

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA**



**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**“ESTUDIO REOLÓGICO DE INTERFASES AGUA-ACEITE  
UTILIZANDO CRISTALES DE MONOESTEARATO DE GLICERILO”**

**DOCTORADO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)**

**TESIS**

**Presenta:**

**M. en C.Q. HECTOR CARRILLO NAVAS**

**Asesor:**

**DR. EDUARDO JAIME VERNON CARTER**

**Sinodales:**

**Presidente: DR. EDUARDO JAIME VERNON CARTER**

**Secretaria: DRA. ANGÉLICA ROMÁN GUERRERO**

**Vocal: DR. CÉSAR PÉREZ ALONSO**

**Vocal: DR. RUBÉN JIMÉNEZ ALVARADO**

**Ciudad de México, Octubre de 2018**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca escolar 231551.

A la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, por las facilidades para la elaboración de la experimentación.

Al proyecto de investigación 236500 de Ciencia Básica “Reología, adsorción dinámica y microscopía confocal de películas interfaciales de distintas especies moleculares superficialmente activas y su relación con la estabilidad y propiedades funcionales de emulsiones sencillas y dobles incorporando bioactivos” por el financiamiento parcial de éste proyecto de tesis.

## ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN</b>	6
<b>ABSTRACT</b>	7
<b>INTRODUCCIÓN</b>	8
<b>1. ANTECEDENTES</b>	9
1.1. Emulsificantes y estabilizantes	10
1.2. Emulsiones Pickering	11
1.3. Reología interfacial	13
<b>2. HIPÓTESIS</b>	15
<b>3. OBJETIVOS</b>	15
3.1. Objetivo general	15
3.2. Objetivos particulares	15
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	16
4.1. Materiales	16
4.2. Métodos	16
4.2.1. Medición del ángulo de contacto del monoestearato de glicerilo	16
4.2.2. Preparación de dispersiones de cristales de monoestearato de glicerilo	16
4.2.2.1. Morfología	16
4.2.2.2. Cristalinidad	17
4.2.2.3. Tamaño, dimensión fractal y forma	17
4.2.2.4. Viscosidad aparente	17
4.2.3. Determinación de las propiedades reológicas de la interfase agua-aceite	18
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	21
5.1. Medición del ángulo de contacto del monoestearato de glicerilo	21
5.2. Preparación de las dispersiones de cristales de monoestearato de glicerilo	21
5.2.1. Morfología	21
5.2.2. Cristalinidad	22
5.2.3. Tamaño, dimensión fractal y forma	23
5.2.4. Viscosidad aparente	24
	III

5.3. Determinación de propiedades reológicas en la interfase agua-aceite	25
<b>6. CONCLUSIONES</b>	34
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	37
<b>ANEXOS</b>	42

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Procesos fisicoquímicos involucrados en la formulación de emulsiones	9
Figura 1.2.	Mecanismos de estabilidad de interfases utilizando partículas sólidas	11
Figura 1.3.	Resorte (izquierda) y pistón (derecha), elementos principales del comportamiento viscoelástico	14
Figura 1.4.	Elemento de Maxwell (izquierda) y elemento de Kelvin-Voigt (derecha)	14
Figura 4.1.	Reómetro con adaptaciones y diagrama de configuración del sistema de medición	19
Figura 5.1.	Microscopía de luz polarizada de cristales de MG. (a) DC <sub>2,0,1,0</sub> , (b) DC <sub>2,0,10,0</sub> , (c) DC <sub>3,0,1,0</sub> , y (d) DC <sub>3,0,10,0</sub>	21
Figura 5.2.	Patrones de DRX de AC, MG y de las DC <sub>x,y</sub>	22
Figura 5.3.	Cristalinidad y parámetros geométricos de las DC <sub>x,y</sub> : (a) incremento en cristalinidad con respecto a la cristalinidad del AC, (b) tamaño promedio y (c) dimensión fractal	23
Figura 5.4.	Gráfica de Kratky para las DC <sub>x,y</sub>	24
Figura 5.5.	Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla de las DC <sub>x,y</sub>	25
Figura 5.6.	Comportamiento de las pruebas de fluencia-capacitancia de las interfases agua-aceite a diferentes tiempos de envejecimiento	26
Figura 5.7.	Efecto de las variables en los valores iniciales de las pruebas de fluencia	28
Figura 5.8.	Ajuste de los datos experimentales a modelos propuestos	30
Figura 5.9.	Comportamiento de los parámetros del modelo reológico en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes dispersiones en términos de la concentración de MG y la rampa de enfriamiento	31
Figura 5.10.	Variación de los parámetros del modelo reológico en función del tiempo que fue aplicado el esfuerzo cortante constante	32

## RESUMEN

Se prepararon dispersiones a una concentración de 2.0% y 3.0% de monoestearato de glicerilo (MG) utilizando aceite de canola (AC) previamente calentado a 70 °C. Una vez que las dispersiones de cristales (DC) estuvieron homogéneas, fueron enfriadas a 30 °C utilizando una rampa de enfriamiento (1.0 °C/min y 10.0 °C/min) para formar los cristales de MG. Las DC resultantes se codificaron como  $DC_{x,y}$  donde  $x$  representa la concentración de MG y  $y$  la rampa de enfriamiento. Se determinó el tamaño de partícula, forma y el índice de cristalinidad de las dispersiones. Se estudió el comportamiento reológico de las interfases agua-aceite a diferentes tiempos de envejecimiento y los datos experimentales de las pruebas de fluencia-capacitancia fueron ajustados a un modelo representado por un resorte tipo Hooke en serie con dos elementos tipo Kelvin-Voigt, proporcionando así dos tiempos de relajación característicos. El tiempo de relajación rápido está relacionado con la reordenación de una capa desordenada rígida de cristales en la interfase que tiene lugar en escalas de tiempo pequeñas (alrededor de 2 s) como consecuencia de la respuesta a la tasa de corte aplicado, mientras que el tiempo de relajación lento está relacionado con el mecanismo de adsorción y el reordenamiento de los cristales, implicando efectos de difusión lenta muy cerca de la interfase. Los parámetros del modelo con respecto al tiempo de envejecimiento mostraron que la interfase agua-aceite alcanzó un estado de equilibrio en un intervalo de 5-7 horas para la concentración de MG más alta (3.0%).

**ABSTRACT**

2.0% or 3.0% wt glycerol monostearate dispersions (GMS) were put into canola oil (CO) at 70 °C, and the dispersions were cooled down to 30 °C (cooling rate of 1.0 or 10.0 °C/min), in order to obtain GMS crystals in CO dispersions ( $CD_{x,y}$ ). Particle size, shape, and crystallinity index of  $CD_{x,y}$  were determined. Water/oil interfaces were prepared and the shear rheological response of the adsorbed layers was studied at different ageing times. In all the cases, the interfaces exhibited creep compliance-time dynamics, whose experimental data fitted well a model represented by a Hookean spring in series with two Kelvin-Voigt elements, providing two characteristic relaxation times. The fast relaxation time was related to the rearrangement of a rigid disordered layer of crystals adsorbed at the interface taking place at small time scales (about 2 s) as a consequence of the applied shear; and the slow relaxation time was related to further GMS crystals adsorption from the interface vicinity, which induced a slower rearrangement and reconfiguration of crystals at the interface in the face of shear disturbances. Model parameters values with respect to ageing time showed that the water/oil interface reached an equilibrium state after about 5–7 h for higher GMS concentration.

## INTRODUCCIÓN

Existe un gran interés en el uso de emulsiones estructuradas, los cuales incluyen a las emulsiones convencionales, emulsiones múltiples, emulsiones Pickering, etc., para mejorar o extender el desempeño funcional de alimentos. En cada una de estas emulsiones se utilizan diferentes métodos de preparación, caracterización, y su estabilidad está en función tanto del método de preparación como de sus componentes.

Las emulsiones destinadas para consumo humano deben elaborarse con agentes emulsificantes y estabilizantes de grado alimenticio, es decir, aquellos aprobados para su uso por las Agencias de Salud que regulan su empleo. Varios compuestos que se usan tradicionalmente en la industria alimentaria, particularmente tensoactivos de bajo peso molecular y polímeros sintéticos, han sido “etiquetados” como que representan un riesgo a la salud y paulatinamente han sido sustituidos por compuestos “naturales” o se ha prohibido su uso. Día a día surgen nuevas propuestas de agentes emulsificantes y estabilizantes, entre ellos: nanopartículas, nuevos agentes tensoactivos de bajo peso molecular, biopolímeros y almidones nativos y modificados que cumplan con las regulaciones para su uso directo en productos de consumo humano. Con la finalidad de comprender de que manera estos nuevos materiales, afectan la estabilidad y propiedades funcionales de las emulsiones, se deben ensayar un gran número de formulaciones, realizar una multitud de determinaciones analíticas durante un periodo de tiempo suficientemente largo basado en la vida de anaquel esperada del producto, analizar los resultados experimentales, reformular en base a la información desentrañada y repetir el proceso tantas veces sea necesario. Esta metodología de prueba y error es sumamente tardada, tediosa y cara.

Una alternativa en el estudio de nuevos materiales usados en la formulación de emulsiones involucra estudiar la estructuración de las interfases líquido-líquido para entender el papel crucial que juegan los ingredientes en el control de la formulación y estabilidad de dichas estructuras coloidales y utilizar esta información como criterio para formular las emulsiones. Por lo tanto, una caracterización precisa de las propiedades reológicas de las interfases debería proporcionar un conocimiento acerca de los mecanismos físicos y químicos que toman lugar en la conformación y evolución de estructuras mono y multicapas en la vecindad de los fluidos inmiscibles. Este estudio en principio debería permitir conocer y tener control sobre los mecanismos que definen la estabilidad y la funcionalidad de las emulsiones.

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1. Emulsificantes y estabilizantes

Es posible formar emulsiones cinéticamente estables por un periodo de tiempo razonable (días, semanas, meses o años) con la adición de sustancias conocidas como emulsificantes y estabilizantes (McClements, 2005).

Los emulsificantes, son moléculas anfifílicas con actividad superficial, es decir, que se adsorben en la superficie de las gotas recién formadas durante el proceso de homogeneización, disminuyen la energía libre total del sistema al disminuir la tensión interfacial entre las dos fases (Dickinson, 2003). Además, la membrana protectora formada alrededor de las gotas les puede proporcionar una barrera electrostática, que retarda la agregación de gotas (floculación), y una barrera mecánica, que previene que las gotas una vez agregadas se fusionen (coalescencia) formando gotas de mayor tamaño. La formación de una emulsión estable requiere de una importante cantidad de energía para producir gotas dispersas del menor tamaño posible, y de una cantidad adecuada de emulsificante para que recubran la superficie de las gotas y evitar que estas se desestabilicen (Figura 1.1). La energía puede ser suministrada por varias tecnologías, generando gotas pequeñas a través de esfuerzos de corte en flujo laminar o turbulento. Un emulsificante ideal capaz de formar gotas pequeñas, se compone de especies con bajo peso molecular y buena solubilidad en la fase continua (Dickinson, 2004).

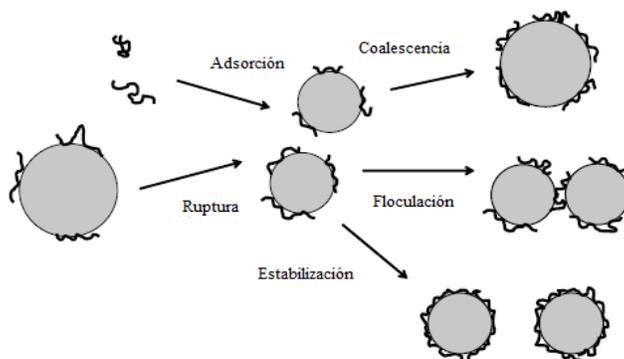


Figura 1.1. Procesos fisicoquímicos involucrados en la formulación de emulsiones.

Los estabilizantes son ingredientes empleados para incrementar la viscosidad de la fase continua de las emulsiones y fortalecer su estabilidad, retardando los movimientos de las gotas en el medio.

Un emulsificante tiene la tarea de formar y estabilizar la emulsión por medio de actividad interfacial, mientras que el estabilizante es capaz de conferirle estabilidad a largo plazo al sistema. (McClements, 2005). Los emulsificantes y estabilizantes más utilizados en la industria alimentaria son los tensoactivos y/o biopolímeros con actividad superficial. Estos varían ampliamente en su capacidad para formar y estabilizar emulsiones, dependiendo de la estructura molecular y características fisicoquímicas.

Un tema de gran interés y de reciente aparición es la estabilización de emulsiones con partículas sólidas (emulsiones Pickering) (Aveyard y col., 2003; Dickinson, 2009).

Algunas partículas utilizadas para estabilizar emulsiones Pickering para uso alimenticio son: cristales de cera (Hodge y Rousseau, 2003; Rousseau y Hodge, 2005; Binks y Rocher, 2009), partículas de almidones modificados (Yusoff y Murray, 2011; Bing-Zheng y col., 2012), nanocristales de celulosa (Kalashnikova y col., 2011; Zoppe y col., 2012), nanocristales de quitina (Tzoumaki y col., 2011a, b), monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y monoésteres (Frasch-Melnik y col., 2010a, b; Ghosh y Rousseau, 2011; Saadi y col., 2012) y partículas de proteína de soya obtenidas por aspersion (Paunov y col., 2007).

Existen reglas generales que deben cumplir las partículas sólidas para poder estabilizar emulsiones Pickering, que surgen a partir de los diferentes estudios realizados y publicados en la literatura: i) las partículas tienen que ser parcialmente humectables por ambas fases (agua y aceite) para que la estabilización de la emulsión sea eficiente; ii) la fase continua de la emulsión a preparar es donde las partículas sólidas deben ser dispersadas y iii) las interacciones entre las partículas son importantes: las dispersiones floculadas tienden a ser más eficientes en la estabilidad de la emulsión (Leal-Calderon & Schmitt, 2008; McClements, 2012).

## **1.2. Emulsiones Pickering**

Las emulsiones Pickering se nombraron así después de que S.U. Pickering (1907) publicó el primer informe de emulsiones aceite-en-agua (O/W) estabilizadas con partículas sólidas, pero en realidad, Ramsden (1903) cuatro años antes, había reportado la adsorción de partículas sólidas en interfases aire-agua. En el trabajo de Pickering (1907) las emulsiones estabilizadas con partículas sólidas presentan ventajas claras en comparación con las emulsiones estabilizadas con tensoactivos, ya que mostraban una alta estabilidad contra la coalescencia, la maduración de

Ostwald y la reducción en la concentración del emulsificante (Leal-Calderon y Schmitt, 2008; Chevalier y Bolzinger, 2013).

En las emulsiones Pickering, el mecanismo de estabilidad se ha convertido en una alternativa confiable para los sistemas dispersos, donde la estabilización se realiza mediante la adsorción de partículas sólidas en la interfase y está relacionada con la humectación parcial de la superficie de los sólidos particulados en la interfase agua-aceite, la cual es referida como ángulo de contacto. Si el ángulo de contacto del agua es menor a  $90^\circ$ , la superficie del sólido se considera hidrofílica y se favorece la formación de emulsiones de tipo aceite-en-agua (O/W), y en caso de que el ángulo de contacto del agua sea mayor a  $90^\circ$ , la superficie del sólido se considera hidrofóbica, y se favorece la formación de emulsiones de tipo agua-en-aceite (W/O). Lo anterior se le conoce como la regla de Finkle (Dickinson, 2012).

