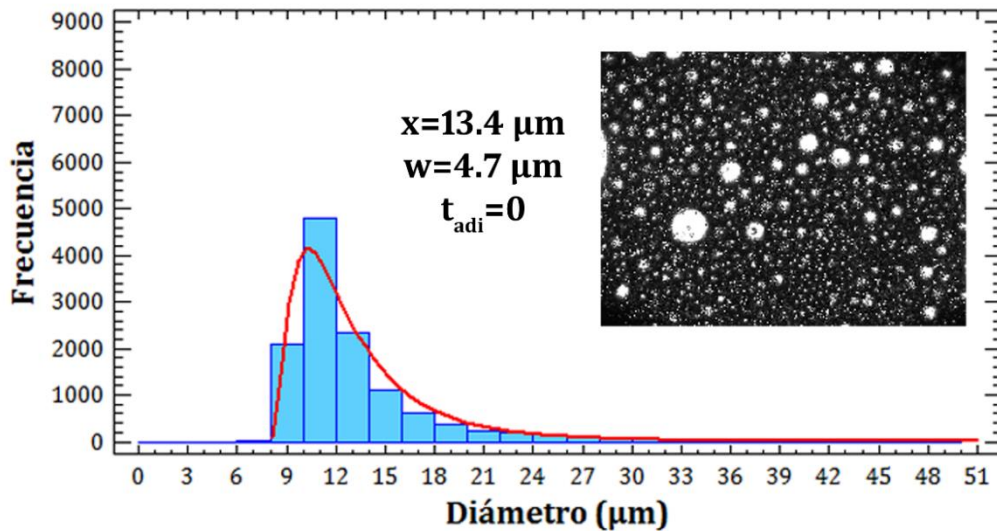
Por medio de la prueba de razón probabilística log (log “likelihood statistic”), que nos permite comparar dos modelos de ajuste, se determinó que el mejor ajuste de la distribución es el modelo “log-normal de 3 parámetros” para cada uno de los tiempos de muestreo.

Como se mencionó anteriormente, la resolución del equipo óptico y las características de la emulsión explicadas en el Capítulo 2, permiten el estudio de las

distribuciones desde un inicio de la aplicación del flujo, si bien con un error mayor en la determinación de la medida del diámetro de las gotas. Sin embargo, en una primera aproximación, es posible medir el diámetro de más de 4,000 gotas, como se muestra en el histograma de la Figura 3.1. Así, a pesar de esta limitación, los resultados obtenidos del análisis estadístico serán utilizados para tener *la distribución del diámetro de las gotas iniciales*. A continuación se comparan parejas de resultados para diferentes tiempos adimensionales en las Figuras 3.1 y 3.2, Figuras 3.3 y 3.4 y Figuras 3.5 y 3.6.

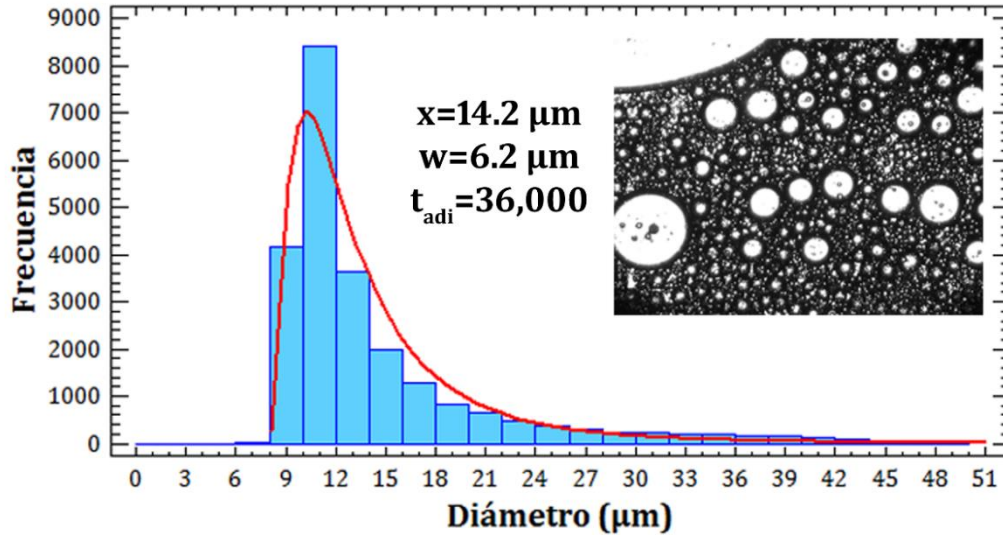
Al comparar los cambios ocurridos en la microestructura para los tiempos adimensionales  $t = 0$  y 36,000, el diámetro medio tiene un aumento notable de 13.4 a 14.26 $\mu\text{m}$  (Figura 3.1 y Figura 3.2). Igualmente, el ancho de la distribución presenta un cambio que va de 4.7 a 5.6 $\mu\text{m}$ .

El ancho de la distribución también es un parámetro importante, que indica que tan heterogénea es la muestra. En la Figura 3.2 se puede ver que para el tiempo 36,000 han aparecido gotas con diámetros mayores a 30 $\mu\text{m}$ . Con lo anterior se pueden explicar, el aumento en el diámetro medio y el ancho en la distribución.



**Figura 3-1.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5\text{s}^{-1}$  para el tiempo adimensional de flujo cero.  $x = 13.4$  micras corresponde con el valor más probable de la distribución;  $w = 4.7$  micras es el ancho de la distribución; misma nomenclatura para las siguientes distribuciones.





**Figura 3-2.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5\text{s}^{-1}$  para el tiempo adimensional de flujo 36,000.

Para tiempos del flujo aplicado más largos (mayores a 81,000), las gotas de la emulsión se observan más fácilmente, por una mejor transparencia de las imágenes, debido a una menor superposición de éstas. Esto es, cuando muchas gotas interactúan más entre sí —al estar en un flujo cortante— el número de colisiones aumenta, generando un incremento del tamaño promedio. Lo antes mencionado coincide con el aumento significativo del diámetro y el ancho de la distribución en los tiempos adimensionales 81,000 y 117,000, obteniéndose diámetros del orden de  $19.4$  y  $18.6 \mu\text{m}$ , respectivamente.

Igualmente, la microestructura presenta una mayor dispersión de gotas, ya que el ancho de la distribución alcanza valores de  $10 \mu\text{m}$  para un tiempo adimensional de 81,000, observándose también un aumento en la cantidad de gotas mayores a  $30 \mu\text{m}$ . De igual forma, en la Figura 3.3, se puede observar el crecimiento de un segundo modo para diámetros de gotas que van de  $33$  a  $42 \mu\text{m}$ , por lo que, a partir de este punto, la interacción entre gotas ha generado un segundo grupo de gotas de diámetros más grandes, que también comienzan a dominar en el cambio de la microestructura.

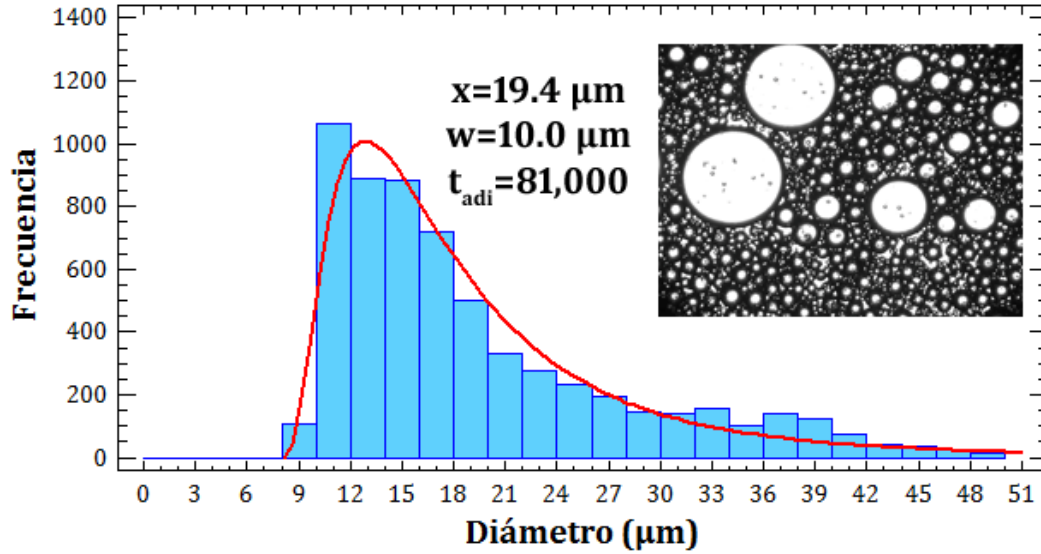


Figura 3-3. Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5\text{s}^{-1}$  para el tiempo adimensional de flujo 81,000.

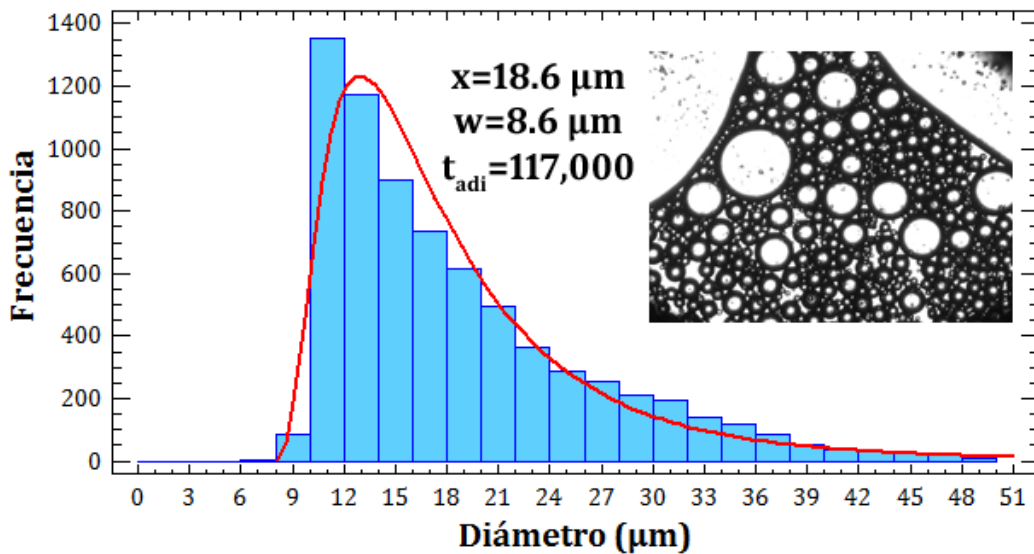


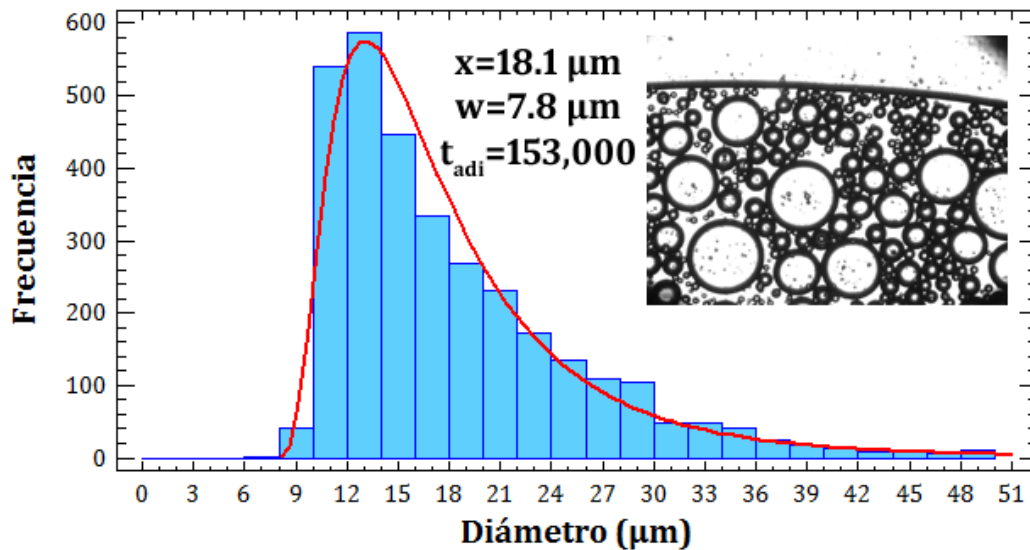
Figura 3-4. Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5\text{s}^{-1}$  para el tiempo adimensional de flujo 117,000.