De acuerdo a la explicación convencional para la estabilización de las emulsiones con el uso de partículas sólidas, hay una acumulación de partículas en la interfase aceite-agua en forma de una capa densamente empaquetada. Esta capa de espesor evita la floculación y la coalescencia de gotas por un mecanismo estérico (Binks y Horozov, 2006; Dickinson, 2006).

Existen dos mecanismos en la estabilización de interfases con partículas (Figura 1.2): (a) la formación de una película densa (monocapa o multicapa) adsorbida en las proximidades de la interfase, en donde las partículas adsorbidas forman una barrera estérica que inhibe la coalescencia, esta barrera es más efectiva cuando las partículas son preferentemente humectadas por la fase continua y (b) la formación de redes tridimensionales de las partículas en la fase continua limitando la movilidad y coalescencia de las gotas (Figura 1.2) (Binks y Whitby, 2005; Dickinson, 2010).

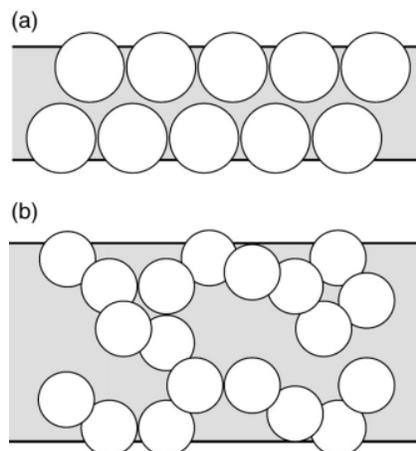


Figura 1.2. Mecanismos de estabilidad de interfases utilizando partículas sólidas.

No existe un modelo ideal para describir la estabilización de una emulsión Pickering, debido a la alta polidispersidad de las partículas. De hecho, cuando las partículas sólidas son monodispersas, experimentalmente es difícil de lograr una dispersión completa de las partículas en el medio líquido, incluso después de la homogeneización a alta presión o con ultrasonido.

Debido a la escasa información que se ha generado acerca de la preparación y caracterización de las emulsiones Pickering, se debe contemplar resolver algunas interrogantes relacionadas con las condiciones de adsorción de las partículas a la interfase, la relación del área interfacial con la cantidad de partículas adsorbidas, las condiciones de homogeneización en la cobertura de las partículas sobre las gotas de la emulsión (saber qué concentración es la adecuada para obtener una emulsión estable), cómo influyen estas condiciones sobre las propiedades fisicoquímicas de las emulsiones y sobre la liberación de los compuestos encapsulados (Binks, 2002; Frasc-Melnik y col., 2010a).

En los últimos años la tendencia en las investigaciones en emulsiones Pickering ha sido proporcionar una idea acerca de: i) los factores moleculares que controlan la capacidad de humectación de las partículas y la adsorción, ii) las propiedades estructurales y mecánicas de las interfases de líquidos con partículas y iii) los mecanismos de estabilización de las gotas recubiertas con partículas. Aunque la estabilización de interfases con partículas ofrece algunas ventajas económicas y funcionales sobre la estabilización convencional con tensoactivos, existen algunos problemas que deben ser resueltos antes de su aplicación industrial. Por ejemplo, mientras que los tensoactivos reducen la tensión interfacial, las partículas sólidas no lo hacen.

Los factores clave que influyen en la eficiencia de las emulsiones Pickering estabilizadas con partículas sólidas son: el tamaño de partícula, concentración, morfología, la reología de la interfase y la humectabilidad (Rousseau, 2000). Se ha planteado que las partículas sólidas adsorbidas en la interfase deben ser al menos 10 veces más pequeñas que el tamaño de las gotas, ya que las partículas más grandes no son capaces de interactuar de forma eficiente con las gotas de la emulsión (Lopetinsky y col., 2006).

En general, se ha demostrado que los agentes tensoactivos y las partículas sólidas exhiben diferencias importantes respecto a sus características como estabilizadores (Fouconnier y col., 2012). Especialmente, las propiedades reológicas y funcionales de las interfases formadas pueden presentar propiedades distintivas que pueden ser explotadas para una formulación sistemática de productos con características prescritas (Golemanov y col., 2012).

En la estabilidad de emulsiones, las propiedades reológicas macroscópicas se encuentran en estrecha relación con las dinámicas de adsorción y estado estructural de las moléculas adsorbidas en la interfase. Debido a esta adsorción, la interfase presenta una resistencia a la deformación, cuyo campo de estudio da origen a la llamada reología interfacial (Murray y Dickinson, 1996).

### **1.3. Reología interfacial**

Existen dos tipos de deformación interfacial importantes: cambios en el área, ya sea por dilatación o compresión (reología interfacial dilatacional); cambios debido a un movimiento de corte manteniendo el área constante (reología interfacial de corte). Mientras que las propiedades interfaciales de corte contribuyen a la estabilidad a largo plazo de los sistemas dispersos, las propiedades interfaciales dilatacionales presentan una influencia importante en la estabilidad a corto plazo, que tiene que ver con los mecanismos de adsorción/desorción de las moléculas con actividad superficial en las interfases cuando éstas se están formando (Bos y van Vliet, 2001; Pérez-Orozco y col., 2004).

En reología de corte, se aplica un esfuerzo cortante constante muy pequeño con un disco biconico situado en la interfase, que al girar deforma la película interfacial, monitoreando ésta deformación en el tiempo. En este caso, la cinética de adsorción de distintas especies en la interfase está asociada con procesos difusivos, de adsorción/desorción, así como el reacomodo de moléculas en la interfase. Además, estos procesos están influenciados por la forma, las interacciones entre distintas especies en la interfase y en la sub-fase (Krägel y col., 2008; Román-Guerrero y col., 2009).

En general, la reología interfacial describe la relación funcional entre la deformación de una interfase, los esfuerzos ejercidos en y sobre ella, y los flujos resultantes en las fases de fluidos adyacentes. Cualquier flujo o movimiento de la interfase causará un movimiento correspondiente en las fases adyacentes y viceversa, lo que tiene consecuencias para mediciones reológicas en las interfases (Krägel y Derkatch, 2010).

La reología interfacial es relevante debido a que el comportamiento de flujo es controlado por la presencia de partículas sólidas que inducen cambios en la viscoelasticidad del sistema y puede ser explicada mediante modelos fenomenológicos análogos a sistemas mecánicos (resortes y amortiguadores). Un resorte es equivalente a la parte elástica y se puede describir por la ley de Hook, mientras que un amortiguador es equivalente a la parte viscosa descrita por la ley de

Newton (Figura 1.3). La combinación en serie de un resorte y un amortiguador, es conocida como elemento de Maxwell, mientras que su combinación en paralelo es conocida como elemento de Kelvin-Voigt y representa el comportamiento viscoelástico típico de las interfases (Figura 1.4) (Sherman 1968, Miller y col., 2010).

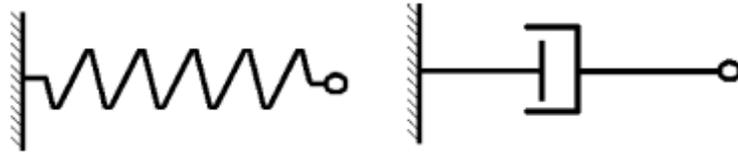


Figura 1.3. Resorte (izquierda) y amortiguador (derecha), elementos principales del comportamiento viscoelástico.

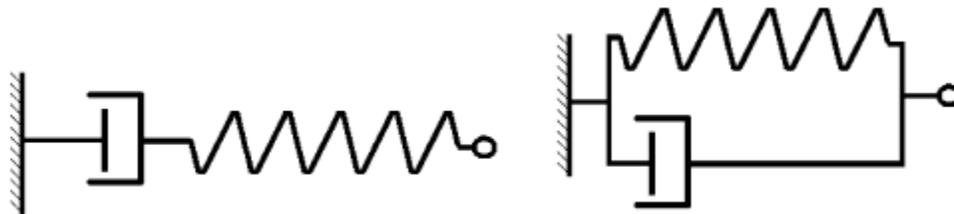


Figura 1.4. Elemento de Maxwell (izquierda) y elemento de Kelvin-Voigt (derecha).

De esta manera, una caracterización precisa de las propiedades reológicas de las interfases estabilizadas con partículas sólidas debería proporcionar importantes conocimientos en los mecanismos físicos y químicos que tienen lugar en la conformación y la evolución de las estructuras de la monocapa y multicapas en la zona de los fluidos inmiscibles. En principio, esta comprensión puede permitir tener el control de los mecanismos de estabilización con el fin de definir sistemáticamente las propiedades del sistema interfacial (Madivala y col., 2009).

## 2. HIPÓTESIS

La estabilidad de emulsiones Pickering podrá predecirse *a priori* a partir del conocimiento de las propiedades viscoelásticas de la interfase aceite-agua.

## 3. OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo general

Estudiar las propiedades reológicas de interfases aceite-agua estructuradas con cristales de monoestearato de glicerilo con distinta morfología y concentración.

### 3.2 Objetivos particulares

- Preparar y caracterizar dispersiones de cristales de monoestearato de glicerilo.
- Estudiar el efecto de los cristales de monoestearato de glicerilo en la estabilidad de interfases agua-aceite mediante la determinación de sus propiedades interfaciales.

## **4. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **4.1 Materiales**

Se utilizó aceite de canola (AC) marca Capullo adquirido en el supermercado y almacenado a temperatura ambiente y monoestearato de glicerilo (MG) con una pureza >95.0% proporcionado por Industria Química del Centro S.A. de C.V. (México, D.F., México). El agua desionizada utilizada en todos los experimentos fue proporcionada por el Laboratorio T-166 de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

### **4.2 Métodos**

#### **4.2.1 Medición del ángulo de contacto del monoestearato de glicerilo**

Se prepararon tabletas de 13.0 mm de diámetro y 4.0 mm de altura utilizando una prensa hidráulica Carver Modelo C 28000-627 (Carver, Inc., Indiana, EUA), agregando 500 mg de MG en el molde y aplicando 3 ton de fuerza para cada una de las tabletas. Se colocaron en un medidor de ángulo de contacto CAM Modelo Plus Series (Tantec Inc., Illinois, EUA) y se midió el ángulo formado entre una gota de agua (10  $\mu$ L) y una cara de la tableta de MG.

#### **4.2.2 Preparación de dispersiones de cristales de monoestearato de glicerilo**

Se agregó MG a dos concentraciones (2.0 y 3.0% p/p) en AC previamente calentado a 70 °C. Una vez que las dispersiones de cristales (DC) estuvieron homogéneas, fueron enfriadas a 30 °C utilizando dos rampas de enfriamiento (1.0 y 10.0 °C/min) para formar los cristales de MG. Las DC resultantes se codificaron como DC<sub>x,y</sub> donde  $x$  representa la concentración de MG y la  $y$  la rampa de enfriamiento.

##### **4.2.2.1 Morfología**

Se utilizó un microscopio óptico Olympus BX45 (Olympus Optical Co., Ltd., Tokio, Japón) con luz polarizada y un objetivo de 100 $\times$  para observar las DC<sub>x,y</sub>. Las muestras fueron colocadas en un portaobjetos de visualización sobre el cual se colocó un cubreobjetos, y se obtuvieron imágenes con una cámara digital Olympus E-620 acoplada al microscopio.

#### 4.2.2.2 Cristalinidad

Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X de las dispersiones agua-aceite con un equipo Bruker AXS modelo D8 Advance (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Alemania) acoplado a un tubo con ánodo de cobre. Se utilizó un filtro de níquel con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.543 \text{ \AA}$ ) y una barra monocromática secundaria de grafito que se hizo funcionar con una densidad de corriente de 35 kV y una diferencia de potencia de 25 mA. Las intensidades se midieron en el intervalo de  $4\text{-}50^\circ 2\theta$  con un tamaño de paso de  $0.01^\circ$  y tiempo de 0.6 s por punto.

#### 4.2.2.3 Tamaño, dimensión fractal y forma

Se utilizó una cámara Kratky acoplada a un tubo con ánodo de cobre para medir la dispersión de rayos X de bajo ángulo. Las  $\text{DC}_{x,y}$  fueron introducidas en un tubo capilar a una distancia de 25 cm del contador lineal proporcional con un filtro de níquel con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.543 \text{ \AA}$ ). La intensidad  $I(h)$  se midió por 9 min con el fin de obtener buena calidad estadística en los resultados. Los datos fueron procesados con el programa ITP para obtener el tamaño promedio y la dimensión fractal de los cristales de MG a partir de  $h = 2\pi \sin \theta / \lambda$  que se define como el parámetro angular, donde  $\theta$  y  $\lambda$  son el ángulo de dispersión de rayos X y la longitud de onda, respectivamente. La gráfica de Kratky,  $h^2 I(h)$  vs  $h$ , nos proporciona la forma de las heterogeneidades de dispersión. Si esta gráfica muestra una curva con un pico, las heterogeneidades de dispersión presentan una conformación globular; sin embargo, cuando la curva se aproxima a una línea recta creciente se consideran cristales tipo aguja (Alvarado-Ibarra y col., 2009). Al obtener la forma de los cristales de MG, se calculó su distribución de tamaño. Finalmente, la dimensión fractal fue estimada a partir de la pendiente de la curva  $\log(I(h))$  vs  $\log(h)$ .

#### 4.2.2.4 Viscosidad aparente

Se llevaron a cabo mediciones de viscosidad aparente (velocidad de corte de  $0.01$  a  $1000 \text{ s}^{-1}$ ) a  $25^\circ \text{C}$ , con un Reómetro Paar Physica MCR300 (Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart, Alemania) y una geometría cono-plato de 50 mm de diámetro y  $2.0^\circ$  de ángulo. Las muestras de las  $\text{DC}_{x,y}$  se colocaron cuidadosamente en el sistema de medición y se dejaron reposar durante 5 min, para asegurar la recuperación de la estructura y equilibrar la temperatura.

#### **4.2.4 Determinación de las propiedades reológicas en la interfase agua-en-aceite**

Se determinaron mediciones interfaciales de fluencia-capacitancia para observar el comportamiento de los cristales de MG adsorbidos en la interfase agua-aceite, basadas en lo reportado por Erni y col. (2003) y Pérez-Orozco y col. (2004) con ligeras modificaciones. Un Reómetro Paar Physica (Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart, Alemania) modular que trabaja con control de esfuerzos y/o deformación fue adaptado para llevar a cabo mediciones interfaciales. El equipo posee un sensor que permite un intervalo de medición de torque de 0.02-150  $\mu\text{Nm}$  con una resolución de 0.002  $\mu\text{Nm}$  y una resolución angular de menos de 0.1  $\mu\text{rad}$ .