Otra característica de la evolución de la estructura es el cambio en la forma del histograma, disminuyendo las gotas con diámetros mayores de  $37\mu\text{m}$ , aunado a un aumento de gotas con diámetros de  $13\mu\text{m}$ . Esta última condición podría ser resultado de la coalescencia entre sí de las gotas pequeñas, simultáneamente con coalescencia de gotas grandes, u otro mecanismo de creación, que podría deberse a Maduración de Ostwald. Ello se aprecia en la Fig. 3.4 (para el tiempo 117,000) pues se tiene mayor claridad en las imágenes y un mayor número de gotas grandes. Por consiguiente, dicha

disminución en el diámetro medio y ancho de la distribución para estos tiempos es debida a este cambio en la población de gotas.

A tiempos mayores a 117,000 se estima que tanto la media del diámetro, como el ancho en la distribución continúen modificándose, debido a fenómenos de coalescencia en las gotas. Sin embargo, para los tiempos 153,000 y 189,000 (Figs. 3.5 y 3.6 respectivamente) se observa una disminución en ambos valores, pasando de 18.2 a 17 $\mu\text{m}$  en el diámetro medio, y de 7.8 a 6.1 $\mu\text{m}$  en el ancho de la distribución.

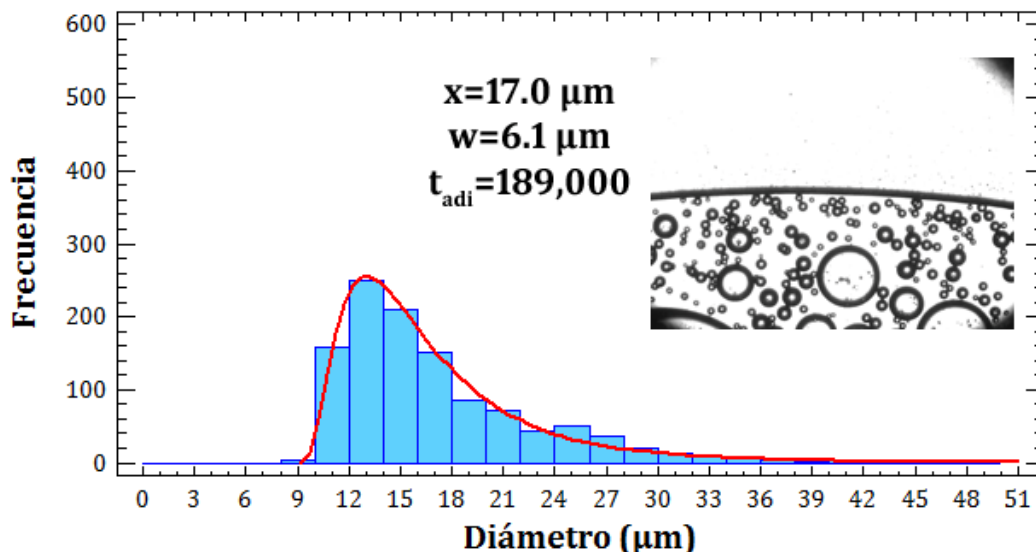
Este resultado contrasta con los aquellos observados en las fotos de sus respectivas distribuciones (Figura 3.5 y 3.6), donde se observa un cambio evidente en la microestructura. Dicho fenómeno se atribuye al cambio en la distribución dentro del histograma, donde se ve que las gotas pequeñas han disminuido considerablemente, mientras que las gotas con diámetros mayores a 30 $\mu\text{m}$  casi han desaparecido.



**Figura 3-5.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5\text{s}^{-1}$  para el tiempo adimensional de flujo 153,000.

Hasta este punto, sólo se han considerado los mecanismos de coalescencia como posibles responsables del cambio de la microestructura. Sin embargo, existe otro fenómeno en el cual las gotas grandes—que tienen un menor potencial químico—crecen a expensas de las chicas (con mayor potencial químico) como resultado de procesos difusivos inducidos por tales diferencias. A dicho fenómeno se le conoce como

maduración de Ostwald. En consecuencia, esta disminución en el diámetro medio y en la polidispersidad de la emulsión se podría atribuir a este fenómeno y que, en conjunto con la coalescencia, la disminución en la frecuencia de las gotas es aún mayor.



**Figura 3-6.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de corte de  $7.5\text{s}^{-1}$  para el tiempo adimensional de flujo 189,000.

Un aspecto importante del incremento del diámetro, que puede ser apreciado en las fotografías para los últimos tiempos de análisis, se tiene cuando existen gotas mayores a  $50\mu\text{m}$ , las cuales debido a las limitaciones experimentales de este proyecto requiere de un método de análisis diferente, y por ello en los histogramas presentes se observa una disminución en el diámetro medio y la dispersión de las gotas en la emulsión.

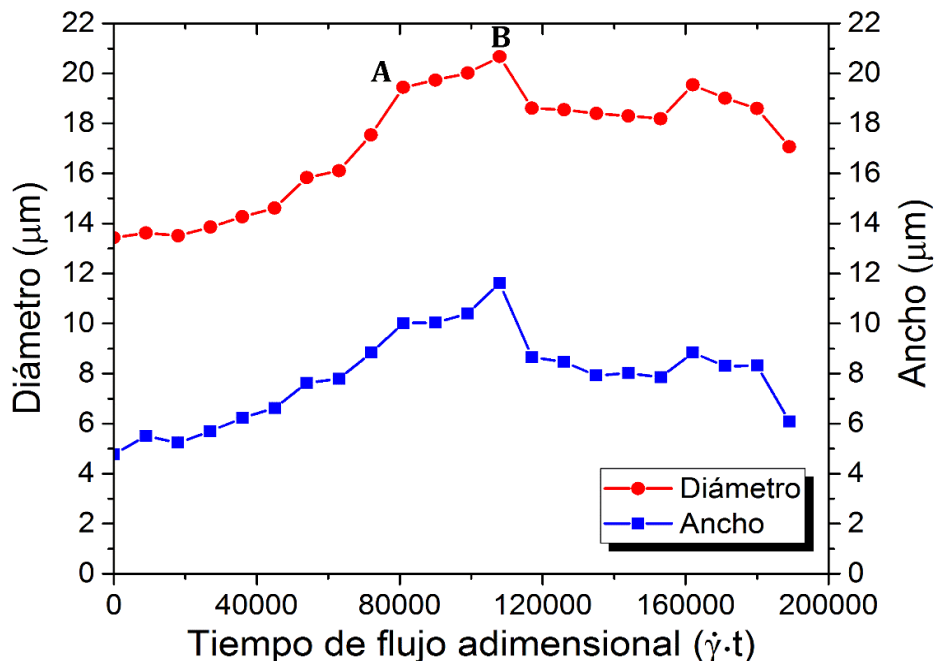
Para diámetros mayores a 50 micras, se observa una elongación de las gotas cuando éstas superan por mucho el tamaño de la separación entre placas. Incluso, algunas de éstas llegan a cubrir todo el campo de observación, lo que dificulta la determinación del diámetro e impide obtener una observación detallada de su morfología, siendo ésta la principal razón para no considerar, dentro del estudio realizado por ahora, gotas mayores a la separación entre las placas.

Evidentemente, los fenómenos de coalescencia dependen de la interacción de al menos dos gotas, las cuales no necesariamente tienen que tener el mismo volumen, pudiéndose observar diversas combinaciones de tamaños. A modo de ejemplo, se

tomaron como referencia dos combinaciones simples: la combinación de dos gotas con el mismo volumen, y la combinación de una gota con volumen  $v$  y otra con volumen  $2v$ . Al evaluar la evolución morfológica, se tiene que inicialmente el diámetro medio es de  $13.5 \mu\text{m}$ . Posteriormente, si durante el flujo se presenta la interacción entre dos gotas del mismo volumen ( $v+v$ ), se sabe que estas gotas evolucionan a gotas con diámetros del orden de  $19 \mu\text{m}$ , que justamente corresponde al primer máximo local de la Fig. 3.7 (señalado con *A*). Para la combinación de las gotas iniciales es con 3 volúmenes ( $v+2v$ ), las gotas evolucionan a diámetros del orden de  $21 \mu\text{m}$  que, de igual manera, coincide con el siguiente máximo observado en la Fig. 3.7 (señalado con *B*).

La eficiencia del proceso de coalescencia, es proporcional al tiempo de colisión y el tiempo que tarda una gota en expulsar la capa de fase continua que se encuentra entre las dos gotas iniciales. Dicho tiempo depende de muchos factores, como son: la razón de viscosidad entre fases, el valor del capilar ( $Ca$ ), la rapidez de corte, la vorticidad, el ángulo de contacto y la separación entre gotas [5, 4].

Si analizamos los cambios de los parámetros considerando coalescencia de gotas, se puede observar la existencia de dos tiempos, los cuales se marcan en la Fig. 3.7 como Puntos *A* y *B*. El tiempo *A* podría indicar un tiempo característico del flujo para la coalescencia de dos gotas del mismo volumen, mientras que el tiempo *B*, correspondería a la escala de tiempo necesaria para la combinación de dos gotas con un volumen total de tres volúmenes ( $1v+2v$ ), siendo más lento este último. La existencia de estos dos tiempos, se debe a que inicialmente, el ancho de la distribución es estrecho y con un gran número de gotas pequeñas. Por lo tanto, la variabilidad en el tamaño de gotas presentes es menor, y la probabilidad de que dos gotas del mismo tamaño se encuentren, es alta. Sin embargo, al avanzar en el tiempo, el ancho de la distribución también cambia, y la probabilidad de colisión entre dos gotas de volumen  $2v$ , con otra de volumen  $v$ , aumenta, correspondiendo al segundo máximo en la Fig. 3.7.

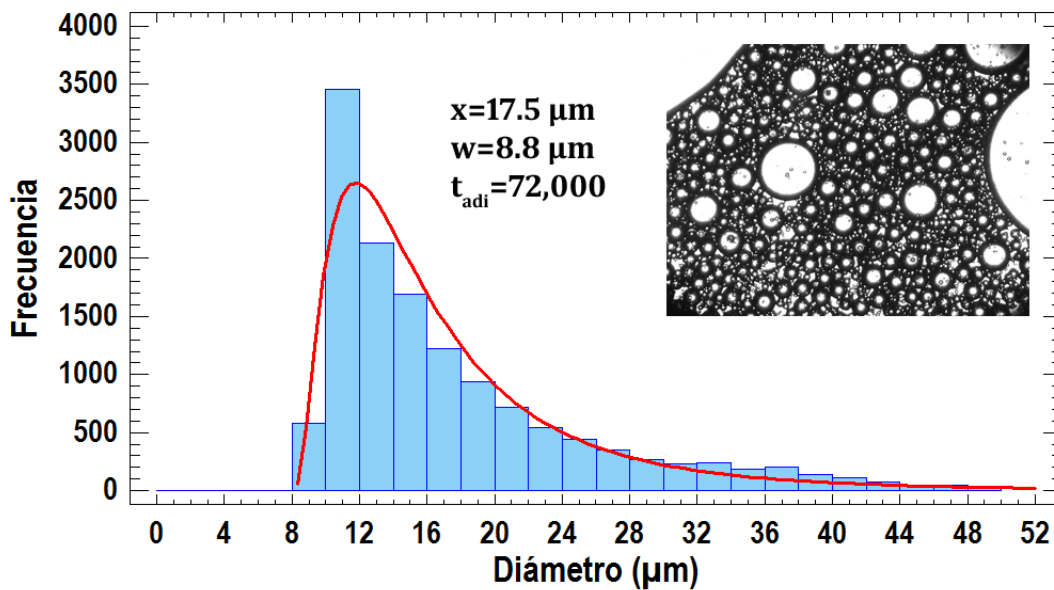


**Figura 3-7.** Evolución de la media y ancho de la distribución del diámetro de las gotas, en función del tiempo para una rapidez de corte de  $7.5 \text{ s}^{-1}$ .

Posterior al tiempo *B*, se presenta una disminución en la media y ancho de la distribución, contrario al aumento que se esperaría, y que podría estar relacionado con el tiempo necesario para que fenómenos de *maduración de Ostwald* modifiquen la población. En la cinética de maduración de Ostwald, gotas grandes crecen a expensas de las más pequeñas y, por tanto, el aumento en el diámetro de las gotas ya no es lineal. De tal forma que después de este tiempo, el crecimiento del tamaño medio de las gotas se debe posiblemente a maduración de Ostwald. Aunado a estos fenómenos, se tiene la limitación relacionada con las características del equipo de medición, el cual tiene un área de observación limitada. Por ello, cuando las gotas comienzan a tener diámetros mayores a los  $50 \mu\text{m}$ , es difícil realizar una caracterización completa de la evolución microestructural, pues la forma de las gotas es frecuentemente irregular y, por lo tanto, determinar sus diámetros es ambiguo.

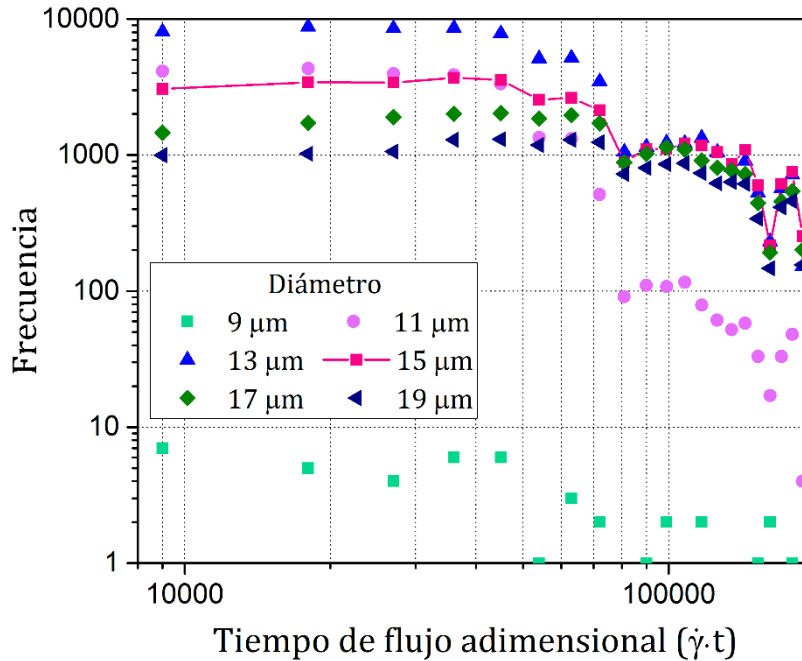
También es posible analizar por separado la frecuencia para cada uno de los diámetros y así observar la cinética de cada uno de los diámetros. Los resultados descritos en la Fig. 3.7, nos describen la evolución de las características principales de la población de gotas. En dicha población la media nos muestra cuáles predominan para

ese periodo de tiempo analizado. No obstante, el aumento en el diámetro promedio posterior al punto *B*, se debe al aumento considerable de gotas con diámetros en el rango de 36 a 50  $\mu\text{m}$ , incrementando un 36% con respecto al tiempo anterior (72,000) a este punto. Lo anterior se muestra en la Figura 3.8. En el caso del punto *B*, al comparar un estado previo a este, de igual forma se observa un aumento en la cantidad de gotas con diámetros de un rango de 29 a 41  $\mu\text{m}$ . Evidentemente, si se pudiera cuantificar diámetros mayores a 50  $\mu\text{m}$ , podríamos observar cómo crece la cantidad de estas gotas y el comportamiento del diámetro de gotas siempre incrementaría para la Fig. 3.7.



**Figura 3-8 :** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $7.5\text{s}^{-1}$  para un tiempo adimensional de flujo de 72,000.

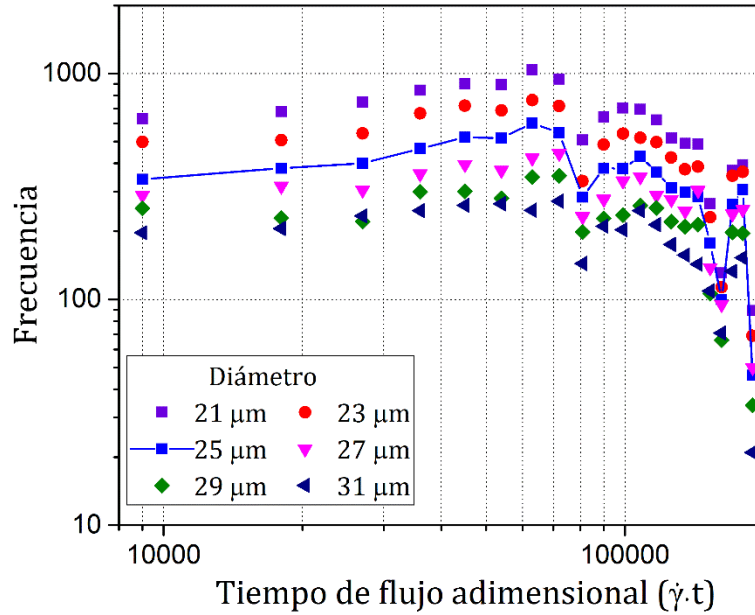
En las Figuras 3.9 a 3.11 se muestra la evolución de la frecuencia para diferentes diámetros de gota (diferentes marcas de clase: *MdC*), en función del tiempo. En ellas se puede apreciar el tiempo de interacción entre las gotas para finalmente coalescer. Es decir, se observa que para cada uno de los diámetros hay un lapso en el que se mantiene constante la cantidad de gotas o disminuyen; no obstante, si en un determinado tiempo estas coalescen, su frecuencia decrece. Así para las gotas con diámetros entre 9 a 19  $\mu\text{m}$ , este tiempo adimensional es de 72,000, ya que posterior a éste, para estas *MdC* su frecuencia decrece.



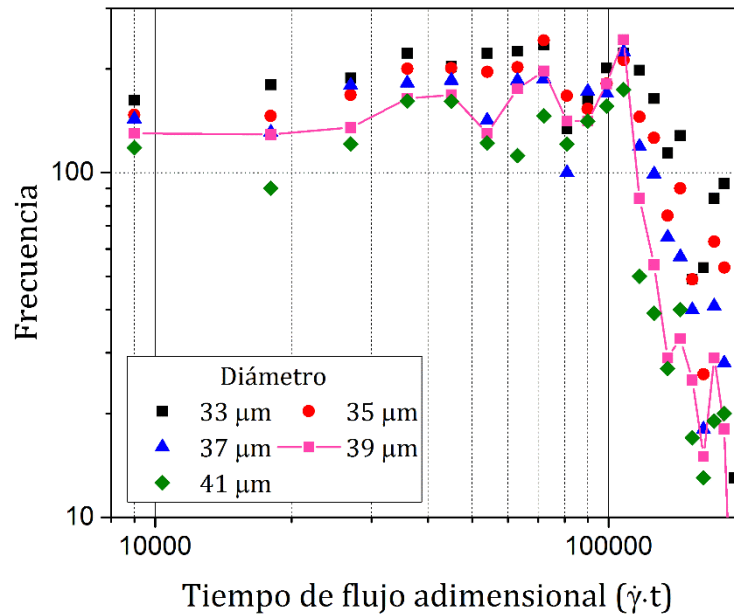
**Figura 3-9.** Evolución del diámetro de las gotas por marca de clase: 10 a 19 micras en función del tiempo para una rapidez de corte de  $7.5\text{s}^{-1}$ . Se reportan el valor del mínimo diámetro considerado en la marca de clase, donde el número de clases corresponde a 25 para un rango de  $0\mu\text{m}$  a  $50\mu\text{m}$ ; misma nomenclatura para las siguientes distribuciones.

El tiempo adimensional de flujo en el cual coalescen las gotas con diámetros de 21 a  $31\mu\text{m}$  es de 171,000. De igual forma, después de dicho tiempo (171,000), estas disminuyen considerablemente. Sin embargo, para las gotas mayores a  $31\mu\text{m}$  el tiempo que les toma en coalescer es de 117,000. De lo anterior se puede ver que en general todos los diámetros disminuyen con el tiempo, lo cual demuestra nuevamente la presencia de los fenómenos de coalescencia y *maduración de Ostwald*, en el cambio de la microestructura cuando se someten a un flujo cortante. Para gotas mayores a  $31\mu\text{m}$ , se observa que la disminución de éstas es más pronunciada. Esto podría estar relacionado con la prevalencia del fenómeno de *maduración de Ostwald*, que hace que las gotas crezcan rápidamente en una mayor proporción, y cuya tasa crece para gotas grandes que se consumen a las vez más rápido a las muy pequeñas.



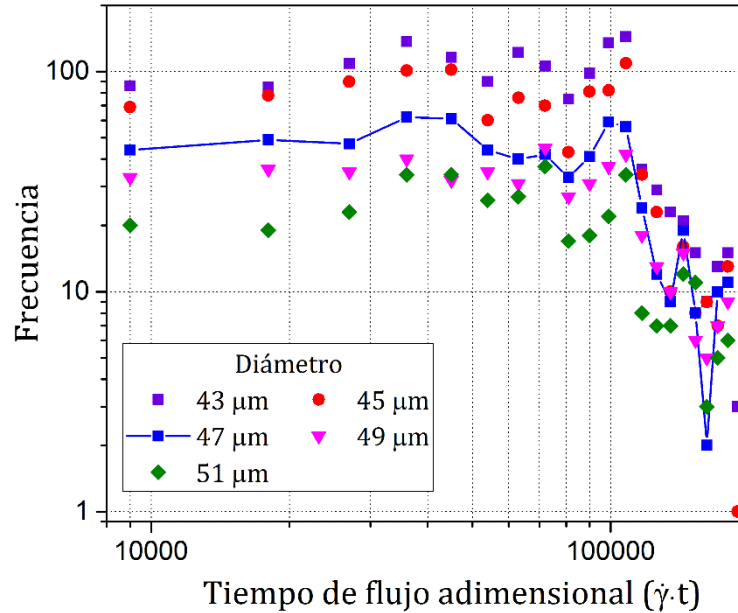


**Figura 3-10.** Evolución de las gotas por marca de clase: 21 a 31 micras en función del tiempo para una rapidez de corte de  $7.5s^{-1}$ .