Se utilizó una geometría tipo bicono de acero inoxidable desarrollada por Physica Meßtechnik con radio de disco ( $R_b$ ) de 15 mm y ángulo medio de disco ( $\alpha$ ) de  $5^\circ$ , con la finalidad de lograr un acoplamiento perfecto con el funcionamiento del motor y evitar excentricidad. Se empleó un recipiente de acrílico con recirculación, con radio interno ( $R_c$ ) de 27 mm y una profundidad ( $H$ ) de 34 mm, desarrollado en la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

El recipiente de acrílico con recirculación se insertó en el plato de medición del reómetro. Se adicionó una solución acuosa sobre el recipiente de acrílico con recirculación, teniendo cuidado de que sólo ocupara la mitad del mismo (a una profundidad  $H_1$ ); para el caso de este dispositivo, esto se logró con 30 mL y  $H_1$  de 17 mm. Para el control de temperatura, se usó un baño de recirculación de agua Julabo F25-ME (Julabo GmbH, Seebach, Alemania) para calentar y/o enfriar el recipiente de acrílico con recirculación. Una vez que el fluido de mayor densidad se equilibró a la temperatura de medición, el bicono se bajó lentamente hasta ubicarse en la interfase agua-aire. Para formar la interfase agua-aceite, posteriormente de ser colocado el bicono en la interfase agua-aire, se adicionaron cuidadosamente las  $\text{DC}_{x,y}$  hasta alcanzar la profundidad total del recipiente ( $H_2 = 17$  mm). La verificación de que el bicono estuviera localizado en la interfase, se realizó observando que no hubiera formación de anillos alrededor del bicono cuando un haz de luz incida en forma tangencial a través de la interfase. A partir de este momento se registró el envejecimiento de la interfase. La interfase se extiende desde la periferia del bicono a la pared interior del recipiente de acrílico con recirculación. La Figura 4.1 muestra el recipiente de acrílico con recirculación y el bicono colocados en el reómetro y un diagrama de la configuración del sistema de medición.

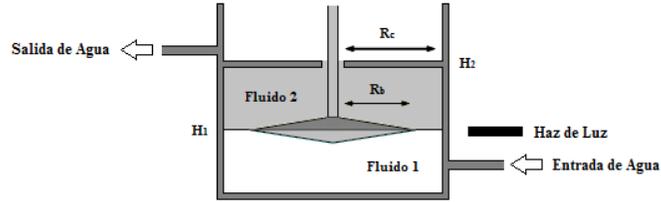


Figura 4.1. Reómetro con adaptaciones y diagrama de configuración del sistema de medición.

Una vez establecida la interfase agua-aceite se llevaron a cabo mediciones interfaciales de fluencia-capacitancia aplicando un torque interfacial constante ( $M$ ) de  $0.5 \mu\text{Nm}$  durante 15 min, posteriormente el torque fue retirado y la relajación de la interfase fue monitoreada por 15 min. El cambio en el desplazamiento angular del disco en el tiempo ( $\theta_b$ ) fue medido cada 2 s con ayuda del software del equipo.  $M$  y  $\theta_b$  fueron convertidos a esfuerzo cortante interfacial ( $\sigma^{\text{int}} = 0.3553 \text{ mNm}^{-1}$ ) y deformación interfacial ( $\gamma^{\text{int}}$ ) con ayuda de las siguientes ecuaciones (Martin y col., 2002):

$$\sigma^{\text{int}} = \frac{M}{2\pi r^2} \quad (1)$$

$$\gamma^{\text{int}}(t) = \frac{2R_b^2}{R_c^2 - R_b^2} \theta_b(t) \quad (2)$$

donde  $r$  es la posición radial entre el bicono y el recipiente de acrílico con recirculación ( $R_b \leq r \leq R_c$ ). La fluencia-capacitancia interfacial en función del tiempo de envejecimiento se obtuvo mediante la siguiente ecuación (Pérez-Orozco y col., 2011):

$$J(t) = \frac{\gamma^{\text{int}}(t)}{\sigma^{\text{int}}} \quad (3)$$

Los datos experimentales de  $J(t)$  interfacial en el tiempo fueron obtenidos empleando un ajuste no lineal con el software OriginPro 8.0 (OriginLab Ltd., Guangzhou, China). Así mismo,

se determinó el número de Boussinesq ( $Bo$ ), que se define como la relación entre la viscosidad en la interfase y la viscosidad en el seno del fluido multiplicada por el radio de la geometría utilizada.

$$Bo = \frac{\eta_i}{\eta R} \quad (4)$$

donde  $R$  es la distancia característica de la geometría,  $\eta_i$  es la viscosidad interfacial y  $\eta$  es la viscosidad en el seno del fluido. Cuando  $Bo \gg 1$  significa que el flujo de la interfase no está acoplado al flujo de las fases individuales. En este caso, los efectos viscosos en el seno del fluido pueden despreciarse y la interfase puede ser considerada como un fluido bidimensional aislado. En contraste, para  $Bo \ll 1$ , el flujo en la interfase es dominado por el esfuerzo en el seno del fluido.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Medición del ángulo de contacto del monoestearato de glicerilo

Los resultados mostraron que el ángulo de contacto medido inmediatamente después de que la gota de agua se depositó sobre la tableta de MG fue de  $157.7^\circ$  y de acuerdo con lo establecido en la literatura, las partículas sólidas tuvieron un carácter predominantemente hidrofóbico y que pueden utilizarse para estabilizar interfases agua-aceite. Ghosh y col. (2011) reportaron que el ángulo de contacto del MG fue  $156.9^\circ$ .

### 5.2. Preparación de las dispersiones de cristales de monoestearato de glicerilo

#### 5.2.1 Morfología

Los cristales de MG presentaron una morfología tipo aguja independientemente de la concentración y rampa de enfriamiento a las que fueron preparadas las dispersiones (Figura 5.1). El tamaño de los cristales se vio afectado por la rampa de enfriamiento, formando cristales más pequeños cuando la rampa de enfriamiento fue más rápida ( $10.0^\circ\text{C}/\text{min}$ ), mientras que los cristales más grandes se produjeron cuando la rampa de enfriamiento fue más lenta ( $1.0^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

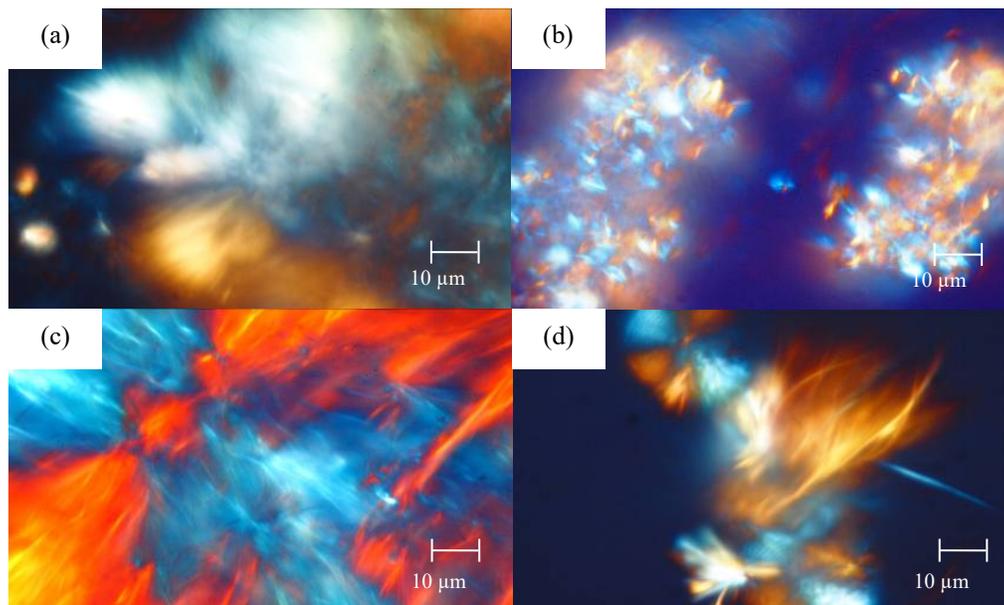


Figura 5.1. Microscopía de luz polarizada de cristales de MG: (a)  $\text{DC}_{2,0,1,0}$ , (b)  $\text{DC}_{2,0,10,0}$ , (c)  $\text{DC}_{3,0,1,0}$ , y (d)  $\text{DC}_{3,0,10,0}$ .

### 5.2.2 Cristalinidad

Los patrones de DRX de AC, MG y de las DC<sub>x,y</sub> a diferente concentración y rampa de enfriamiento se muestran en la Figura 5.2. Las líneas verticales punteadas se utilizaron para destacar dos picos prominentes de MG (19.97 y 23.38°).

El incremento de la cristalinidad de las DC<sub>x,y</sub> con respecto al AC puro se utilizó para cuantificar los cambios de cristalinidad en función de la concentración y rampa de enfriamiento definiéndose como:

$$\langle IC \rangle = \frac{\int_{2\theta_{\min}}^{2\theta_{\max}} I^{DC_{x,y}}(2\theta) d(2\theta) - \int_{2\theta_{\min}}^{2\theta_{\max}} I^{AC}(2\theta) d(2\theta)}{\int_{2\theta_{\min}}^{2\theta_{\max}} I^{AC}(2\theta) d(2\theta)} \times 100 \quad (5)$$

donde  $I^{DC_{x,y}}$  y  $I^{AC}$  son las intensidades de las DC<sub>x,y</sub> y del AC respectivamente, en un intervalo de difracción de  $2\theta_{\min} = 4^\circ$  y  $2\theta_{\max} = 50^\circ$  (Figura 5.3a).

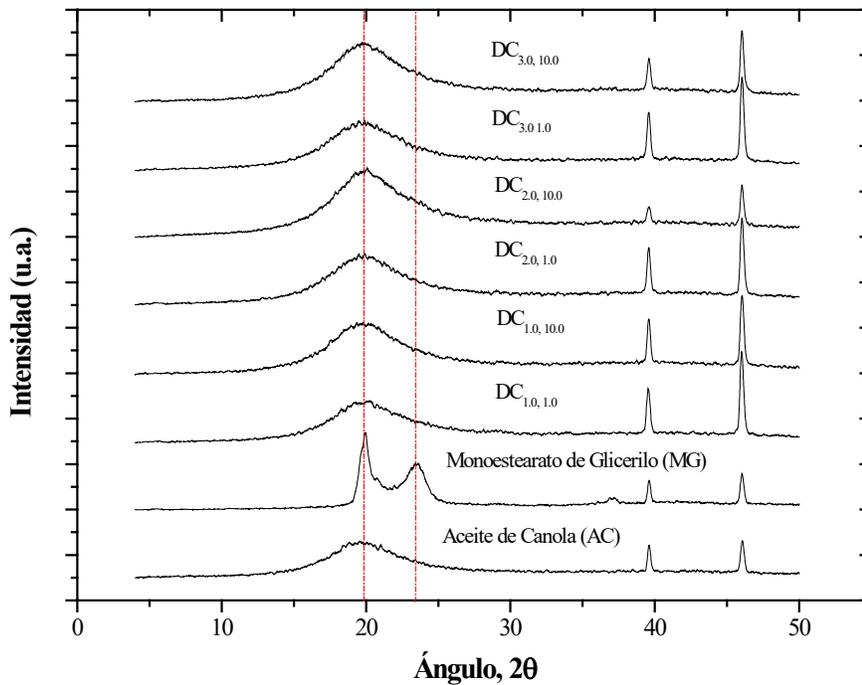


Figura 5.2. Patrones de DRX de AC, MG y de las DC<sub>x,y</sub>.

### 5.2.3 Tamaño, dimensión fractal y forma

En la Figura 5.3 se observa que la concentración de MG tiene un efecto relativamente pequeño en el aumento de la cristalinidad en comparación con la rampa de enfriamiento. La rampa de enfriamiento más lenta permitió la formación de cristales más irregulares y de mayor tamaño, mientras que la rampa de enfriamiento más rápida generó mayor cantidad de cristales y como consecuencia no permitió que alcanzaran tamaños grandes.

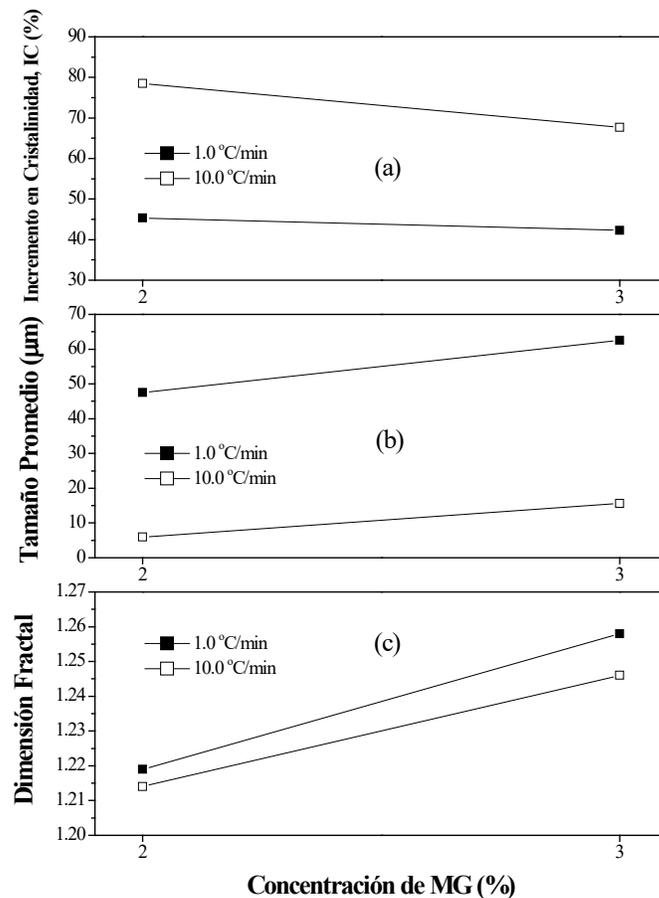


Figura 5.3. Cristalinidad y parámetros geométricos de las DC<sub>x,y</sub>: (a) incremento en cristalinidad con respecto a la cristalinidad del AC, (b) tamaño promedio y (c) dimensión fractal.

El tamaño más pequeño de los cristales (alrededor de 6.00 µm) correspondió a la concentración de 2.0% y rampa de enfriamiento de 10.0 °C/min. En contraste, el tamaño más grande de los cristales (alrededor de 63.12 µm) se obtuvo para la concentración de 3.0% y rampa de enfriamiento de 1.0 °C/min. Los cristales a una rampa de enfriamiento de 1.0 °C/min

presentaron dimensiones fractales más grandes (1.219-1.285), lo que indica una mayor irregularidad en su superficie. En contraste, los cristales con rampa de enfriamiento de 10.0 °C/min presentaron dimensiones fractales más pequeñas (1.214-1.261), indicando superficies más lisas con defectos más pequeños. En coincidencia con el tamaño promedio de los cristales, la dimensión fractal más pequeña (1.214) se produjo cuando la concentración de MG fue de 2.0% y la rampa de enfriamiento de 10.0 °C/min.

La Figura 5.4 muestra la gráfica de Kratky para las DC<sub>x,y</sub> como se puede observar los perfiles de dispersión que presenta una curva monótona creciente y un patrón típico para los objetos que están inclinados, unidimensionales y lineales, tales como varillas, laminas, fibras o cristales tipo aguja (Rashidi y col., 2010). Cabe señalar que estos resultados representan los resultados de la microscopía de luz polarizada, donde se observó que las geometrías de los cristales fue tipo aguja.

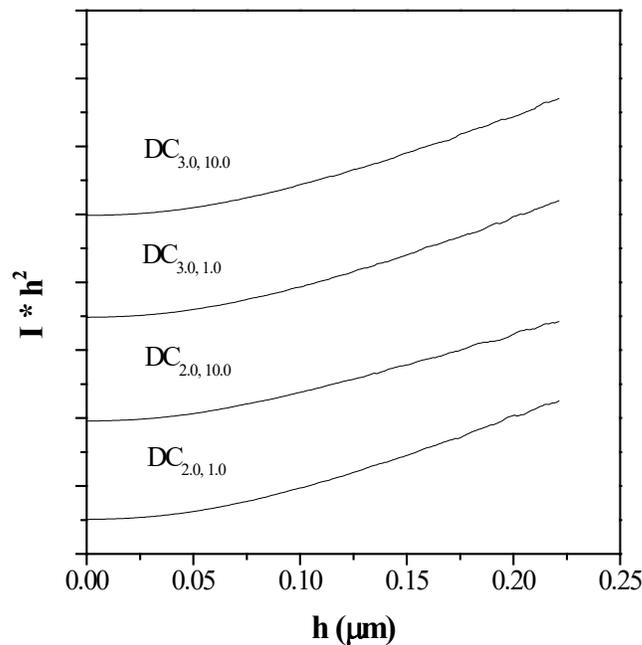


Figura 5.4. Gráfica de Kratky para las DC<sub>x,y</sub>.

#### 5.2.4 Viscosidad aparente

Todas las DC<sub>x,y</sub> presentaron un comportamiento reoadelgazante (Figura 5.5). Cuando la velocidad de corte fue mayor, las gotas de las DC<sub>x,y</sub> comenzaron a orientarse en mayor medida

en dirección del flujo, lo que resultó en una disminución de la viscosidad del sistema (reodelgazamiento o carácter pseudoplástico) (Carrillo-Navas y col., 2012). En general, la viscosidad aparente de las DC<sub>x,y</sub> fue mayor cuando la concentración de MG fue mayor (3.0%) y el tamaño de partícula fue más pequeño (10.0 °C/min), formando así cristales mejor estructurados y empaquetados.

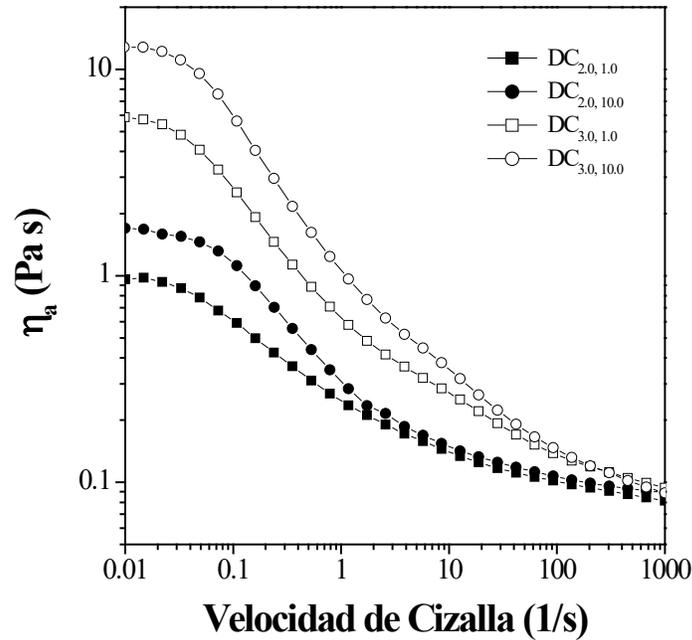


Figura 5.5. Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla de las DC<sub>x,y</sub>.

### 5.3. Determinación de propiedades reológicas en la interfase agua-aceite

Para evaluar la exactitud de las mediciones reológicas, se calculó el número de Boussinesq para el peor escenario, que fue al 3.0% de concentración de MG y resultó que la viscosidad aparente de la dispersión no excedía 3.0 Pa s. Por otro lado, los valores más pequeños de la viscosidad aparente en la interfase, no fueron menores a 32 mPa s. Si tomamos el valor de 0.011 m, como el radio interior del recipiente acrílico donde fueron colocadas las dispersiones, se obtuvo un  $Bo \approx 12$ , un valor superior a 10.0, que es necesario para medir efectivamente las propiedades interfaciales (Mondy y col., 2010).

La Figura 5.6 presenta el comportamiento de las interfases de fluencia-capacitancia en función del tiempo a diferentes tiempos de envejecimiento. En general, el perfil de deformación

exhibió tres etapas diferentes: (a) Etapa I: una respuesta inicial rápida, en la que los grupos aislados de cristales de MG aumentaron la viscosidad de la superficie y produjeron una respuesta casi instantánea, lo que reflejó la robustez de la interfase. (b) Etapa II: una respuesta viscoelástica transitoria inducida por el reordenamiento de los cristales de MG en la interfase, acompañada por una adsorción-desorción de los cristales. (c) Etapa III: una respuesta que se aproxima al estado estacionario (es decir, asintótica), reflejando la estabilización de la red cristalina de la interfase.

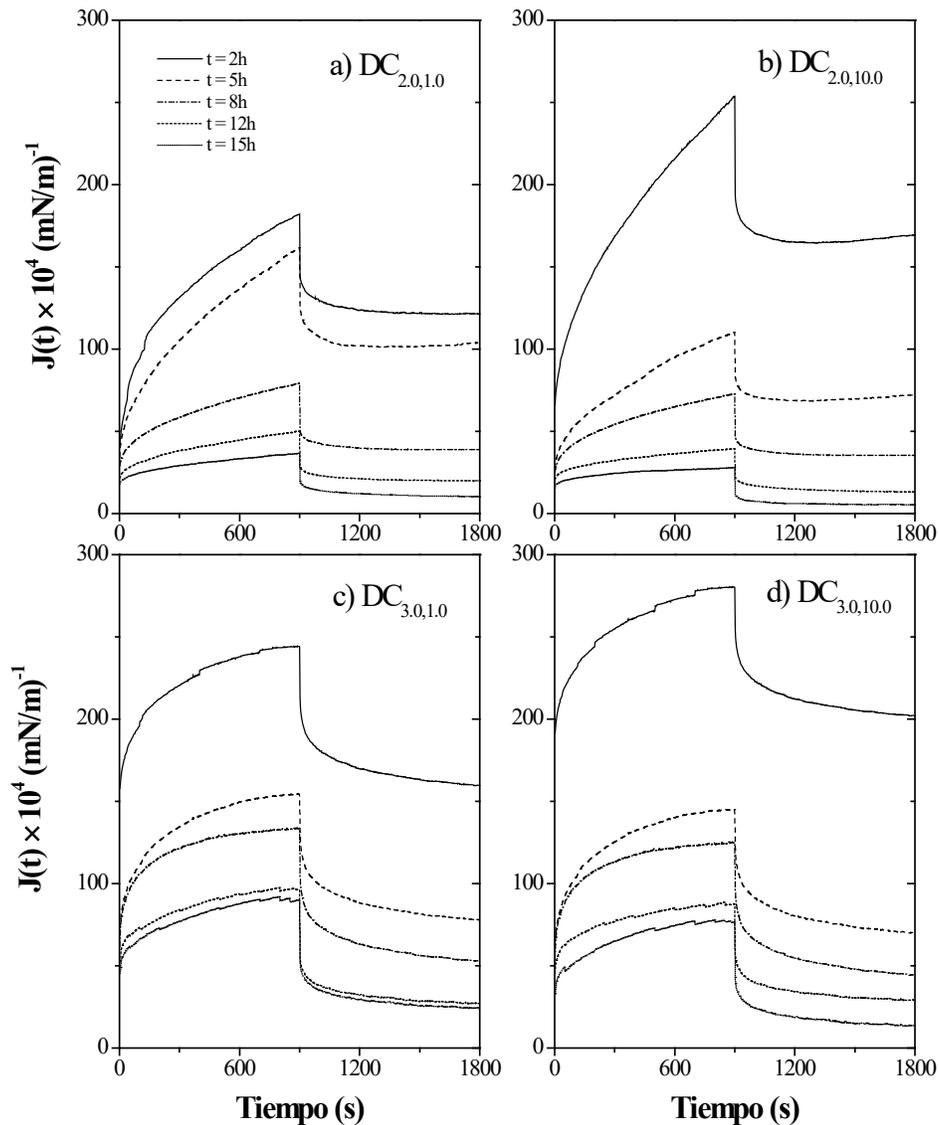


Figura 5.6. Comportamiento de las pruebas de fluencia-capacitancia de las interfases agua-aceite a diferentes tiempos de envejecimiento.

Aunque todos los comportamientos de las interfases obtenidos a partir de las pruebas de fluencia-capacitancia (Figura 5.6) mostraron las tres etapas, la contribución relativa para conformar el comportamiento global es complejo y depende de la concentración de MG, de la rampa de enfriamiento y del tiempo de envejecimiento. En este sentido, se pueden tener las siguientes observaciones:

(i) Efecto del tiempo de envejecimiento: cuanto mayor es el tiempo de envejecimiento, más estables fueron las estructuras de las interfases. La Figura 5.7 presenta los valores iniciales de las pruebas de fluencia como una función del tiempo de envejecimiento para las diferentes interfases. Las pruebas de fluencia exhibieron una disminución rápida en los valores iniciales durante las primeras cinco horas para las  $DC_{3,0,y}$ . En contraste, para las  $DC_{2,0,y}$  la disminución en los valores iniciales de las pruebas de fluencia fue más lenta. Esto significa que la conformación de las interfases está dominada por los efectos difusivos de los cristales de MG que se difundieron desde el seno del aceite hacia la interfase. Este proceso converge lentamente hacia el equilibrio termodinámico, llevado a cabo entre los cristales de MG adsorbidos en la interfase y los cristales de MG dispersos en el aceite. Como consecuencia, las propiedades reológicas de las interfases formadas experimentaron un aumento en la viscosidad aparente y en la elasticidad. Siendo evidente que las interfases fueron estabilizadas después de un tiempo de envejecimiento de 15 h.

(ii) Efecto de la rampa de enfriamiento: la rampa de enfriamiento no tuvo un efecto significativo en la estabilidad de las interfases. Aunque la rampa de enfriamiento determina el tamaño y la geometría (por ejemplo, dimensión fractal y forma) de los cristales de MG, los valores iniciales de las pruebas de fluencia apenas se vieron afectados, lo que sugiere que otros mecanismos (por ejemplo, difusión) fueron más dominantes cerca de la interfase.

(iii) Efecto de la concentración de MG: aunque se observa un ligero efecto en la Figura 5.7 por la rampa de enfriamiento, el efecto más grande fue por la concentración de MG. Para todos los tiempos de envejecimiento, los valores iniciales más altos de las pruebas de fluencia se obtuvieron para las  $DC_{3,0,y}$ . Para tiempos de envejecimiento mayores, los valores iniciales de las pruebas de fluencia de las  $DC_{3,0,y}$  casi duplicaron los valores iniciales de las  $DC_{2,0,y}$ . Es evidente que, de forma análoga a una capa límite, cuando mayor es la cantidad de cristales de MG, se forma una interfase más estable, permitiendo una mayor deformación en caso que exista algún esfuerzo de corte.

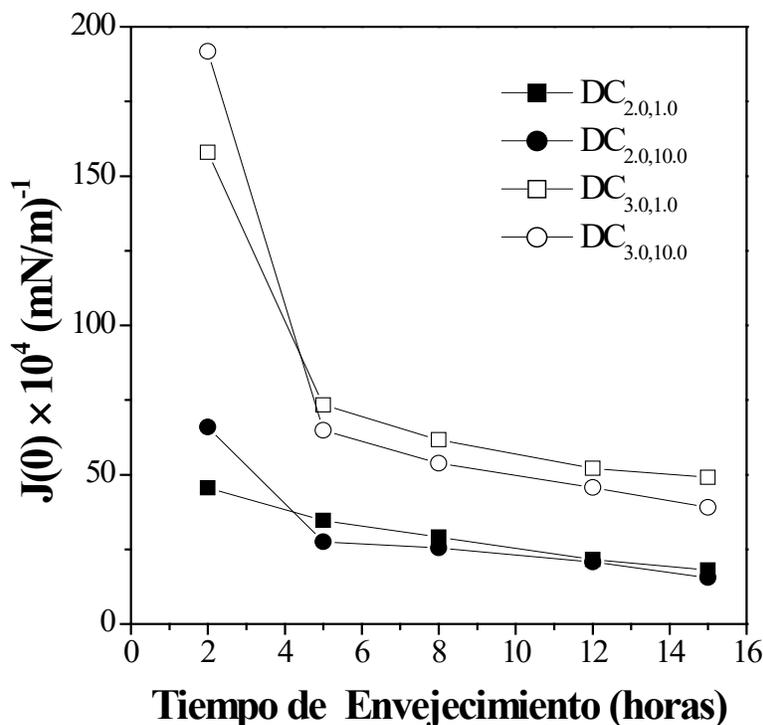


Figura 5.7. Efecto de las variables en los valores iniciales de las pruebas de fluencia.

A menudo las pruebas de fluencia-capacitancia pueden ser explicadas mediante modelos fenomenológicos análogos a sistemas mecánicos (resortes y amortiguadores). La combinación en serie de un resorte y un amortiguador, es conocida como elemento de Maxwell, mientras que su combinación en paralelo es conocida como elemento de Kelvin-Voigt. El modelo reológico de Burger, compuesto por elementos conectados en serie de Maxwell y Kelvin-Voigt, es el modelo más utilizado para describir las pruebas de fluencia-capacitancia (Steffe, 1996; Krägel y Derkatch, 2010). De acuerdo con esto, el comportamiento de las pruebas de fluencia-capacitancia pueden ser descritas por un proceso de relajación con un sólo modo de relajación. Sin embargo, los valores iniciales de las pruebas de fluencia de la Figura 5.7 sugieren que el proceso de relajación muestre más de un modo de relajación, un modo de relajación lento relacionado con el proceso de transporte de los cristales desde el seno del aceite a la cercanía de la interfase y un modo de relajación rápido relacionado con el reordenamiento de los cristales en la interfase. Golemanov y col. 2012 propusieron utilizar dos elementos de Kelvin-Voigt conectados en serie a un elemento de Maxwell para describir el comportamiento de interfases formadas con saponinas. Sin embargo, los resultados en la Figura 5.6 mostraron que el

crecimiento asintótico viscoso de las pruebas de fluencia asociadas al elemento de Maxwell, apenas se desarrolló, principalmente para grandes tiempos de envejecimiento y concentraciones altas de cristales. De esta manera, se propone el uso de dos elementos de Kelvin-Voigt en serie conectados a un resorte tipo Hooke. En consecuencia, la deformación por fluencia-capacitancia obedece la ecuación para  $t \leq t_{CR} = 15$  min.

$$J(t) = \frac{1}{G_M} + \frac{1}{G_s} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_s}\right) \right] + \frac{1}{G_f} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_f}\right) \right] \quad (6)$$

y durante la recuperación por la ecuación para  $t > t_{CR} = 15$  min

$$J(t) = \frac{1}{G_s} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_{CR}}{\lambda_s}\right) \right] \exp\left(-\frac{t-t_{CR}}{\lambda_s}\right) + \frac{1}{G_f} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_f}{\lambda_f}\right) \right] \exp\left(-\frac{t-t_{CR}}{\lambda_s}\right) \quad (7)$$

donde  $G_M$  es el módulo elástico del resorte tipo Hooke;  $G_s$  y  $G_f$  ( $\lambda_s$  y  $\lambda_f$ , respectivamente) son los módulos elásticos (constantes de tiempo características, respectivamente) para los modos de relajación lento y rápido de los dos elementos de Kelvin-Voigt. Cabe señalar que las Ecs. (6) y (7) son modelos fenomenológicos, cuyos parámetros fueron estimados a partir de mediciones experimentales para confirmar la existencia de dos escalas de tiempo. La Figura 5.8 presenta el ajuste numérico a datos experimentales de un ejemplo para las pruebas de fluencia-capacitancia. Las curvas representan un ajuste al modelo de Burger (con un modo de relajación) y un ajuste a un resorte tipo Hooke conectado en serie con dos elementos de Kelvin-Voigt (con dos modos de relajación) análogos a sistemas mecánicos. Se puede observar que cuando se utiliza el modelo de Burger los datos experimentales proporcionan una descripción precisa para tiempos relativamente largos. Sin embargo, cuando se utiliza un resorte tipo Hooke conectado en serie a un elemento de Kelvin-Voigt, los datos experimentales sólo se ajustan a tiempos cortos. Esto significa que: (i) el modelo con un resorte tipo Hooke conectado en serie con un elemento de Kelvin-Voigt sólo representa el proceso de relajación lento, y (ii) se requiere de un segundo modo de relajación para describir tanto el proceso de relajación lento, como el proceso de relajación rápido. Cabe destacar que todos los datos experimentales requirieron dos modos de relajación para describir las pruebas de fluencia-capacitancia.