**Figura 3-11.** Evolución de las gotas por marca de clase: 33 a 41 micras en función del tiempo para una rapidez de corte de  $7.5s^{-1}$ . Se reportan la media de la marca de clase.

En la Figura 3.9 se observa que al acercarse el tiempo adimensional de flujo ( $t_{adif}$ ) de 72,000, las gotas con diámetros de  $13\mu m$  sufren una disminución considerable, pasando de más de 4,000 gotas a 1,000 gotas—un decremento de casi 75%— y el mismo fenómeno parece que ocurre con las gotas con diámetros de  $19\mu m$ , disminuyendo de 1,200 a 700. Lo anterior corresponde con el Punto A de la Fig. 3.7.



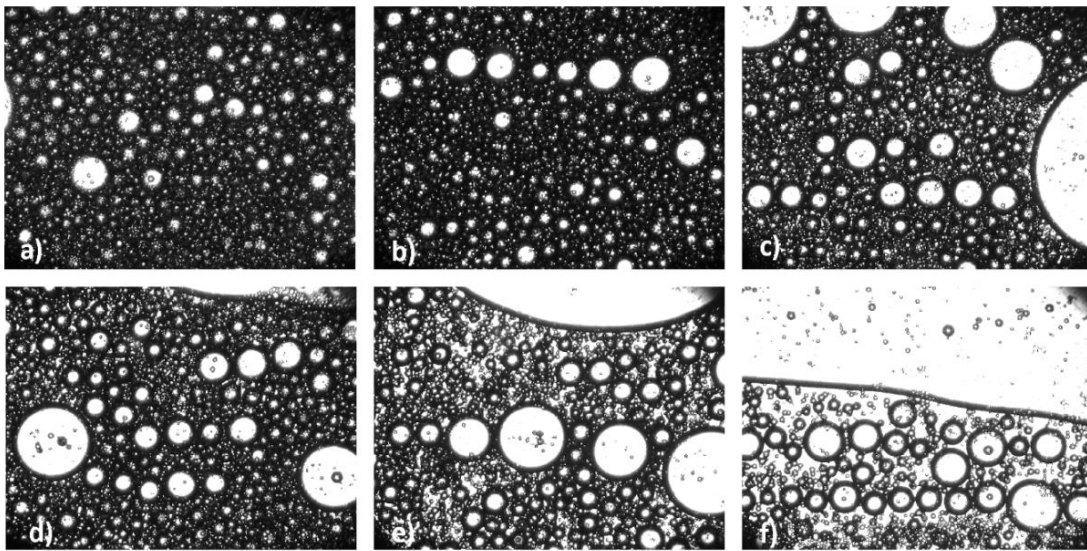
**Figura 3-12.** Evolución de las gotas por marca de clase: 43 a 51 micras en función del tiempo para una rapidez de corte de  $7.5\text{s}^{-1}$ . Se reportan la media de la marca de clase.

Mostrando nuevamente la interacción y posterior coalescencia de dos gotas del mismo volumen ( $13\ \mu\text{m}$ ), como consecuencia de esto, la  $MdC$  de  $19\ \mu\text{m}$  debería de aumentar del orden de 1000 gotas, atenuando sustancialmente la disminución de la frecuencia de las gotas por su propia coalescencia. De hecho, en la Fig. 3.9 la disminución es menos del 40% de la frecuencia. Si esta situación prevalece, entonces la coalescencia de la  $MdC$  de  $19\ \mu\text{m}$  debe ser mayor que la evolución de frecuencia que se observa, acercándose a un decremento aproximado de 2,200 a 700 (una reducción de la cercana a 70%, y comparable a la tasa de coalescencia para la clase de  $13\ \mu\text{m}$ ).

En el caso de la interacción de  $3v$ , se observa en la Fig. 3.10 un aumento de las gotas con diámetros de  $21\ \mu\text{m}$  para un  $t_{adif}$  de 108,000 y que, de igual forma corresponde con el Punto B. Para gotas mayores a  $31\ \mu\text{m}$  su frecuencia es considerablemente menor, siendo del orden de 100 gotas en todo el tiempo de análisis. Esto podría sugerir la preponderancia de la *maduración de Ostwald* que, aunado al fenómeno de coalescencia, favorece el incremento en el diámetro de las gotas y por tanto éstas disminuyen considerablemente, siendo más marcada a partir del tiempo 117,000. Por tanto, nunca se obtiene una frecuencia alta para un diámetro de gotas  $> 31\ \mu\text{m}$ .

### 3.2. Ordenamiento de la microestructura

Al estudiar la evolución de la microestructura de una emulsión en flujo, el confinamiento de ésta provoca también un ordenamiento de las posiciones de las gotas. La Figura 3.13 muestra la morfología de una emulsión en estado estacionario (a); en ella las gotas inicialmente no presentan ningún tipo de ordenamiento —correlación entre las posiciones de las gotas—, predominando las gotas con diámetro de  $13\ \mu\text{m}$  como se mencionó anteriormente. Sin embargo, al aplicar un flujo cortante de  $\dot{\gamma} = 7.5\text{s}^{-1}$  después de un lapso, se observa un ordenamiento (Imágenes de la (b) a la (f) de la Figura 3.13). Claramente se puede apreciar que las gotas comienzan a alinearse una tras otra en la dirección del flujo, sin que dicha orientación preferencial dependa de su tamaño.



**Figura 3-13.** Ordenamiento de la microestructura de una emulsión con una fracción volumen de 0.7, la cual fue expuesta a una rapidez de corte de  $7.5\text{s}^{-1}$ . Dónde: a) corresponde a tiempo cero, b) 6, c) 37 d) 66, e) 119 y f) 221 minutos de análisis.

Este tipo de ordenamiento se les conoce como collares de perlas, cadenas. Tales ordenamientos se presentan como estados intermedios entre la microestructura de la emulsión inicial, donde las gotas se encuentran desordenadas y con un estado de menor entropía caracterizado por gotas de tamaños intermedios resultado de coalescencia de gotas y la formación de estructuras unidimensionales, que son estructuras propias de

sistemas confinados; los resultados experimentales son equivalentes a los reportados por Van [3].

Lo anterior se puede explicar para periodos de tiempo largos: la coalescencia provoca el incremento del diámetro de las gotas que, al superar la distancia de separación entre las dos placas, éstas se deforman debido a los esfuerzos generados por (a) el flujo y (b) el confinamiento, de tal forma que las gotas comienzan a elongarse. Dicho fenómeno se observa en los experimentos aquí reportados a partir del tiempo adimensional 144,000, y que continúa hasta el final del análisis (189,000). A diferencia de lo reportado para emulsiones de fracción volumen bajas [1] [14] [3], en las cuales se observa múltiples cuerdas o bandas, cabe hacer notar que en este tipo de experimentos no es posible observar su morfología completa, pues siempre se observa sólo una pequeña fracción del campo del flujo.

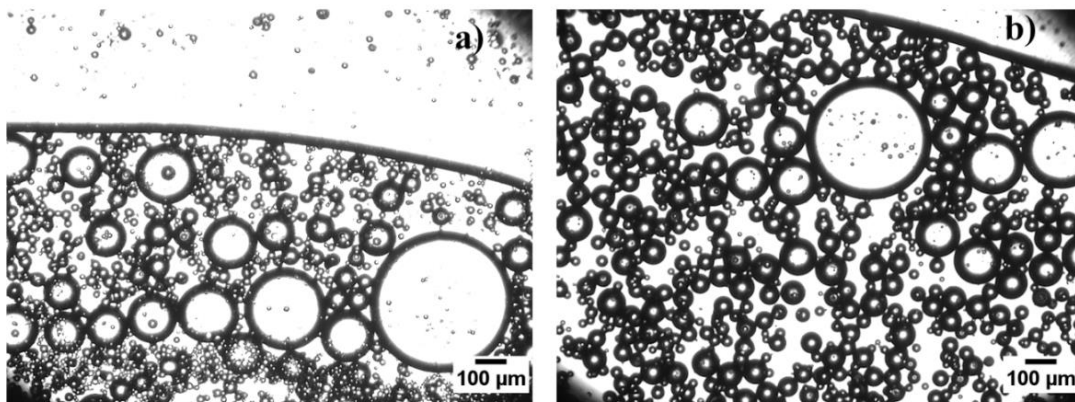
Sin embargo, en la Figura 3.13, las Imágenes (d)-(f) muestran (porciones de) gotas enormes de formas irregulares, que a tiempos largos en el experimento se observan como grandes bandas —que ocupan una gran franja horizontal del campo visual del flujo— como si éstas fuesen una sola fase de gran extensión. Cabe mencionar que el ancho de ésta última aumenta de extensión con el tiempo hasta alcanzar miles de micras. El crecimiento de las grandes gotas mediante procesos de *maduración de Ostwald* se vuelven dominantes a tiempo largos, hasta alcanzar una separación de las fases casi bimodal.

De los cuatro tipos de ordenamientos reportados por Pathak, J. et al 2002, Van, P. et al 2008 y Peng, X. et al 2011 sólo se observa claramente el ordenamiento en cadenas de las gotas. Las diferencias marcadas entre esos estudios y lo reportado, relativos a la evolución de la microestructura podrían atribuirse a la alta fracción volumen y a la alta relación de viscosidades (mayor a 6). Para un alto valor de la razón de viscosidades la deformación de las gotas es más difícil.

Debido a la gran cantidad de gotas y a la dispersión del diámetro de las mismas, es posible que presenten una evolución de la microestructura diferente a lo reportado en

sistemas de baja fracción volumen. Esto es, es factible que varios de los fenómenos antes mencionados pueden coexistir para un mismo tiempo. Lo anterior se puede apreciar en la Figura 3.13 (f) donde se observa que en la parte superior existe la formación de una gruesa cuerda, mientras que por debajo existen rosarios, así como pequeñas gotas distribuidas de forma aleatoria o presentando un proceso de inestabilidad que precede a la coalescencia múltiple, conocido como floculación.

De acuerdo con Van, Pathak y Peng [1] [3] [14] el tamaño relativo de las gotas en sistemas confinados es un factor importante durante la evolución de la microestructura, debido a que, el ordenamiento observado se facilita por las fronteras y depende de la separación entre las dos placas, las viscosidades, la tensión interfacial y de la razón de corte del flujo y del tiempo de flujo aplicado. Dicho fenómeno se puede apreciar en la Fig. 3.14, donde claramente se observa que cuando las gotas presentan un diámetro del mismo orden, o mayor a la separación entre las placas, las gotas presentan un ordenamiento (a), mientras que, cuando éstas son menores al gap, se encuentran distribuidas de forma aleatoria (b).