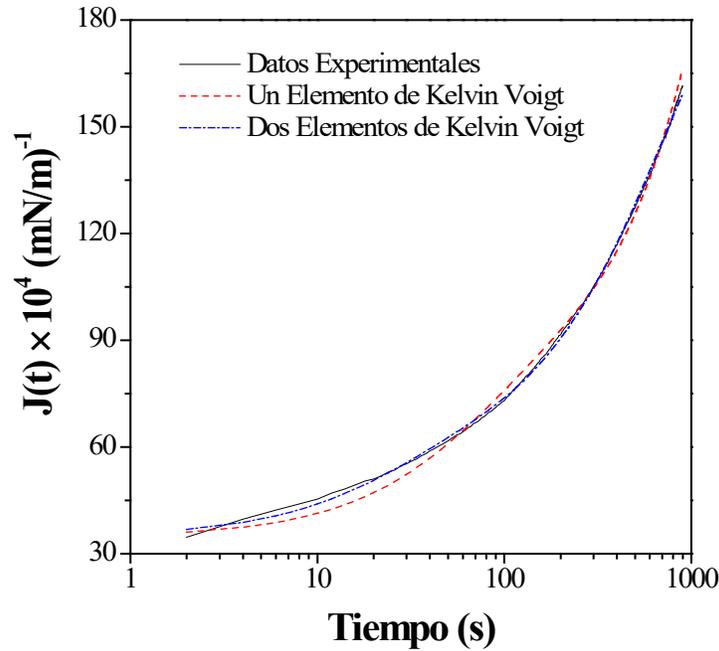


Figura 5.8. Ajuste de los datos experimentales a modelos propuestos.

La Figura 5.9 muestra el comportamiento de los parámetros del modelo reológico utilizado en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes dispersiones en términos de la concentración de MG y la rampa de enfriamiento. Se puede observar que: (a) independientemente de la concentración de MG y de la rampa de enfriamiento, la constante de tiempo de relajación rápida ( $\lambda_f$ ) disminuyó con el tiempo de envejecimiento durante las primeras cinco horas y después permaneció casi constante. Para la constante de tiempo de relajación lenta ( $\lambda_s$ ), se observó un comportamiento similar sólo para las DC<sub>3.0,10.0</sub>. Esto es evidente ya que la constante de tiempo de relajación lenta ( $\lambda_s$ ) para las DC<sub>2.0,1.0</sub> no alcanzó un valor constante y mostró un decremento gradual. En contraste, la constante de tiempo de relajación rápida ( $\lambda_f$ ) para las DC<sub>3.0,y</sub> fluctúa alrededor de los 350 min. Estos resultados indican que el aumento en la concentración de MG contribuye en la estabilización de la interfase. (b) Ambos módulos elásticos ( $G_s$  y  $G_f$ ) disminuyeron con el tiempo de envejecimiento durante las primeras siete horas y después se mantuvieron casi constantes. Mientras el módulo de elasticidad lento ( $G_s$ ), converge a un valor común para todas las dispersiones, el módulo de elasticidad rápido ( $G_f$ ), converge a diferentes valores, dependiendo de la concentración de MG. De hecho,

el valor asintótico del módulo de elasticidad rápido ( $G_f$ ) para las DC<sub>x,10.0</sub> es aproximadamente el doble del valor correspondiente a las DC<sub>x,1.0</sub>.

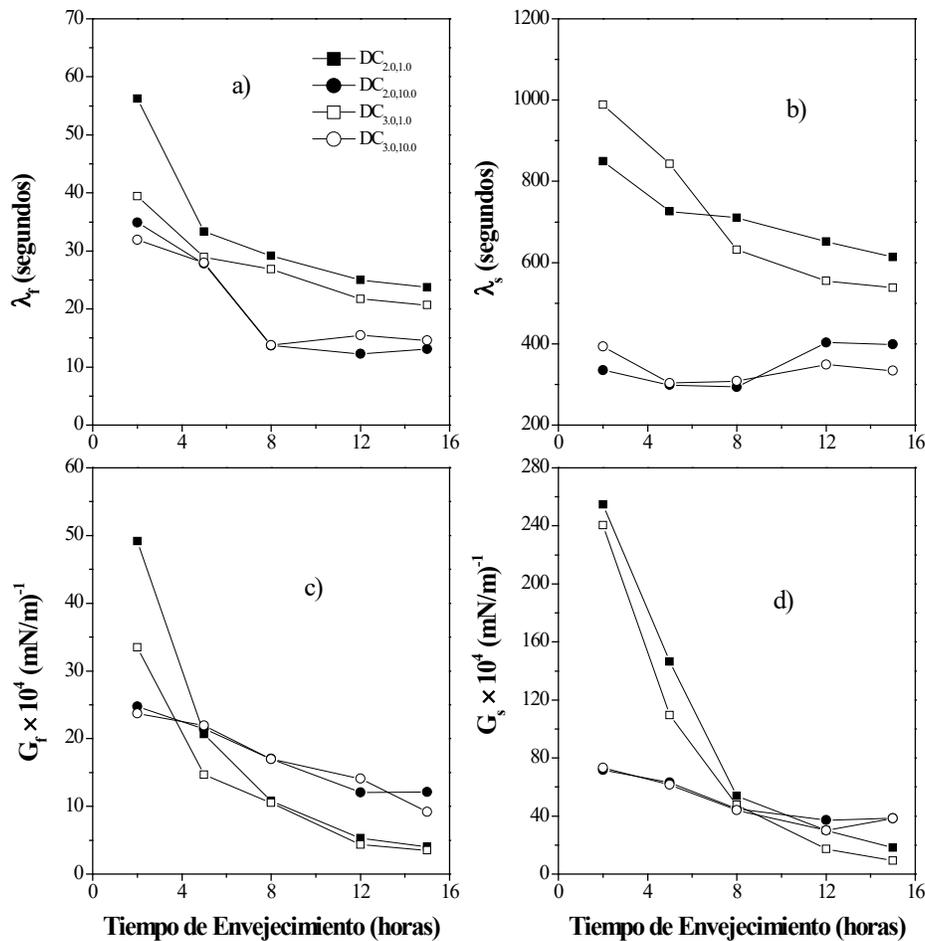


Figura 5.9. Comportamiento de los parámetros del modelo reológico en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes dispersiones en términos de la concentración de MG y la rampa de enfriamiento.

Una prueba para corroborar la estabilidad de la interfase bajo un esfuerzo cortante constante, fue la estimación de los parámetros del modelo reológico en función del tiempo. Para este fin, los datos experimentales de las pruebas de fluencia-capacitancia se ajustaron a un modelo reológico formado por un resorte tipo Hooke conectado en serie con dos elementos de Kelvin-Voigt para  $t \leq t_{CR}$ . De esa manera, se obtiene una tendencia de los parámetros del modelo reológico en función del tiempo a un esfuerzo cortante constante. Para dichos cálculos, por simplicidad en la presentación y discusión de los resultados, sólo se consideraron las diferentes dispersiones a 15 h

de tiempo de envejecimiento. La Figura 5.10 presenta los resultados obtenidos del módulo de elasticidad rápido ( $G_r$ ), el módulo de elasticidad lento ( $G_s$ ), la constante de tiempo de relajación rápida ( $\lambda_r$ ) y la constante de tiempo de relajación lenta ( $\lambda_s$ ), en función del tiempo que fue aplicado el esfuerzo cortante constante. Excepto por la DC<sub>2,0,1,0</sub>, los parámetros reológicos para las otras tres dispersiones tienden a un comportamiento estable después de 250-300 s. Los parámetros para la DC<sub>2,0,1,0</sub>, principalmente las constantes de tiempo de relajación, exhibieron un crecimiento constante, lo que sugiere que el esfuerzo cortante aplicado induce grandes cambios en la estructura de la interfase. Por otro lado, la estabilidad de los parámetros de las otras dispersiones refleja que, después de cierto tiempo, la interfase logra una configuración estable a pesar del esfuerzo cortante constante aplicado.

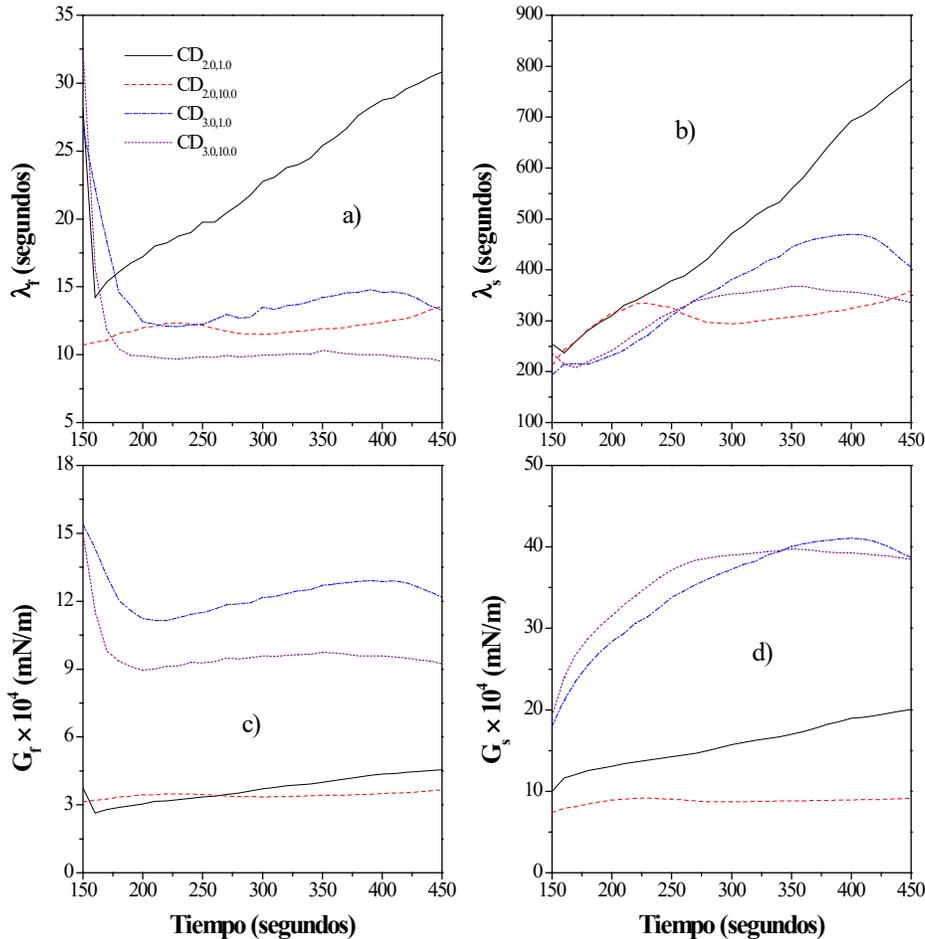


Figura 5.10. Variación de los parámetros del modelo reológico en función del tiempo que fue aplicado el esfuerzo cortante constante.

En resumen, el comportamiento de las pruebas de fluencia-capacitancia puede ser descrito por un resorte tipo Hooke conectado en serie con dos elementos de relajación de Kelvin-Voigt. Estos tiempos de relajación podrían ser explicados asumiendo cierta estructura de la interfase y un ensamble íntimamente relacionado a los procesos de reordenamiento de los cristales. Los dos procesos de relajación están relacionados con el reordenamiento de los cristales de MG en la interfase. Los modos de relajación esperados por el tamaño irregular y la forma de los cristales que interactúan y se agregan para formar la red 3D son: (a) el reordenamiento de una capa rígida de cristales, no necesariamente densa en la interfase, tendrá lugar a escalas de tiempo pequeñas (2 s en este trabajo) como consecuencia del esfuerzo cortante aplicado. Esta capa más bien consiste en una red desordenada rígida de partículas, adsorbida en la interfase agua-aceite, manteniéndose unida por fuerzas atractivas entre las partículas; (b) la interfase no necesariamente densa, permite relativamente alta movilidad interfacial y más adsorción de partículas a escalas de tiempo más largas. Es aparente que tal proceso de adsorción está dominado por la difusión cercana a la interfase para la reestructuración de la misma en el lugar donde es aplicado el esfuerzo. Además, los cristales adsorbidos en la interfase, en comparación con los cristales libres en el aceite, poseen estabilidad termodinámica. De esta manera, como consecuencia del efecto de la maduración de Ostwald, los cristales pequeños se disuelven y se vuelven a depositar en los cristales grandes situados en la interfase. A su vez, el crecimiento de los cristales en la interfase está dominado por el mecanismo de difusión, que se refleja en el envejecimiento relativamente lento (por ejemplo, aumento de la viscosidad interfacial) de la interfase.

## 6. CONCLUSIONES

- Independientemente de la concentración y rampa de enfriamiento, los cristales de MG mostraron una morfología tipo aguja. El tamaño promedio de los cristales de MG varía de 3 a 70  $\mu\text{m}$ . De esta manera, pueden ser utilizados para estabilizar emulsiones, implicando ambos mecanismos, Pickering (es decir, adsorción en la interfase) y la formación de redes tridimensionales.
- La rampa de enfriamiento tiene un efecto mayor que la concentración en la conformación de cristales de MG. La rampa de enfriamiento más rápida (10.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) produjo mayor incremento en la cristalinidad relativa con respecto a la cristalinidad del aceite de canola. Sin embargo, los cristales son aproximadamente cinco veces más pequeños y menos irregulares según la dimensión fractal estimada a partir de experimentos de SAXS.
- La viscosidad aparente de las  $\text{DC}_{x,y}$  con respecto a la velocidad de cizalla aplicada, exhibió un comportamiento monótono decreciente (reoadelgazante). Es aparente que el comportamiento reoadelgazante, es producido por la geometría tipo aguja de los cristales de MG, ya que la tasa de corte induce la alineación de los cristales a lo largo de la dirección del flujo. De hecho, la rampa de enfriamiento más pequeña (1.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) da menor viscosidad aparente, que se asocia a (es decir, alta dimensión fractal) cristales más largos y más irregulares. Curiosamente, la viscosidad aparente se acerca a un valor común (alrededor de 0.1 Pa s) a altas velocidades de cizalla, independientemente de la rampa de enfriamiento y la concentración, lo que indica que la red cristalina en el seno de la fase ha sido completamente rota y que los componentes de la fase dispersa tenderán a fluir en la dirección del flujo.
- En todos los casos las interfases exhibieron propiedades viscoelásticas que tienen perfiles de deformación caracterizados por tres etapas; es decir, (i) una respuesta inicial rápida casi instantánea, (ii) una respuesta transitoria no lineal que dura de 200 a 350 s, y (iii) un comportamiento estacionario por un periodo de tiempo grande. En general, el comportamiento viscoso newtoniano asintótico apenas pudo observarse. Esto es

indicativo de la formación de una estructura sólida de dos dimensiones en la interfase. Es decir, la interfase se comporta como una película sólida que se acerca a una deformación limitada para un valor de tasa de corte dado.

- Motivado por el trabajo de Golemanov y col. (2012), se propuso un modelo reológico compuesto por dos elementos de Kelvin-Voigt conectados en serie a un resorte tipo Hook para describir las pruebas de fluencia-capacitancia. Se detectó la presencia de un modo de relajación rápido (alrededor de 10 a 40 s) y un modo de relajación lento (alrededor de 200 a 500 s). Este espectro de relajación puede ser explicado por el reordenamiento de los cristales tanto en la interfase como en el seno de aceite de canola. Esto sugiere, que el modo de relajación rápido está relacionado con la reordenación de una capa desordenada rígida de cristales en la interfase que tiene lugar en escalas de tiempo pequeñas (alrededor de 2 s en este trabajo) como consecuencia de la respuesta a la tasa de corte aplicada. Por otra parte, el modo de relajación lento puede estar relacionado con el mecanismo de adsorción y el reordenamiento de los cristales, implicando efectos de difusión lenta muy cerca de la interfase.
- Como apoyo a lo anterior, la Figura 5.10b muestra que, cuando menor es la concentración de MG, mayor es la constante de tiempo de relajación lenta (es decir, la difusión está limitada por la adsorción y el reordenamiento de los cristales).
- Las variaciones de los parámetros del modelo reológico con respecto al tiempo de envejecimiento mostraron que la interfase agua/aceite alcanza un estado de equilibrio después de aproximadamente 5-8 h, con un mayor tiempo de estabilización para las concentraciones de MG inferiores. Estos tiempos de estabilización relativamente largos sugieren que la conformación de la interfase implica procesos de adsorción lenta, como la difusión de los cristales del seno del aceite a la zona de la interfase.
- La viscoelasticidad no es estacionaria tal como se refleja en las variaciones de tiempo de los parámetros del modelo con respecto al tiempo aplicado del esfuerzo cortante constante (Figura 5.10). Esto sugiere que, bajo la acción del esfuerzo cortante, la interfase

sufre cambios estructurales antes de lograr una configuración estable. La concentración de MG es más determinante que la estructura cristalina (inducida por la rampa de enfriamiento) para la consolidación de la interfase. De hecho, una alta concentración de MG promueve interfases más estables, mientras que la concentración de MG más pequeña puede dar lugar a interfases frágiles. Por ejemplo, la Figura 5.10 muestra que los parámetros de viscoelasticidad para la DC<sub>2.0,y</sub> presenta grandes cambios en comparación con los de la DC<sub>3.0,y</sub>.

En general, los resultados mostraron que la elasticidad de la interfase es relativamente alta, inferido por su baja fluidez a las tasas de deformación aplicadas. Sin embargo, la configuración de la interfase requiere concentraciones relativamente altas de MG y tiempos relativamente largos de envejecimiento (aproximadamente 5-7 h). Un tema de investigación a futuro sería establecer modelos predictivos que permitan correlacionar las propiedades interfaciales con la estabilidad de las emulsiones Pickering y el efecto sobre los procesos difusivos a través de las interfases. Este trabajo es una primera instancia para establecer esta co-dependencia entre propiedades reológicas interfaciales y estabilidad macromolecular de las gotas de la emulsión.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Alvarado-Ibarra, Y., Granados-Correa, F., Lara, V.H., Bosch, P. y Bulblian, S. (2009). Nickel (II) sorption on porous ZnO prepared by solution combustion method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 345, 135-140.
- Aveyard, R., Binks, B.P. y Clint, J.H. (2003). Emulsions stabilized solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 503-546.
- Bing-Zheng, L., Li-Jun, W., Dong, L., Benu, A. y Zhi-Huai, M. (2012). Preparation and characterization of crosslinked starch microspheres using a two-stage water-in-water emulsion method. *Carbohydrate Polymers*, 88, 912-916.
- Binks, B.P. (2002). Particles as surfactants-similarities and differences. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7, 21-41.
- Binks, B.P. y Horozov T.S. (2006). Colloidal particles at liquid interfaces: An introduction. In: Binks, B.P. y Horozov T.S. (Eds.). *Colloidal particles at liquid interfaces* (pp. 1-73). Cambridge: Cambridge University Press.
- Binks, B.P. y Rocher, A. (2009). Effects of temperature on water-in-oil emulsions stabilized solely by wax microparticles. *Journal of Colloids and Interface Science*, 335, 94-104.
- Binks, B. y Whitby, C. (2005). Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 253, 105-115.
- Bos, M.A. y van Vliet, T. (2001). Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 91, 437-471.
- Carrillo-Navas, H., Cruz-Olivares, J., Varela-Guerrero, V., Alamilla-Beltrán, L., Vernon-Carter, E.J. y Pérez-Alonso, C. (2012). Rheological properties of a double emulsion nutraceutical system incorporating chia essential oil and ascorbic acid stabilized by carbohydrate polymer-protein blends. *Carbohydrate Polymers*, 87, 1231-1235.
- Chevalier, Y. y Bolzinger, M.A. (2013). Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 23-34.
- Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, 17, 25-39.

- Dickinson, E. (2004). Effect of hydrocolloids on emulsion stability. In: Williams, P.A. y Phillips, G.O. (Eds.). *Gums and stabilisers for the food industry* (pp. 394-404). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Dickinson, E. (2006). Interfacial particles in food emulsions and foams. In: Binks, B.P. y Horozov, T.S. (Eds.). *Colloidal particles at liquid interfaces* (pp. 298-327). Cambridge: Cambridge University Press.
- Dickinson, E. (2009). Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids*, 23, 473-1482.
- Dickinson, E. (2010). Food emulsions and foams: Stabilization by particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15, 40-49.
- Dickinson, E. (2012). Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions. *Trends in Food Science and Technology*, 24, 4-12.
- Erni, P., Fischer, P., Windhab, E.J., Kusnezov, V., Stettin, H. y Lauger, J. (2003). Stress- and strain-controlled measurements of interfacial shear viscosity and viscoelasticity at liquid/liquid and gas/liquid interfaces. *Review of Scientific Instruments*, 74, 4916-4924.
- Fouconnier, B., Román-Guerrero, A. y Vernon-Carter, E.J. (2012). Effect of [CTAB]-[SiO<sub>2</sub>] ratio on the formation and stability of hexadecane/water emulsions in the presence of NaCl. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 400, 10-17.
- Frasch-Melnik, S., Norton, I.T. y Spyropoulos, F. (2010a). Fat-crystals stabilized w/o emulsions for controlled salt release. *Journal of Food Engineering*, 98, 437-442.
- Frasch-Melnik, S., Spyropoulos, F. y Norton, I.T. (2010b). W<sub>1</sub>/O/W<sub>2</sub> double emulsions stabilised by fat crystals - Formulation, stability and salt release. *Journal of Colloids and Interface Science*, 350, 178-185.
- Ghosh, S., Tran, T. y Rousseau, D. (2011). Comparison of Pickering and network stabilization in water-in-oil emulsions. *Langmuir*, 27, 6589-6597.
- Ghosh, S. y Rousseau, D. (2011). Fat crystals and water-in-oil emulsion stability. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 16, 421-431.
- Golemanov, K., Tcholakova, S., Denkov, N., Pelan, E. y Stoyanov, S. (2012). Surface shear rheology of saponin adsorption layers. *Langmuir*, 28, 12071-12084.
- Hodge, S.M. y Rousseau, D. (2003). Flocculation and coalescence in water-in-oil emulsions stabilized by paraffin wax crystals. *Food Research International*, 36, 695-702.

- Kalashnikova, I., Bizot, H., Cathala, B. y Capron, I. (2011). New Pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose nanocrystals. *Langmuir*, 27, 7471-7479.
- Krägel, J., Derkatch, S.R. y Miller, R. (2008). Interfacial shear rheology of protein-surfactant layers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 144, 38-53.
- Krägel, J. y Derkatch, S.R. (2010). Interfacial shear rheology. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 15, 246-255.
- Leal-Calderon, F. y Schmitt, V. (2008). Solid-stabilized emulsions. *Current opinion in Colloids and Interface Science*, 13, 217-227.
- Lopetinsky, R.J.G., Masliyah, J.H., Xu, Z. (2006). Solids-stabilized emulsions: A review. In: Binks B.P. y Horozov T.S. (Eds.). *Colloidal particles at liquid interfaces* (pp. 186-224). Cambridge: Cambridge University Press.
- Madivala, B., Fransaer, J. y Vermant, J. (2009). Self-assembly and rheology of ellipsoidal particles at interfaces. *Langmuir*, 25, 2718-2728.
- Martin, A., Bos, M., Stuart, M.C. y van Vliet, T. (2002). Stress-strain curves of adsorbed protein layers at the air/water interface measured with surface shear rheology. *Langmuir*, 18, 1238-1243.
- McClements, D.J. (2005). *Food Emulsions. Principles, practices, and techniques*. 2ª ed. Boca Raton: CRC Press.
- McClements, D.J. (2012). Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 17, 235-245.
- Miller, R., Ferri, J.K., Javadi, A., Krägel, J., Mucic, N. y Wüstneck, R. (2010). Rheology of interfacial layers. *Colloid and Polymer Science*, 288, 937-950.
- Mondy, L., Brooks, C., Grillet, A., Moffat, H., Koehler, T., Yaklin, M., Reichert, M. Walker, L., Cote, R. y Castañeda, J. (2010). Surface rheology and interface stability. *Sandia National Laboratory Report*, 7501, 1-135.
- Murray, B.S. y Dickinson, E. (2006). Interfacial rheology and the dynamic properties of adsorbed films of food proteins and surfactants. *Food Science Technology*, 2, 131-145.
- Paunov, V.N., Cayre, O.J., Noble, P.F., Stoyanov, S.D., Velikov, K.P. y Golding, M. (2007). Emulsions stabilized by food colloid particles: Role of particle adsorption and wettability at the liquid interface. *Journal of Colloids and Interface Science*, 312, 381-389.

- Pérez-Orozco, J.P., Beristain, C.I., Espinosa-Paredes, G., Lobato-Calleros, C. y Vernon-Carter, E.J. (2004). Interfacial shear rheology of interacting carbohydrate electrolytes at the water-oil interface using an adapted conventional rheometer. *Carbohydrate Polymers*, 57, 45-54.
- Pérez-Orozco, J.P., Barrios-Salgado, E., Román-Guerrero, A., Pedroza-Islas, R. (2011). Interaction of mesquite gum-chitosan at the interface and its influences on the stability of multiple emulsions  $W_1/O/W_2$ . *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10, 487-499.
- Pickering, S.U. (1907). Emulsions. *Journal of the Chemical Society*, 91, 2001-2021.
- Ramsden, W. (1903). Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions'. *Proceedings of the Royal Society of London*, 72, 156-164.
- Rashidi, F., Kharat, A.N., Rashidi, A.M., Lima, E., Lara, V. y Valente, J.S. (2010). Fractal geometry approach to describe mesostructured boehmite and gamma-alumina nanorods, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 10, 1439-1580.
- Román-Guerrero, A., Orozco-Villafuerte, J., Pérez-Orozco, J.P., Cruz-Sosa, F., Jiménez-Alvarado, R. y Vernon-Carter E.J. (2009). Application and evaluation of mesquite gum and its fractions as interfacial film formers and emulsifiers of orange peel oil. *Food Hydrocolloids*, 23, 708-713.
- Rousseau, D. (2000). Fat crystals and emulsion stability - A review. *Food Research International*, 33, 3-14.
- Rousseau, D. y Hodge, S.M. (2005). Stabilization of water-in-oil emulsions with continuous phase crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260, 229-237.
- Saadi, S., Ariffin, A.A., Ghazali, H.M., Abdulkarim, M.S., Boo, H.C. y Miskandar, M.S. (2012). Crystallisation regime of w/o emulsion [e.g. multipurpose margarine] models during storage. *Food Chemistry*, 133, 1485-1493.
- Sherman, P. (1968). *Emulsion science*. New York: Academic Press.
- Sobisch, T., Lerche, D. (2008). Thickener performance traced by multisample analytical centrifugation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 331, 114-118.
- Steffe, J.F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*. New York: Freeman Press.

- Tzoumaki, M.V., Moschakis, T. y Biliaderis, C.G. (2011a). Mixed aqueous chitin nanocrystal-whey protein dispersions: Microstructure and rheological behavior. *Food Hydrocolloids*, 25, 935-942.
- Tzoumaki, M.V., Moschakis, T., Kiosseoglou, V. y Biliaderis, C.G. (2011b). Oil-in-water emulsions stabilized by chitin nanocrystal particles. *Food Hydrocolloids*, 25, 1521-1529.
- Yusoff, A. y Murray, B. (2011). Modified starch granules as particle-stabilizers of oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 25, 42-55.
- Zoppe, J.O., Venditti, R.A. y Rojas, O.J. (2012). Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals grafted with thermo-responsive polymer brushes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369, 202-209.

# **ANEXOS**



stabilization by synthetic surfactant molecules, the high energy of attachment of solid particles yield highly stable interfaces with shelf life stabilities from months to years [1–3].

Interfaces stabilized by Pickering mechanisms involve particles that are wetted partially by the individual fluids, so surface-active molecules are required. In this case, the driving force for the interface stabilization is the preference of particles to reside at interfaces rather than at the bulk of the fluids [1]. Two main mechanisms are involved in these systems stabilization via particle adsorption; namely, (i) the formation of an adsorbed dense film (monolayer or multilayer) in the vicinity of the interface, and (ii) 3D particle network in the continuous phase, limiting droplet coalescence and mobility [1,4]. Ongoing research is providing insight into (i) the molecular factors controlling particle wettability and adsorption; (ii) structural and mechanical properties of particle-laden liquid interfaces, and (iii) the stabilization mechanisms of particle-coated droplets [5].

Although interface stabilization with particles offers some economical and functional advantages over conventional surfactant-based stabilization, some problems should be solved before extensive industrial application. For instance, while surfactants reduce interfacial tension, solid particles do not. In general, it has been shown that the characteristics of conventional agents (e.g., surfactants) and solid particles as stabilizers exhibit important differences [6,7]. Specifically, the rheological and functional properties of the formed interfaces can present distinctive properties that can be exploited for a systematic formulation of products with prescribed features [8]. The shear rheology of interfacial layers is a relevant issue since the flow behaviour is controlled by the presence of the solid particles inducing changes in the system viscoelasticity. In this way, an accurate characterization of the rheological properties of interfaces stabilized with solid particles should provide important insights in the physical and chemical mechanisms taking place in the conformation and evolution of mono- and multi-layered structures in the vicinity of immiscible fluids. In principle, this understanding can permit to have control of the stabilizing mechanisms in order to systematically define the properties of the interfacial system [9,10].

It has been shown that glycerol monostearate (GMS) crystals can readily adsorb at water/oil interfaces [11]. As a result of this, highly stable W/O emulsions are produced [12]. Nevertheless, the effectiveness of GMS as stabilizer depends on whether it forms crystallized interfaces [13].