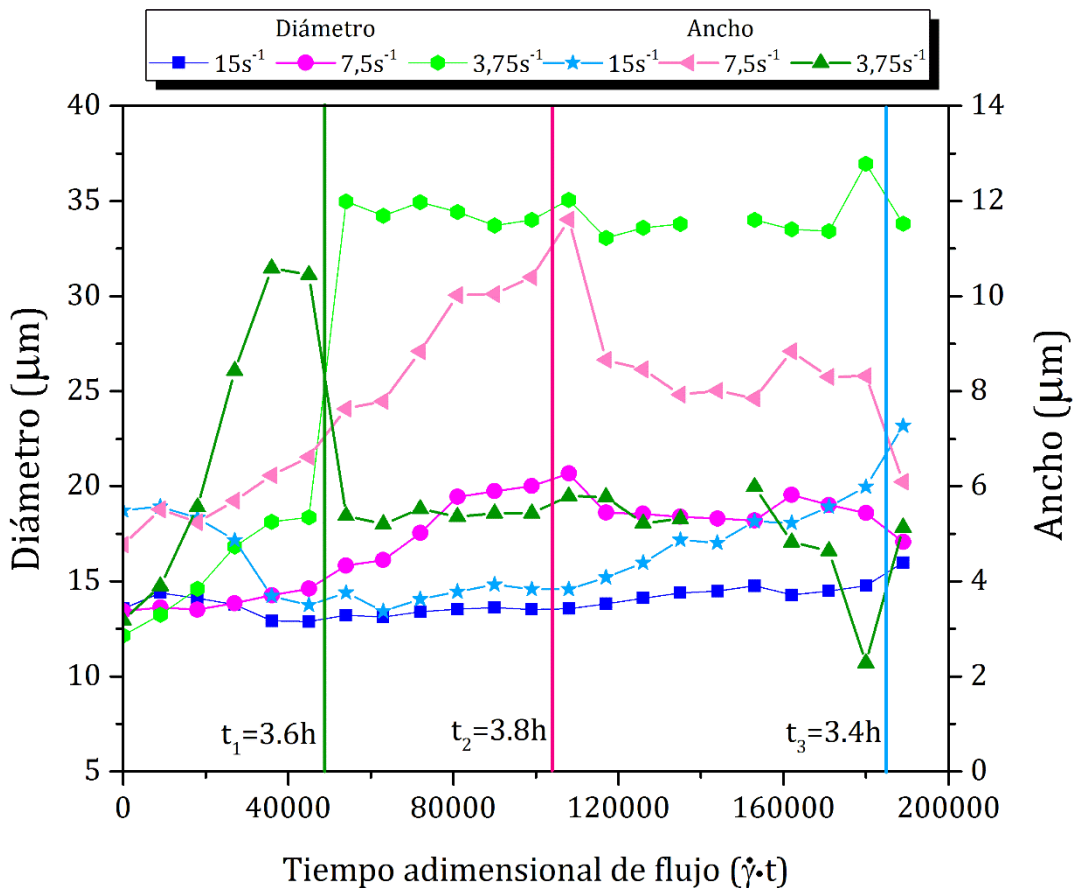
**Figura 3-14.** Efecto del confinamiento en la microestructura de la emulsión en un flujo cortante de 7.5 con un gap de 50 micras. a) Para gotas mayores a 50 micras. Mientras que en b) la mayoría de las gotas son menores al gap

Dicho lo anterior, para una emulsión con una fracción de 0.7 de la fase dispersa, las interacciones hidrodinámicas y la coalescencia se vuelven importantes. De acuerdo con Peng (2011), las diferentes morfologías observadas se pueden entender cuantitativamente con base en el incremento en el tamaño de las gotas, así como en el aumento del número de las mismas debido al incremento en la fracción volumen.

### 3.3. Efecto de la rapidez de corte en la microestructura

En esta Sección, se presentan resultados sobre el efecto que la rapidez de corte,  $\dot{\gamma}$ , tiene sobre la evolución de la microestructura. Como se mostró anteriormente, el flujo cortante confinado tiene un efecto significativo en dicha evolución que depende del tamaño promedio de las gotas. Para gotas pequeñas (a tiempos cortos) la coalescencia tiene un efecto importante.

El proceso de *maduración de Ostwald* tiene una contribución significativa para gotas de tamaños mayores a los  $30\mu\text{m}$ , generalmente observado después de un tiempo más prolongado, y cuando los cambios de la estructura debido a la alta frecuencia de colisiones ha decaído.



**Figura 3-15.** Efecto de la rapidez de corte en la microestructura de la emulsión O/W en función del tiempo adimensional de flujo.

Es también claro que estos fenómenos podrían verse afectados al modificar  $\dot{\gamma}$ , debido (a) al cambio de la frecuencia de las colisiones entre las gotas, así como (b) del tiempo de contacto, el periodo durante el cual un par de gotas mantienen una mayor cercanía. El primero depende la rapidez de corte y de la fracción volumétrica, mientras que el tiempo de cercanía depende inversamente de la rapidez de corte y de las viscosidades de los líquidos. Sin embargo, tales dependencias son extremadamente difíciles de cuantificar por el momento, pues no se tienen suficientes modelos teóricos ni datos experimentales.

Es por ello que según sea el caso, y al cambio en el flujo generado con las nuevas condiciones, la microestructura podría mostrar diferentes evoluciones de las poblaciones de gotas, dependiendo de la  $\dot{\gamma}$  que se aplique. Dichos cambios en la evolución, pueden ser apreciados en la Fig. 3.15. De manera general, puede observar que tanto el diámetro medio, como el ancho de la distribución son muy diferentes para cada una de las  $\dot{\gamma}$  estudiadas ( $3.75, 7.5$  y  $15\text{s}^{-1}$ ).

Al analizar el comportamiento cuando  $\dot{\gamma} = 3.75\text{s}^{-1}$  (en la Fig. 3.14), se observa que tanto la heterogeneidad de las gotas como su tamaño aumentan significativamente para los primeros tiempos adimensionales (0 a 36,000); e. g., el tamaño medio crece más del 100%, alcanzando un valor medio de 34-35 $\mu\text{m}$ . Igualmente se observa un marcado aumento en la dispersión del diámetro de las gotas con valores altos del ancho de la distribución (del orden de 11 $\mu\text{m}$ ) a partir del tiempo adimensional ( $t_{adif}$ ) 27,000. No obstante, a partir del  $t_{adif}$  45,500 éste disminuye; mientras que, el tamaño de las gotas para este tiempo presenta un aumento significativo (35 $\mu\text{m}$ ).

Posterior al  $t_{adif} = 45,000$ , ambos valores se mantienen esencialmente constantes (Fig. 3.14). Este comportamiento difiere considerablemente al obtenido para los otros dos valores de  $\dot{\gamma}$  estudiados, siendo esta la razón por la cual el  $t_1$  (adelante se define  $t_1$ ) es considerado en el punto intermedio entre el máximo y mínimo de estos dos parámetros (Ancho y media de distribución).

Cuando el flujo aplicado es de  $\dot{\gamma} = 7.5\text{s}^{-1}$ , se observa una evolución más lenta en los primeros tiempos adimensionales de flujo ( $t_{adif}$ ) de análisis, con respecto a la  $\dot{\gamma}$  de  $3.75\text{s}^{-1}$ , donde el diámetro medio aumenta cuasi-linealmente hasta las  $20\mu\text{m}$  para un tiempo de  $t_{adif} = 108,000$ , para posteriormente disminuir drásticamente en el diámetro medio de la población de gotas a aproximadamente  $15\mu\text{m}$ . Sin embargo, y de acuerdo con lo que se menciona en la Sección anterior, esta disminución se relaciona con el incremento en las frecuencias de gotas mayores a la separación del gap, las cuales no pueden ser determinadas cuantitativamente.

Mientras que con un flujo de  $\dot{\gamma} = 15\text{s}^{-1}$ , la evolución no es cuantitativa, se observa un lento incremento del diámetro de  $14$  a  $16\mu\text{m}$  en todo el tiempo de análisis, en tanto que, la diversidad del tamaño de las gotas es más marcada para los últimos  $t_{adif}$ , al observarse un incremento lento y cuasi-lineal a partir del  $t_{adif} = 72,000$ . Esto podría estar relacionado con otro fenómeno, el cual se presenta con valores altos de  $\dot{\gamma}$ . Ahora, la deformación posible de las gotas es mayor, facilitando que éstas se rompan, de tal forma que podría existir una competencia entre los fenómenos de coalescencia y el rompimiento de las gotas. Lo anterior podría explicar por qué no se observa un cambio en la microestructura para esta  $\dot{\gamma}$ .

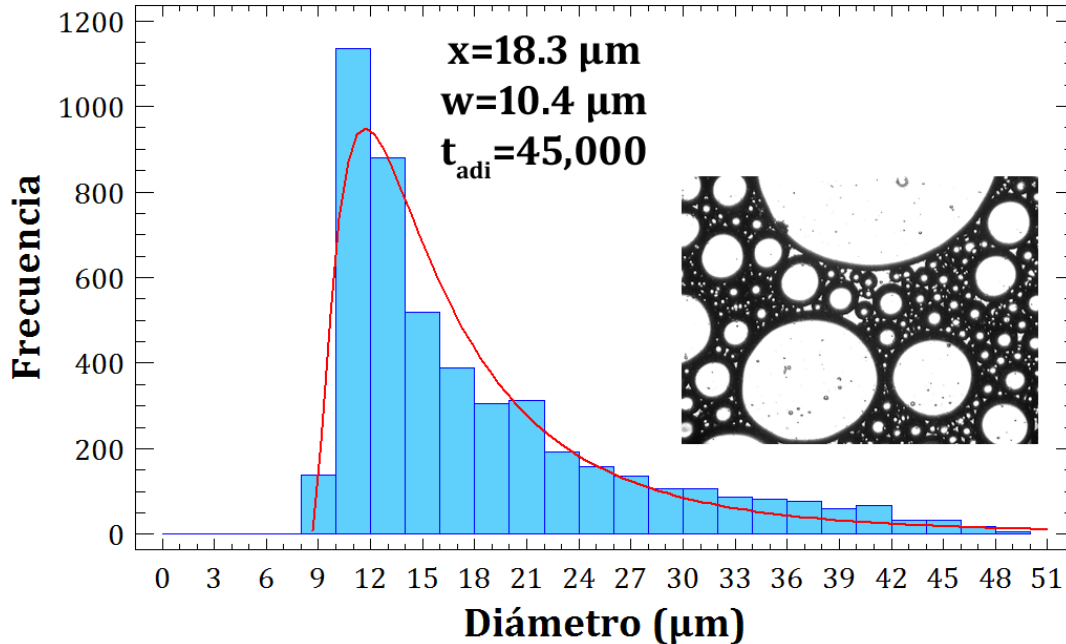
Es claro que, la  $\dot{\gamma}$ , en función del tiempo adimensional de flujo ( $t_{adif}$ ) tiene un efecto significativo en la evolución de la microestructura. Sin embargo, bajo un análisis más cuidadoso, cualquiera que sea el mecanismo que se presente para los tres flujos caracterizados por los diferentes valores de  $\dot{\gamma}$ , a primera aproximación los cambios ocurren *al mismo tiempo (dimensional)*. Lo anterior se puede observar en la Figura 3.15, donde se muestra una línea que cruza en los tiempos dimensionales  $t=3.6$ ,  $t=3.83$  y  $t=3.42$ . Estas líneas cruzan justamente entre los puntos donde, tanto el diámetro medio como el ancho de la distribución presentan un aumento y que, al dividir el  $t_{adif}$  ( $\dot{\gamma}t$ ) entre  $\dot{\gamma}$  se obtiene el tiempo dimensional  $t_1, t_2, t_3$ , asociado a cada rapidez de corte.

Estos tiempos dimensionales podrían estar relacionados con el proceso de expulsión (“drainage”). En la mecánica de fluidos este proceso es uno de los más relevantes del fenómeno de coalescencia. De tal forma que este tiempo no tiene que ver



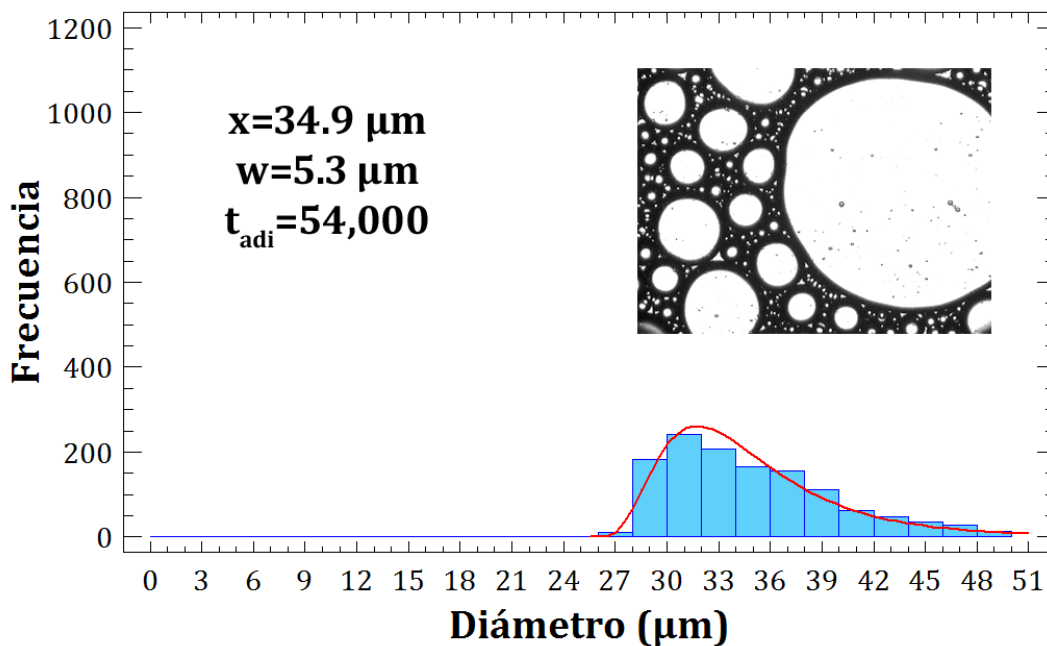
con la deformación total, como tampoco del tiempo que dure las gotas en estrecha cercanía. Si no, más bien con la microestructura de las gotas, es decir, al tener un sistema bifásico la evolución de la microestructura de la emulsión va a estar determinada por la estructura de las gotas dispersadas en esta.

Dicho proceso indispensable para la coalescencia se conoce como “drainage”, en el cual la delgada capa de líquido que queda atrapada entre dos gotas se tiene que expulsar, y dicho mecanismo no depende de la viscosidad de medio continuo, sino de la viscosidad propia de las gotas. Es decir, para estos experimentos el flujo intra-gota requiere de esfuerzos muy grandes para separaciones asintóticamente más delgadas. Lo anterior implica que los esfuerzos aumentan al menos seis veces, y así los tiempos de drenado total podrían ser seis veces más lentos. Por tanto, este tiempo real podría corresponder al tiempo que tarda en ser expulsada la capa antes mencionada, produciendo con ello la coalescencia debido al rompimiento de la delgada capa [4], y siendo tal tiempo independiente de flujo promedio a grandes distancias.



**Figura 3-16.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $3.75\text{s}^{-1}$  para un tiempo adimensional de flujo de 45000.

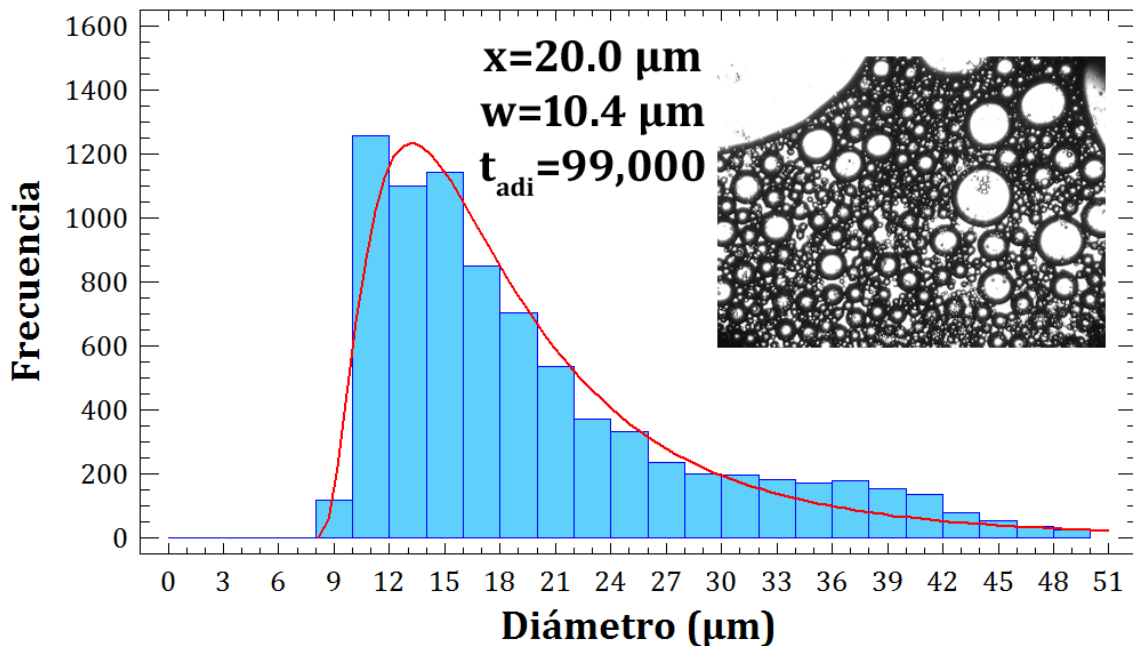
El análisis anterior puede complementarse estudiando las frecuencias para cada  $MdC$ . Al analizar el histograma e imagen de la Figura 3.16, que corresponde al  $t_{adif}$  (45,000) anterior a  $t_1$ , se observa una población de gotas donde, de acuerdo al área de observación, existen una gran cantidad de gotas mayores a  $50 \mu\text{m}$ ; no obstante, la cuenta de gotas menores a este diámetro aún es alta ( $\approx 1500$  gotas con diámetros menor a  $50 \mu\text{m}$ ), presentando una población con diámetro medio de  $18 \mu\text{m}$ . Además, en este  $t_{adif}$  existe una gran variabilidad en el diámetro de gotas presentes debido al valor alto en el ancho de la distribución ( $10.4 \mu\text{m}$ ).



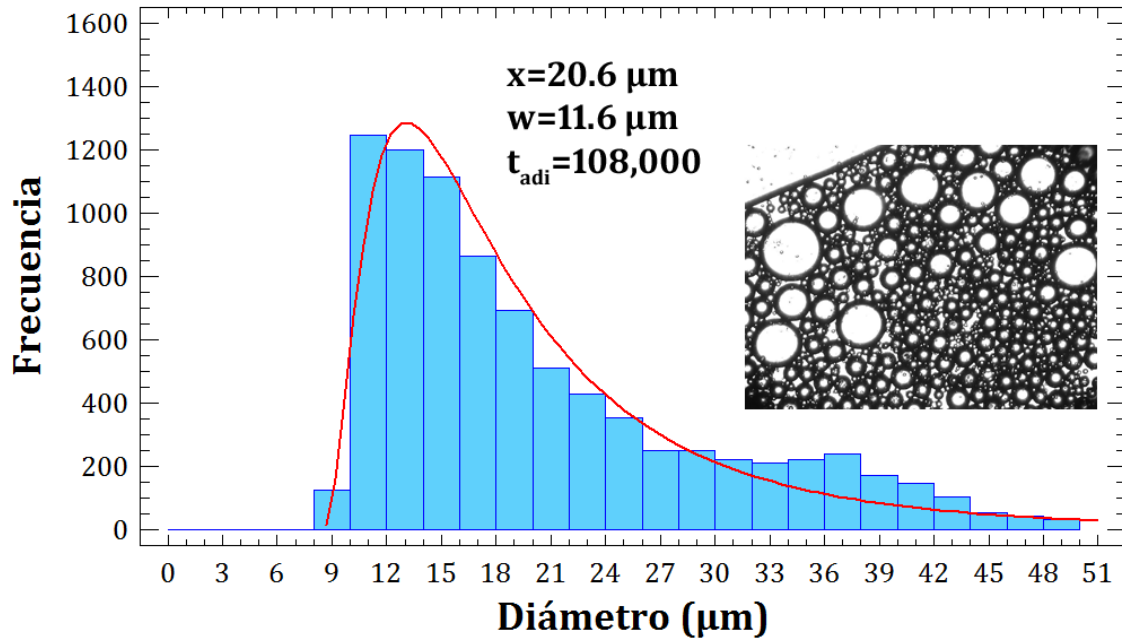
**Figura 3-17.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $3.75\text{s}^{-1}$  para un tiempo adimensional de flujo de 54,000.

En el caso del  $t_{adif}$  posterior (54,000) a  $t_1$ , se observa (Figura 3.17) un cambio significativo en la microestructura de la emulsión, al existir una gran cantidad de gotas grandes. De hecho, como se muestra en el histograma las gotas con diámetros menores a  $20 \mu\text{m}$  desaparecen completamente. Por tanto, se presenta un aumento en el diámetro de éstas. Como consecuencia de esto, se presenta una disminución considerable en la cantidad de gotas que pueden ser contadas.

El cambio abrupto en la microestructura de la emulsión, generado por el incremento de gotas con diámetros mayores a  $50\ \mu\text{m}$  y la desaparición de gotas menores a  $20\ \mu\text{m}$ , explica la disminución significativa del ancho de la distribución y el aumento del diámetro de las gotas. Dichos resultados muestran que posterior a este tiempo, la emulsión tiene una mayor homogeneidad con una población de gotas con diámetros de  $34\ \mu\text{m}$ . Sin embargo, los resultados extraídos en los histogramas no analizan gotas grandes, de tal forma que, posterior a este tiempo, podría ser que éstas sean las que predominen.



**Figura 3-18.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $7.5\text{s}^{-1}$  para un tiempo adimensional de flujo de 99,000.



**Figura 3-19.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $7.5s^{-1}$  para un tiempo adimensional de flujo de 108,000.