The aim of this work was two-fold: (i) to study the shear rheological properties of adsorbed GMS layers at the water/oil interface as a function of GMS concentration and crystals particle size in the oil phase; and (ii) to infer the possible molecular mechanisms leading to interfacial structure build-up by analysing the interfacial rheological response.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Canola oil (CO) purchased from a local grocery store and stored at room temperature was used as the oil phase. Deionized water was used for all experimental runs. Glycerol monostearate (GMS) with >95.0% purity was provided by Industria Química del Centro S.A. de C.V. (Mexico City, Mexico).

### 2.2. Contact angle

Thick tablets of 13.0 mm diameter and 4.0 mm height were prepared by using a Carver hydraulic press Model C 28000-627 (Carver, Inc., Indiana, USA) by pouring 500 mg of GMS into the die and

applying 3 ton. Contact angle ( $\theta$ ) formed between a droplet of oil and one of the faces of the tablets were measured with a contact angle micrometre Model CAM Plus Series (Tantec Inc., Illinois, USA). Water droplets (10  $\mu$ L) were allowed to fall from 5 mm and the contact angle was measured.

### 2.3. Crystal dispersions preparation

Canola oil was heated up to 70 °C, and added with grinded GMS to two different concentrations (2.0 and 3.0%, w/w). Once homogeneous CO-GMS dispersions were obtained, the mixtures were cooled down to 30 °C, using two different cooling rates (1.0 and 10.0 °C/min). The resulting GMS crystals dispersions in CO were coded as  $CD_{xy}$ , where the  $x$  stands for the GMS concentration (2.0 or 3.0%, w/w) and  $y$  for the cooling rate (1.0 or 10.0 °C/min) employed in their preparation.

### 2.4. Crystal dispersion characterization

#### 2.4.1. Polarized light microscopy

Polarized light microscopy was used to examine the morphology of the  $CD_{xy}$ . Samples were placed on viewing slides, upon which coverslips were gently placed. Olympus BX45 microscope (Olympus Optical Co., Ltd., Tokyo, Japan) was used and images were captured with Olympus E-620 digital camera.

#### 2.4.2. X-ray diffraction (XRD)

A Bruker-AXS Model D8 Advance diffractometer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany) coupled to an X-ray diffraction copper anode tube was used to obtain the X-ray diffraction patterns, which were recorded with a scintillation counter. A nickel filter selected the  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.543$ ) and a secondary beam graphite monochromator was operated at 35 kV and 25 mA. Intensities were measured in the 4–50° diffraction angle range with a 0.01° step size and measuring time of 0.6 s per point.

#### 2.4.3. Small angle X-ray scattering (SAXS)

A Kratky camera coupled to a copper anode tube was used to measure the SAXS curves. The distance between of the  $CD_{xy}$  and the linear proportional counter was 25 cm; a nickel filter selected the  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.543$ ). The  $CD_{xy}$  were introduced into a capillary tube. Intensity  $I(h)$  was measured for 9 min in order to obtain good quality statistics. The SAXS data were processed with the ITP programme, where the angular parameter ( $h$ ) is defined as  $h = 2\pi \sin\theta/\lambda$ , where  $\theta$  and  $\lambda$  are the X-ray scattering angle and the wavelength, respectively. The Kratky plot,  $h^2 I(h)$  vs  $h$ , provided the shape of the scattering heterogeneities. If the Kratky curve presents a broad peak, the scattering heterogeneities most probably present a globular conformation whereas if the curve approximates a plateau the particles are fibril-like objects [14]. If a shape can be assumed, the size distribution function may be calculated. Finally, it is often useful to estimate, from the slope of the curve  $\log(I(h))$  vs  $\log(h)$ , the fractal dimension of the scattering objects.

### 2.5. Rheological properties

#### 2.5.1. Determination of the apparent viscosity of $CD_{xy}$

A Physica MCR 300 (Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart, Germany) modular compact rheometer, with a cone-plate geometry, in which the rotating cone was 50 mm in diameter, and cone angle of 2.0°, was used for estimating  $CD_{xy}$  viscosity. To this end,  $CD_{xy}$  samples were carefully placed in the measuring system, and left to rest for 15 min for structure recovery and temperature equilibration. All the measurements were performed at 25 °C.

The apparent viscosity ( $\eta_{app}$ )-shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) behaviour of  $CD_{x,y}$  was determined by increasing the shear rate from 0.01 to 100 s<sup>-1</sup>.

### 2.5.2. Interfacial creep compliance-time studies

**2.5.2.1. Experimental setup.** The experimental setup followed for determining the interfacial creep compliance-time behaviour of the GMS crystals adsorbed at the water–oil interface was based on the work reported by Erni et al. [15] and slightly modified by Pérez-Orozco et al. [16]. The Physica MCR 300 rheometer was adapted for carrying out the interfacial shear measurements. The MCR 300 rheometer can work under controlled stress or controlled strain conditions. It has a torque measurement range of 0.02–150  $\mu$ Nm with a resolution of 0.002  $\mu$ Nm and angular resolution of less than 0.1  $\mu$ rad. A stainless steel biconical disc was requested to be machined by Physica Meßtechnik, with the following physical dimensions: radius of disc, ( $R_b$ ) of 15 mm and disc half angle ( $\alpha$ ) of 5°, in order to achieve a perfect coupling with the rheometer motor drive and avoid eccentricity. A thermostated acrylic vessel was made at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (Mexico City, Mexico) mechanical shop with an inner radius ( $R_c$ ) of 27 mm. The acrylic vessel was then inserted in the measuring plate of the rheometer. The high density fluid ( $CD_{x,y}$ ) was filled into the thermostated vessel to a height  $H_1$  (17 mm). A laboratory Julabo F25-ME recirculating water bath (Julabo GmbH, Seebach, Germany) was used for heating or cooling the thermostated vessel from below. Once the high density fluid had been equilibrated to measurement temperature desired, the rheometer motor drive was lowered so that the stainless steel biconical disc was brought into contact with the  $CD_{x,y}$  surface. By observing the reflection of a horizontal strip light in the surface any curvature of the surface, due to non-alignment between the plane of the surface and the equatorial plane of the biconical disc was immediately apparent. Then the low density oil phase was carefully filled into the thermostated vessel up to a height  $H_2$  (17 mm from  $H_1$ ) with a syringe pump and the alignment of the system was checked again. From this moment the ageing of the film was recorded. The interfacial film extends from the periphery of the biconical disc to the inner wall of the thermostated vessel. Fig. 1 shows a photograph of the vessel and biconical disc mounted on the conventional rheometer, and a schematic diagram showing the setup of the system.

**2.5.2.2. Interfacial viscoelastic shear rheology.** The interfacial creep compliance was carried out by subjecting the interfacial film to a constant interfacial torque ( $M$ ) of 0.5 mNm during 15 min, after which  $M$  was withdrawn, and the stress relaxation of the interfacial film was followed for further 15 min. The change in the angular displacement of the disc with time ( $\theta_b$ ) was monitored every 2 s with the rheometer software.  $M$  and  $\theta_b$  were converted to interfacial shear stress ( $\sigma^{int} = 0.3553 \text{ mNm}^{-1}$ ) and the interfacial shear strain ( $\gamma^{int}$ ) values, respectively, with the following equations [17]:

$$\sigma^{int} = \frac{M}{2\pi r^2} \quad (1)$$

$$\gamma^{int}(t) = \frac{2R_b^2}{R_c^2 - R_b^2} \theta_b(t) \quad (2)$$

where  $r$  is the radial location between the disc and the vessel ( $R_b \leq r \leq R_c$ ).

The interfacial creep compliance of the films as function of time was obtained with the following equation [18, 19]:

$$J(t) = \frac{\gamma^{int}(t)}{\sigma^{int}} \quad (3)$$

Experimental data for  $J(t)$  versus  $t$  for the interfacial films were obtained were non-linearly adjusted using a Mathematica software release 8.0 (Wolfram Research Company, Champaign, Illinois, USA).

Erni et al. [20] found that shear banding appeared when measuring the interfacial shear rheological properties of protein/polysaccharide particles adsorbed films, when the shear localization at the interface coincided with the onset of non-linear viscoelasticity: It should be mentioned that our study was focused on linear viscoelastic properties. Nevertheless, in order to discard potential shear-banding effects, we performed routine oscillatory tests for ensuring that the rheological measurements be located within the linear viscoelasticity regimen. On one hand we applied a torque of 0.5  $\mu$ Nm which is well below the critical value (about 6.5  $\mu$ Nm) at which nonlinearities affect the rheological measurements. Likewise, we determined the Boussinesq number,  $Bo$ , defined as the ratio of the interface drag to the individual phase drags [21]:

$$Bo = \frac{\eta_s}{\eta_{bulk} R} \quad (4)$$

where  $R$  is the characteristic distance of the flow geometry,  $\eta_s$  is the interfacial shear geometry and  $\eta_{bulk}$  is the viscosity of the individual phases. The condition  $Bo \gg 1$  means that the interfacial flow is not coupled to the flow of the individual phases. In this case, bulk viscous effects may be neglected and the interface may be considered as an isolated two-dimensional fluid. In contrast, for very small Boussinesq numbers,  $Bo \ll 1$ , the interfacial flow is dominated by the bulk phase stresses. To assess the accuracy of the rheological measurements described above, a posteriori Boussinesq number estimate was given for the worst scenario corresponding to the GMS suspension phase. Results described in the next section for a GMS concentration of 3.0%, w/w indicated that the apparent viscosity for the applied torque was non-larger than about 3.0 Pa.s. On the other hand, the smaller values of the apparent interface viscosity, as estimated from creep analysis, are non-smaller than about 32 mPa.s. If one takes the value  $R = 0.011$  m, corresponding to the annulus distance, one obtains a  $Bo \approx 12.0$ .  $Bo$  values higher than about 10.0 are required for effectively measure interfacial properties [22]. It should be stressed that the value  $Bo \approx 12.0$  corresponds to the worst experimental conditions, so better interfacial domination over bulk conditions are expected for all experimental runs reported in the results and discussion section.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization of the $CD_{x,y}$

In the following, experimental results on the  $CD_{x,y}$  will be presented. The importance of these results relies on the fact that crystal size, concentration and shape play an important role on the stability of water/oil interfaces. In turn, these features have important implications on the rheological behaviour of the water/oil adsorption layer.

#### 3.1.1. Contact angle

The higher or lower compatibility of the polarity (non-polar or polar) of the surface and film forming solution can play an important role in the wettability of a surface by a liquid. The contact angle was measured immediately after a water droplet was deposited onto the surface GMS tablet, obtaining a value of 157.7°. This result is in agreement with the contact angle of 156.9° reported previously for GMS [23]. Particles exhibiting contact angles of about 157.0° have been used successfully for stabilizing water/oil emulsions [6].

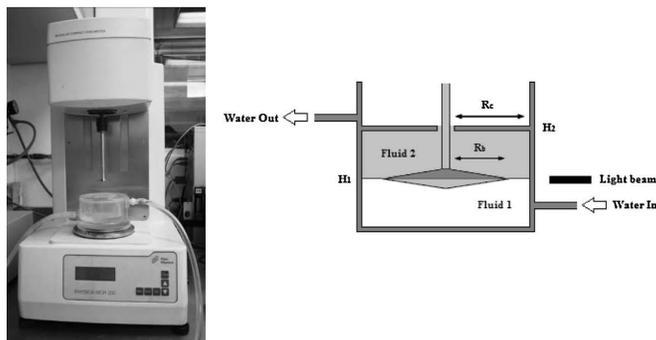


Fig. 1. Photograph showing the adaptations made to the conventional rheometer and schematic diagram showing the physical dimensions of the measuring system (biconical disc and containing vessel),  $R_b$ : radius of biconical disc,  $R_c$ : radius of vessel,  $\alpha$ : half angle of biconical disc,  $H_1$ : depth of fluid 1,  $H_2$ : depth of fluid 2.

3.1.2. Polarized light microscopy

GMS crystals showed needle-like morphology regardless of concentration and cooling rate (Fig. 2). Crystal size was affected by the applied cooling rate, so that smaller crystals were formed when the cooling rate was faster (10.0 °C/min), while larger crystal sizes were produced when the cooling rate (1.0 °C/min) was slower.

3.1.3. X-ray diffraction (XRD)

CO, GMS and  $CD_{x,y}$  XRD patterns are shown in Fig. 3. The dotted vertical lines are used for highlighting the two prominent intensity peaks at 19.97° and 23.38° diffraction degrees corresponding to GMS. However, these peaks are not observed in the patterns for  $CD_{x,y}$  since the CO diffracted at the same angle, masking the relative contribution of GMS crystals. The peak at 19.97° was more prominent and broader than the peak at 23.38°. As the cooling rate increased, the intensity of the peak at 19.97° gradually increased. This indicates that the relative fraction of the crystalline regions increased due to the increase of the amorphous regions of CO. The increase of crystallinity of the crystal dispersions with respect to CO was used for quantifying crystallinity changes as a function

of concentration and cooling rates. A crystallinity increase for the crystal dispersions is defined as:

$$\langle CI \rangle = \frac{\int_{2\theta_{min}}^{2\theta_{max}} I^{CD_{x,y}}(2\theta)d(2\theta) - \int_{2\theta_{min}}^{2\theta_{max}} I^{CO}(2\theta)d(2\theta)}{\int_{2\theta_{min}}^{2\theta_{max}} I^{CO}(2\theta)d(2\theta)} \times 100 \quad (5)$$

where  $I^{CD_{x,y}}$  and  $I^{CO}$  are respectively the intensity for crystal dispersions and CO for the diffraction range  $2\theta_{min} = 4$  and  $2\theta_{max} = 50$  degrees. It should be pointed out that the computation of the integrals was performed after removing the baseline for all XRD patterns, so the crystallinity increase was computed under the same detrended baseline. The results are shown in Fig. 4a, showing that the GMS concentration had a relatively small effect in crystallinity increase as compared with the cooling rate. Slow cooling allowed the formation of more regular and larger crystals, while fast cooling generated many crystals that were not allowed to achieve large sizes. That is, the oil-phase viscosity increased when crystals formation was smaller as a result of increased interactions

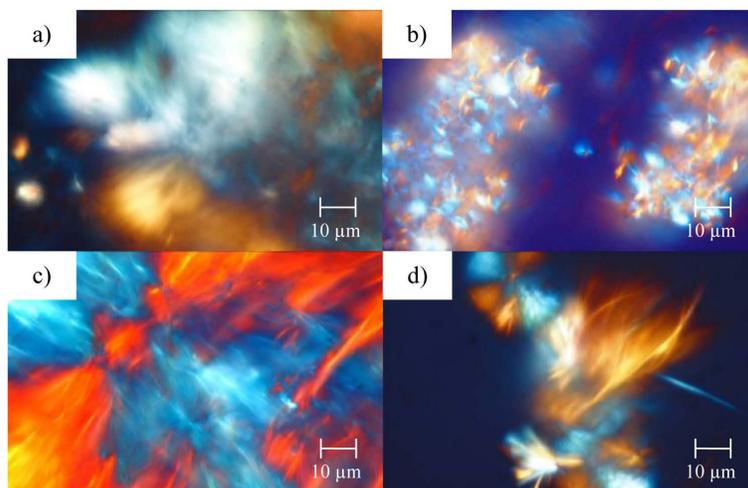


Fig. 2. Polarized light microscopy of GMS crystals showing a needle-like morphology regardless of concentration and cooling rate. (a)  $CD_{2,0,1,0}$ , (b)  $CD_{2,0,10,0}$ , (c)  $CD_{3,0,1,0}$ , and (d)  $CD_{3,0,10,0}$ .