Al comparar la evolución de  $t_2$  con su evolución previa a éste ( $t_{adif} = 99,000$ ), se puede observar una mayor población de gotas con diámetros del orden de  $20 \mu\text{m}$  para ambos tiempos. No obstante, la dispersión de las gotas aumenta debido al aumento de gotas con diámetros de  $37 \mu\text{m}$  para el  $t_2$  que corresponde al  $t_{adif}$  de 108,000. Esto se presenta en los histogramas de las Figs. 3.18 y 3.19.

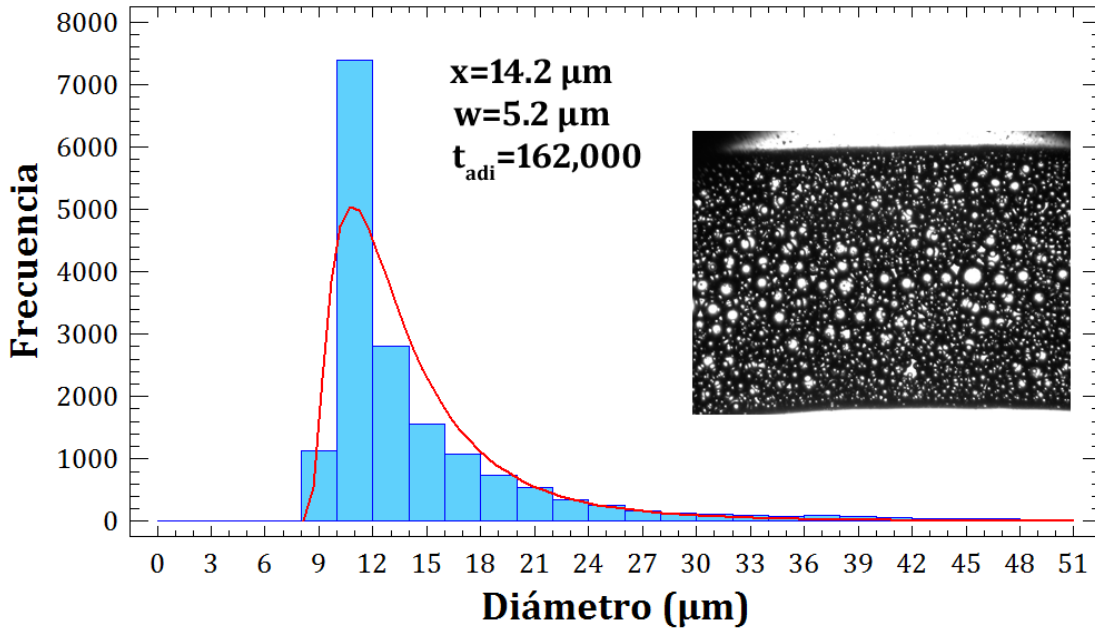
A diferencia para un flujo  $\dot{\gamma} = 3.75s^{-1}$ , la evolución de la estructura para  $\dot{\gamma} = 7.5s^{-1}$  es menos súbita, hasta que llega a un máximo cambio que corresponde al tiempo  $t_2$ . Este comportamiento sugiere que la expulsión de la película de fluido que separa a las gotas es más lenta.

Los procesos de coalescencia han sido estudiados principalmente en sistemas de sólo dos gotas, debido a la complejidad para estudiar un mayor número. En ellos se ha establecido que durante la coalescencia existen tres procesos consecutivos. Dichos procesos son: acercamiento (“approach”), expulsión de la película de fluido que separa a las gotas (“drainage”) y el rompimiento de las gotas (“ruptura”). En particular se ha demostrado que el tiempo de expulsión, depende de la razón de viscosidades y de la capacidad con la cual se deforma la gota y de la movilidad de las interfaces (frontera

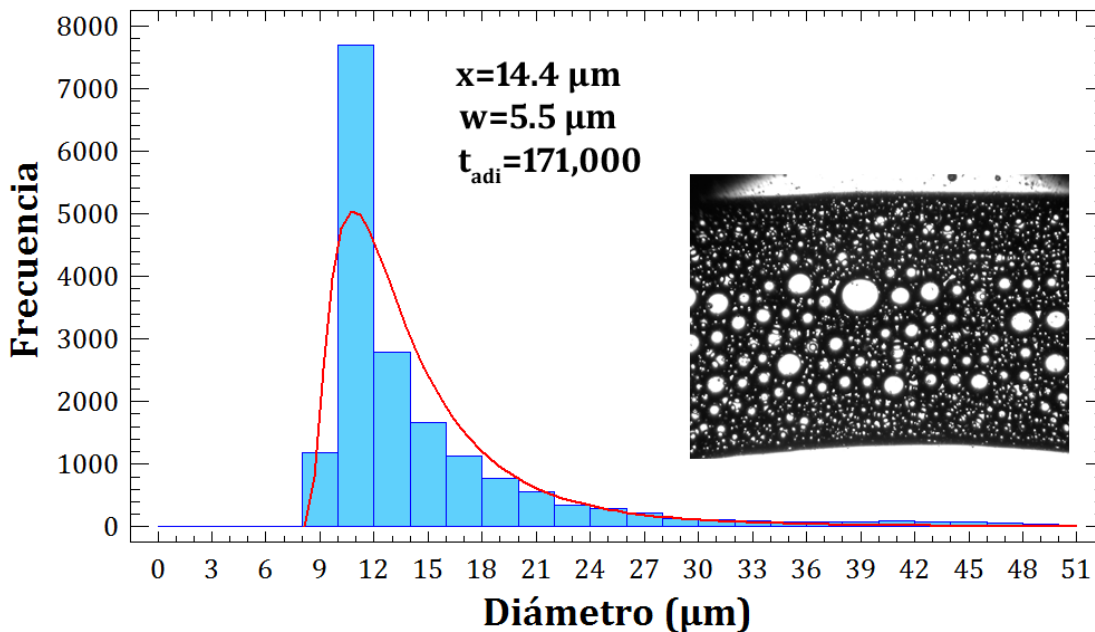
libre), siendo este último el que determina las condiciones de frontera para el flujo en la delgada capa [4] [25]. En nuestro sistema de estudio esto se vuelve mucho más complicado de entender, debido a la gran cantidad de gotas, las cuales van a generar un perfil de flujo completamente diferente, y dependiente del tiempo.

Para  $\dot{\gamma} = 15\text{s}^{-1}$ , el análisis es mucho más complejo, pues los fenómenos de coalescencia y ruptura de gotas que podrían estar compitiendo simultáneamente. Dichos fenómenos se pueden observar en las imágenes de la microestructura que se muestran en las Figs. 3.20 y 3.21, ya que para  $t_{adif}$  largos el cambio de la microestructura no es significativo, presentando un diámetro medio de gotas de  $14.2\mu\text{m}$  para el  $t_{adif}$  anterior a  $t_3$  (162,000); posterior a este un diámetro medio de  $14.4\mu\text{m}$ , de igual forma la dispersión de las gotas no presenta un cambio muy marcado con el paso del tiempo.

Otro fenómeno observado para  $\dot{\gamma} = 15\text{s}^{-1}$  es la doble banda formada en la parte superior e inferior de la imagen (Figs. 3.20 y 3.21) para tiempos muy largos, que podría estar relacionado con el confinamiento del sistema y a una mayor deformación de las gotas a diferencia de las  $\dot{\gamma}$  de menor valor. Esta deformación hace que las gotas se elonguen en mayor proporción, formando dos bandas, en lugar de dos gotas enormes, las cuales tapan gran parte del área de observación dificultando el estudio para tiempos largos de análisis.



**Figura 3-20.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $7.5\text{s}^{-1}$  para un tiempo adimensional de flujo de 162,000



**Figura 3-21.** Distribución del diámetro de las gotas con una rapidez de  $15\text{s}^{-1}$  para un tiempo adimensional de flujo de 171,000

De acuerdo a los resultados obtenidos para los tres flujos —diferentes rapidezces de deformación— se podría pensar que el fenómeno de expulsión de la película de fluido que separa a las gotas domina la cinética de las poblaciones (la coalescencia ocurre con mayor probabilidad) cuando  $\dot{\gamma} = 3.75\text{s}^{-1}$ , presentando un aumento

significativo en los parámetros medidos (diámetro medio y homogeneidad de la emulsión); mientras que el cambio en de la microestructura cuando se somete a un flujo cortante más rápido ( $15\text{s}^{-1}$ ) es menor.

En los estudios realizados por el grupo de L. G. Leal [26], para un sistema de dos gotas sin surfactante bajo un flujo extensional simple (con un  $\alpha$  cercano a 1), la coalescencia de dos gotas requiere de colisiones lentas para que se lleve a cabo. Lo antes mencionado, podría explicar por qué la  $\dot{\gamma}$  de  $3.75\text{ s}^{-1}$  presenta una mayor evolución en su microestructura. No obstante, esta conclusión sólo nos da una idea del proceso que se lleva a cabo, debido a la diferencia entre los dos sistemas.

El proceso de coalescencia está determinado por tres procesos principales; acercamiento, drenado y ruptura. Durante estos procesos existen múltiples factores que determinan si sucede, o no, la coalescencia de las gotas; entre ellos están las fuerzas hidrodinámicas generadas por el flujo externo (Flujo de Couette), la razón de viscosidades ( $\lambda$ ) entre los dos fluidos, el confinamiento, las características fisicoquímicas de ambas fases (viscosidad, densidad, tensión superficial). Todas éstas modifican considerablemente los perfiles del flujo generado y por tanto el cambio en la morfología de la emulsión. Por lo que para los sistemas con altas fracciones volumen aún existen muchas preguntas sin respuesta acerca de los procesos involucrados cuando son sometidas a flujos cortantes, debido a la gran cantidad de gotas [4].

# Capítulo 4

## 4. Conclusiones

En el presente proyecto se estudió la evolución de la microestructura de una emulsión aceite-agua (O/W), con una fracción volumen de 0.7 para la fase dispersa. Dicho sistema se estudió considerando la necesidad de contar con una buena resolución para el análisis de la microestructura de la emulsión. Por ello, en las condiciones experimentales se consideró un protocolo reproducible de preparación de las emulsiones, aunado a un dispositivo capaz de resolver las características más importantes de las poblaciones de gotas en la emulsión para cada instante. Especial énfasis se dio a analizar el efecto que múltiples flujos tiene sobre la microestructura de la emulsión.

Como primera condición, se tomó en cuenta las características físicas de ambas fases que conforman la emulsión, las fases continua y dispersa, respectivamente. Con el propósito de minimizar los posibles efectos por fenómenos de gravedad, ambas fases se prepararon con una densidad alrededor del mismo valor dándole una gran estabilidad a la mezcla. Se caracterizaron reológicamente los fluidos y se estableció el protocolo de homogenización para la preparación de las emulsiones. De lo anterior, se consideró que el proceso que permite obtener una mejor captura de imágenes durante la evolución de la microestructura, son: 300 rpm durante 5 minutos, dejando que la emulsión madure durante 3 meses. Además, se demostró que la estabilidad de la emulsión es superior a los cinco meses, debido a que ésta no se separó en sus correspondientes fases durante su almacenamiento.

Con los resultados obtenidos del análisis de estas imágenes fue posible caracterizar los fenómenos que alteran las poblaciones de gotas, y tener también una primera



aproximación a los cambios que ocurren en la microestructura de emulsiones con fracciones volumen altas, cuando son sometidas a flujos cortantes en sistemas confinados.

Al evaluar la viscosidad de la fase dispersa y la fase continua, se encontró un comportamiento newtoniano con valores de viscosidad de  $1.34 \pm 0.095$  Pa·s y  $0.19 \pm 0.092$  Pa·s para un rango de velocidad de corte de 0.1 a  $30\text{s}^{-1}$ , respectivamente. No obstante, el comportamiento de la emulsión fue claramente no-newtoniano, caracterizado por una disminución de su viscosidad al aumentar la rapidez de corte. El comportamiento antes descrito, se atribuye a la microestructura del sistema bifásico y los cambios que ocurren como resultado del flujo impuesto. La viscosidad se debe a la gran cantidad de gotas presentes y a la alta densidad de ellas, la cual dificulta sus desplazamientos y, por tanto, se requiere un mayor esfuerzo para desplazarlas. Con lo anterior se establece que, la viscosidad será mayor inicialmente. La posterior disminución de la viscosidad al aumentar  $\dot{\gamma}$  podría estar relacionada con el cambio en la microestructura por procesos como son coalescencia, ruptura y maduración de Ostwald.

Finalmente, al aplicar un flujo cortante en la emulsión se observó un cambio significativo en la microestructura, el cual puede ser cuantificado con buena precisión cuando la densidad de gotas no es extrema, estableciéndose con gran claridad la evolución de las gotas presentes a tiempos largos y hasta antes de que las gotas grandes cubran el área de observación.

Para el caso de  $\dot{\gamma} = 3.75\text{s}^{-1}$  la estadística de las gotas es robusta, especialmente a partir de tiempos adimensionales,  $t_{adif}$ , de 18,000 y hasta el 108,000, ya que después de este tiempo el número de gotas es demasiado bajo debido a dos factores importantes: las características del equipo utilizado que solo permite tener un campo de observación pequeño, y a la falta de una metodología que nos permita determinar los diámetros de las gotas mayores a  $50\ \mu\text{m}$ . Con una rapidez de corte de  $7.5\text{s}^{-1}$  se puede conocer con certeza la evolución de la microestructura un rango de  $t_{adif}$  de 36,000 a 144,000. Finalmente, para la rapidez de corte de  $\dot{\gamma} = 15\text{s}^{-1}$  es difícil

determinar en qué punto es posible tener mayor precisión en la evolución de la microestructura, ya que ésta no cambia mucho en el tiempo de análisis.

Los principales fenómenos observados y cuantificados en la evolución de la microestructura, son la coalescencia y los procesos de *maduración de Ostwald*. En el caso de  $\dot{\gamma} = 15\text{s}^{-1}$ , es posible considerar también que los mecanismos de ruptura de gotas están presentes, ya que a altas  $\dot{\gamma}$  se observa la posible deformación de gotas grandes. Estas características del experimento podrían explicar la posible razón por la cual no se presenta un cambio significativo en la microestructura.

Al modificar la rapidez de corte del flujo,  $\dot{\gamma}$ , se concluye que existe una mayor evolución de la microestructura cuando  $\dot{\gamma} = 3.75\text{s}^{-1}$ , seguida de  $7.5\text{s}^{-1}$  y finalmente para  $\dot{\gamma} = 15\text{s}^{-1}$ . Es factible que el fenómeno dominante para alterar las poblaciones igualmente depende de la rapidez del flujo, siendo claro que para  $\dot{\gamma} = 3.75\text{s}^{-1}$  la coalescencia de gotas podría explicar gran parte de los resultados experimentales. Es igualmente claro que para  $\dot{\gamma} \gtrsim 3.75\text{s}^{-1}$  los procesos de maduración de Ostwald pudiesen ser igualmente importantes, pues además explican la dinámica poblacional de gotas grandes, presentes en emulsiones sujetas a tiempos largos de flujo.

El fenómeno de coalescencia podría deberse a la inercia de las gotas que a flujos lentos ocurre con muy alta frecuencia por la alta concentración de gotas. Además, el tiempo de cercanía es más lento y, por tanto, ambos mecanismos determinan preferentemente los cambios de la población [26]. Ello puede explicarse porque cuando dos gotas están casi en contacto el tiempo de expulsión de la capa que separa las gotas es menor. No obstante, a diferencia de lo reportado en diversos artículos, los flujos generados en emulsiones con una fracción volumen alta no son simples y no están adecuadamente caracterizados. Por tanto, además de esta razón deben existir diversos factores involucrados en la evolución de la microestructura, que, aun no es posible determinar, ya que existe una interacción de muchas gotas.

En contraste, cuando  $\dot{\gamma} = 15\text{s}^{-1}$ , la población de gotas se modifica muy lentamente, Esto indica que ahora la coalescencia ocurre simultáneamente con la

ruptura de las gotas, mantenido un diámetro medio alrededor de los 14-15  $\mu\text{m}$  durante todo el tiempo de análisis.

Un aspecto importante por resaltar es que estudiar los fenómenos de coalescencia en emulsiones con una alta fracción volumen es complicado debido a la gran cantidad de interacciones. No obstante, en este trabajo demuestro la aplicación de metodologías que permiten estudiar este tipo de sistemas, que resultan relevantes pues son muy comunes en múltiples aplicaciones industriales (ejemplo de éstas son la industria alimentaria, farmacéutica, petrolera, minera, entre otros). Igualmente importante para fenómenos de coalescencia es determinar su frecuencia, así como el tiempo promedio requerido para que la población manifieste los cambios debidos al fenómeno.

Se espera que estas metodologías permitan encontrar características con las cuales se pueda relacionar el cambio de la microestructura con el cambio en las propiedades macroscópicas (ejemplo de ésta es la viscosidad). Por lo que, el estudio realizado es una primera aproximación al trabajo que falta por realizar, pero que considero podría ser relevante para las ciencias y la industria.

### **4.1. Trabajo a futuro**

Quedaría como trabajo a futuro, el desarrollo de una metodología que nos permita contar gotas mayores a 50  $\mu\text{m}$ . Además, se propone estudiar un mayor número de velocidades con el objetivo de tener un panorama más amplio del efecto de la evolución de la microestructura, principalmente a velocidades más bajas, y de esta forma, simplificar un poco más el problema al eliminar fenómenos aún más complejos como la ruptura de las gotas debido a una mayor deformación de las gotas. Finalmente se propone realizar pruebas reológicas de la emulsión con el propósito de poder relacionar los cambios en la microestructura de la emulsión con sus propiedades macroscópicas, principalmente la viscosidad.

## 5. Referencias

- [1] J. Pathak, M. Davis, S. Hudson y k. Migler, «Layered droplet microstructures in sheared emulsion: Finite-size effects,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 255, pp. 391-402, 2002.
- [2] C. Roman y M. García , «Optical microscopy visualization on droplet relaxation and breakup in a LDPE modified bitumen,» *Materials & Design*, vol. 107, pp. 353-360, 2016.
- [3] P. Van, A. Vananroye, R. Cardinaels y P. Moldenaers, «Review on morphology development of immiscible blends in confined shear flow,» *Polymer*, vol. 49, pp. 5363-5372, 2008.
- [4] D. Chen , R. Cardinaels y P. Moldenaers, «Effect of Confinement on droplet coalescence in shear flow,» *Langmuir*, vol. 25, nº 22, pp. 12885-12893, 2009.
- [5] P. Bruyn, R. Cardinaels y P. Moldenaers , «The effect of geometrical confinement on coalescence efficiency of droplet pair in shear flow,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 409, pp. 183-192, 2013.
- [6] A. Vananroye, P. Van y P. Moldenaers, «Effect of confinement on droplet breakup in sheared emulsions,» *Langmuir*, vol. 22, nº 9, pp. 3972-3974, 2006.
- [7] A. Vananroye , P. Van y P. Moldenaers, «Structure Development in confined polymer blends: Steady-state shear flow and relaxation,» *Langmuir*, vol. 22, nº 5, pp. 2273-2280, 2006.
- [8] I. Rosas, Experimental study of a drop immersed in an elongational flow with vorticity (Tesis de grado Doctorado), UNAM. México, D.F., 2013.
- [9] I. B. Ivanov , K. D. Danov y P. A. Kralchevsky, «Flocculation and coalescence of micron-size emulsion droplets,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 152, 1999.

- [10] M. Mazumdar , A. Singh y S. Roy, «Effective rates of coalescence in oil-water dispersions under constant shear,» *Chemical Engineering Science*, vol. 157, 2017.
- [11] L. Dimitrova, M. Boneva , K. Danov, P. Kralchevsky, E. Basheva, K. Mirinova , J. Petkov y S. Stoyanov, «Limited coalescence and ostwald ripening in emulsion stabilized by hydrophobin HFBII and milk proteins,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 509, pp. 521-538, 2016.
- [12] A. Khalil , F. Puel, Y. Chevalier , J. Galvan, A. Rivoire y J. Klein, «Study of droplet size distribution during an emulsification proces using in situ video probe coupled with an automatic image analysis,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 165, pp. 946-957, 2010.
- [13] B. Sharu , G. Simon, W. Cheng , J. Zank y A. Bhattacharyya, «Development of microstructure and evolution of rheological characteristics of a highly concentrated emulsion during emulifcation,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 532, pp. 342-350, 2017.
- [14] X. Peng, T. Xia , M. Kong y G. Li, «Shapes of dispersed phase in confined PIB/PDMS blends with different compositions during shear flow,» *European Polymer Journal*, vol. 47, pp. 1956-1963, 2011.
- [15] M. Kawaguchi, «Silicone oil emulsions stabilized by polymers and solid particles,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 2006, pp. 186-199, 2006.
- [16] E. Fredrick, P. Walstra y K. Dewettinck, «Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 153, pp. 30-42, 2010.
- [17] J. Rojas, Reología de una emulsión aceite en agua (Tesis de grado de Licenciatura), UNAM. México D.F., 2012.
- [18] J. Rojas, Medición de la tensión superficial de una gota con deformaciones generadas en un molino de dos rodillos. Su relevancia para el estudio de la reología de emulsiones en flujos fuertes(Tesis de grado de Mestría), UNAM. México, D.F, 2016.
- [19] E. Dickinson, *An Introduction to Food Colloids*, Oxford: Oxford University Press, 1992.

- [20] R. Foudazi, S. Qavi, I. Masalova y A. Malkin, «Physical chemistry of highly concentrated emulsions,» *Advance in Colloid and Interface Science*, pp. 78-91, 2015.
- [21] D. McClements, *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*, USA, Massachusetts: CRC Press, 2005, pp. 273-339.
- [22] J. Ramírez Navas, *Introducción a la reología de los alimentos*, Colombia: ReCiTeLA, 2006.
- [23] S. Caserta, M. Simeone y S. Guido, «Shear banding in biphasic liquid-liquid systems,» *Physical Review Letters*, vol. 100, n° 13, p. 137801(4), 2008.
- [24] S. Maindarkar, A. Debbriboer, J. Meuldijk, H. Hoogland y M. Henson, «Prediction of emulsion drop size distributions in colloid mills,» *Chemical Engineering Science*, vol. 118, pp. 114-125, 2014.
- [25] F. Baldessari y L. G. Leal, «Effect of overall drop deformation on flow-induced coalescence at low capillary numbers,» *Physics of fluids*, vol. 18, pp. 1-19, 2006.
- [26] G. L. Leal, «Flow induced coalescence of drops in a viscous fluid,» *Physics of Fluids*, vol. 16, n° 6, pp. 1833-1851, 2004.