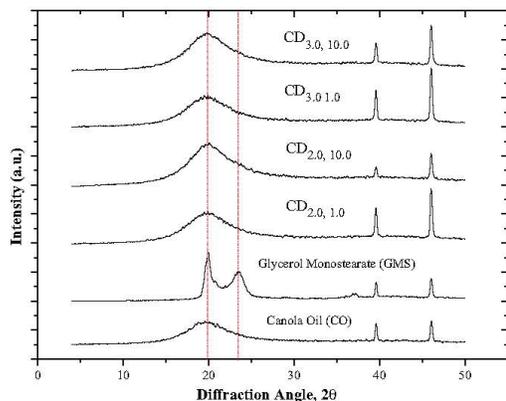


Fig. 3. XRD patterns of CO, GMS and the crystal dispersions at different concentration and cooling rates.

and decreased mobility between them (Section 3.2.1). This limited crystal growth can result in sub-micron sized particles [24].

### 3.1.4. Small angle X-ray scattering (SAXS)

Fig. 5 displays the Kratky plot obtained for the CD<sub>x,y</sub> showing a region at moderate angles where the intensity was related to  $h^{-2}$  and at higher angles, the scattering intensity tended to be proportional to  $h^{-1}$ . The scattering profiles present a monotonically increasing curve, a pattern typical for objects that are inclined, one-dimensional and extended linearly, such as rods, lamellar, fibrous or needle-like crystals [25,26]. It is noted that the SAXS results

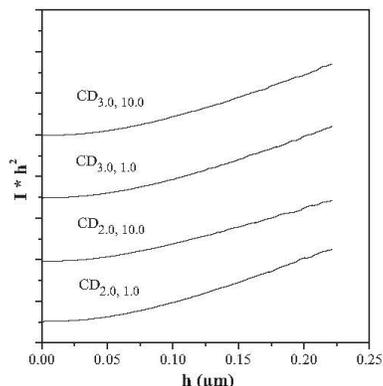


Fig. 5. Kratky plots obtained for the crystal dispersions, showing a region at moderate angles where the intensity is related to  $h^{-2}$  and at higher angles, the scattering intensity tends to be proportional to  $h^{-1}$ .

are in line with the results from polarized light microscopy where needle-like crystal geometries were observed. By assuming such shape for GMS crystals, the average crystal size was estimated as the longest dimension. The results are presented in Fig. 4b, showing that the smaller crystal size (about 6.00 μm) corresponded to the concentration of 2.0% and the cooling rate of 10.0 °C/min. In contrast, the larger crystal size (about 63.12 μm) was obtained for the concentration of 3.0% and the cooling rate of 1.0 °C/min.

The fractal dimension is a very useful parameter that can be related to surface irregularity. This parameter was estimated as the slope of plot  $\log h$  vs  $\log I(h)$  and the results are presented in Fig. 4c. The crystals at a cooling rate of 1.0 °C/min fractal dimensions were larger (1.219–1.285), indicating a greater irregularity on their surface. In contrast, the crystals at a cooling rate of 10.0 °C/min fractal dimensions were smaller (1.214–1.261) indicating smoother surface with smaller defects. In coincidence with the average crystal size, the smaller fractal dimension (1.214) occurred when the GMS concentration was 2.0% and the cooling rate of 10.0 °C/min.

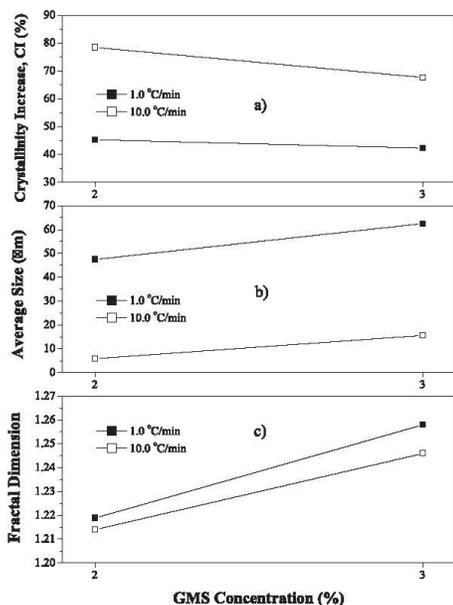


Fig. 4. Crystallinity and geometrical parameters of crystal dispersions: (a) crystallinity increase with respect to the crystallinity of the canola oil, (b) average size, and (c) fractal dimension. The GMS concentration has a larger effect in the above parameters than the cooling rate.

### 3.2. Rheological properties

As seen above, the concentration and cooling rate influenced the crystal characteristics of the CD<sub>x,y</sub>, which in turn had an effect on the bulk and interfacial rheological properties.

#### 3.2.1. Apparent viscosity of the CD<sub>x,y</sub>

Fig. 6 shows that all the CD<sub>x,y</sub> presented a shear-thinning behaviour as a result of the strain applied. When the magnitude of the shear rate was increased, the rod-like dispersed crystals began to increasingly align themselves in the direction of flow, resulting in a decrease in the viscosity of the system (shear-thinning or pseudoplastic character). The typical viscous behaviour of many non-Newtonian fluids (e.g., flocculated dispersions) can be described as “structural”. In some materials this behaviour can be attributed to a reversible “structure” or network that forms in the “rest” or equilibrium state. When the material is sheared, the structure breaks down, resulting in a shear-dependent behaviour [27]. In general, the apparent viscosity of the crystal dispersions was higher when the dispersed mass fraction of GMS was higher (i.e., 0.3 instead of 0.2) and when crystal average size was smaller (i.e., 10.0 °C/min as opposed to 1.0 °C/min). Under these conditions better structured and packed CD<sub>x,y</sub> were formed, so that a larger

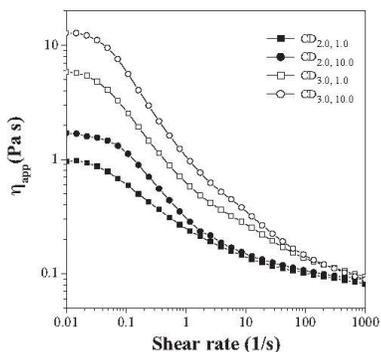


Fig. 6. Apparent viscosity as a function of strain for crystal dispersions, showing a shear-thinning behaviour.

amount of energy was required to continuously dislocate and set in motion the molecules from this molecular arrangement with respect to other molecules, resulting in higher apparent viscosities at a given shear rate.

### 3.2.2. Interfacial creep compliance-time studies

Interfacial creep compliance-time study is a non-destructive test allowing the determination of rheological parameters under conditions approaching steady-state conditions. A study of the viscoelastic properties of materials, by creep compliance-time studies, stress relaxation, or oscillatory studies provides valuable information about the nature and rates of the configurational rearrangements, and the disposition and interaction of the macromolecules in both their short range and their long-range interrelations [28]. In our particular case, the interfacial creep compliance-time may provide information for elucidating the way in which the interfacial films are build-up [29]. Fig. 7 presents the interfacial creep compliance-time behaviour for the adsorbed layers at five different ageing times. In general, the creep compliance profile exhibits three different stages: (a) Stage I: an initial fast response in which isolated clusters of crystals augment the surface viscosity and produce a nearly instantaneous creep compliance-time response. This short-time compliance can be taken as an index of the interface viscoelasticity in the face of high-frequency shocks, reflecting in this way the interface robustness. (b) Stage II: a transient viscoelastic response induced by interface crystal realignment accompanied by crystal adsorption-desorption relative to the oil bulk. As a consequence, crystal clusters on the interface

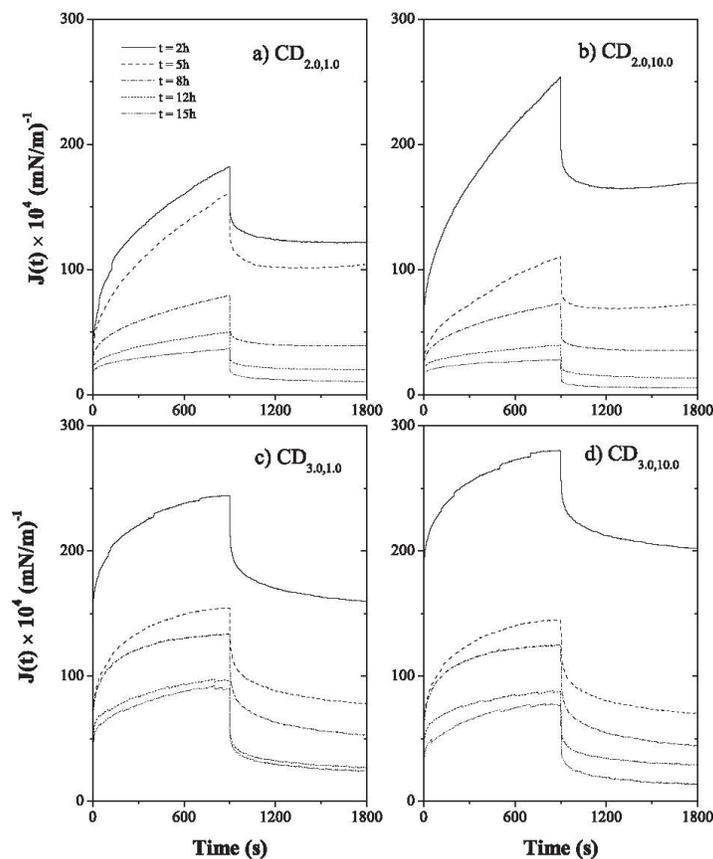


Fig. 7. Interfacial creep compliance-time behaviour for the adsorption layers at five ageing times.

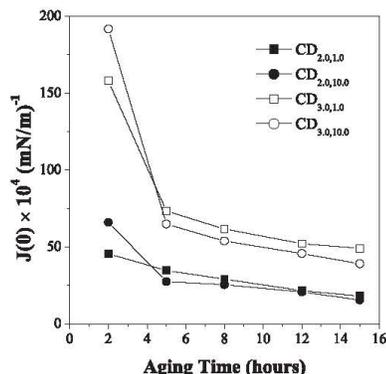


Fig. 8. Variation of the initial compliance with the ageing time for the different formulations. The compliance exhibits a fast decrement during the first five hours for  $CD_{3,0,y}$ . In contrast, the compliance decrement is sluggish for  $CD_{2,0,y}$ .

become more asymmetric and the rheology approximates that of a Kelvin–Voigt element. (c) Stage III: the compliance approaches a steady-state (i.e., asymptotic) behaviour reflecting the stabilization of the crystal network at the water/oil interface. Clusters of crystals become arranged within a continuous network in equilibrium with crystals moving in the interface neighbour. A linear compliance is observed, which can be related to the consolidation of a viscous (i.e., Newtonian) flow. Although all creep compliance dynamics in Fig. 7 exhibit the three stages, the relative contribution for conforming the overall behaviour is complex, depending on GMS concentration, cooling rate and ageing time. In this regard, the following comments are in order:

- (i) *Effect of ageing time:* it is expected that the ageing of the water/oil interface has a positive effect in the stabilization of the adsorption interface. As crystals adsorption approaches equilibrium conditions with respect to the oil bulk crystals, the interface rheology approaches steady-state conditions. In fact, the larger the ageing time, the more consolidated the interface structure. The nearly instantaneous compliance (Stage I) reflects to some extent the interface consolidation. Fig. 8 presents the variation of the initial compliance as a function of ageing time for the different W/O interfaces. The compliance exhibits a fast decrement during the first five hours for  $CD_{3,0,y}$ . In contrast, the compliance decrement is sluggish for  $CD_{2,0,y}$ . This suggests that the conformation of the interface is dominated by diffusion effects as crystals are transported from the oil bulk to the interface. In fact, the morphology of the interface is slowly changing with time by the effects of diffusion of dissolved GMS in the oil phase. This process converges slowly towards the thermodynamic equilibrium between adsorbed and dissolved GMS crystals. As a consequence, the rheological properties of the formed interface experience an increase in the apparent viscosity and the elasticity. It is apparent that the interface was stabilized after 15 h of ageing time.
- (ii) *Effect of cooling rate:* the cooling rate has a marginal effect in the stability of the adsorption layer. Although the cooling rate determines the size and geometry (e.g., fractal dimension) of GMS crystals, the initial compliance is hardly affected, suggesting that other mechanisms (e.g., diffusion) are more dominant in the interface vicinity.
- (iii) *Effect of GMS crystal concentration:* although a slight effect by the cooling rate is observed in Fig. 8, the larger effect is induced by the concentration of GMS crystals. For all ageing

times, the higher compliance is obtained for  $CD_{3,0,y}$ . For larger ageing times, the compliance for  $CD_{3,0,y}$  nearly doubles the compliance for  $CD_{2,0,y}$ . It is apparent that, analogously to a boundary-layer, the higher amount of GMS crystals extends the interface effects, allowing higher interface viscoelastic deformations in the face of shear stress shocks.

### 3.2.3. Rheological model for the description of the experimental data

Rheologists often use mechanical analogues to describe rheological phenomena. A spring which obeys Hooke’s law is used to represent elastic behaviour and a dashpot filled with a Newtonian fluid represents viscosity. In series a spring and a dashpot constitute a Maxwell element, whereas in parallel they constitute a Kelvin–Voigt element. The Burgers rheological model, composed of Kelvin–Voigt and Maxwell elements connected sequentially, is the most used model for describing creep compliance data [29,30]. According to this, the creep compliance behaviour under the action shear stress steps can be described by a relaxation process with one relaxation mode. However, the initial compliance data in Fig. 8 suggests that the relaxation process displays more than one relaxation mode; namely, a fast relaxation mode related to crystal re-accommodation within the adsorption layer, and a slow relaxation mode related to transport processes from the oil bulk to the adsorption layer vicinity. To account for these dynamics, Golemanov et al. [8] proposed to use a two Kelvin–Voigt and a Maxwell element connected sequentially for describing shear rheology of saponin adsorption layers. However, the results in Fig. 7 show that the asymptotic viscous compliance growth associated to the Maxwell dashpot element is hardly developed, mainly for large ageing times and high crystal concentrations. In this way, it is proposed to use two Kelvin–Voigt elements serially connected to a Hookean spring. Accordingly, the creep compliance obeys the equation valid for  $t \leq t_{CR}$

$$j(t) = \frac{1}{G_M} + \frac{1}{G_S} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_S}\right) \right] + \frac{1}{G_F} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_F}\right) \right] \quad (6)$$

and during recovering by the equation valid for  $t > t_{CR}$

$$j(t) = \frac{1}{G_S} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_{CR}}{\lambda_S}\right) \right] \exp\left(-\frac{t-t_{CR}}{\lambda_S}\right) + \frac{1}{G_F} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_F}{\lambda_F}\right) \right] \exp\left(-\frac{t-t_{CR}}{\lambda_S}\right) \quad (7)$$

where  $G_M$  is the elastic modulus of the Hookean spring,  $G_S$  and  $G_F$  (resp.,  $\lambda_S$  and  $\lambda_F$ ) are the elastic modulus (resp., characteristic relaxation time-constants) for slow and fast relaxation modes. It should be pointed out that Eqs. (6) and (7) are phenomenological models, whose parameters should be estimated from empirical measurements for confirming the existence of two time scales. Fig. 9 presents an example for the creep compliance part, with numerical fitting. The curves represent fits by the Burgers (one relaxation mode) and the Hookean spring in series with two Kelvin–Voigt (two relaxation modes) mechanical analogues. It can be seen that the Burgers model provides an accurate description of the data for relatively long times. However, compliance for short times is only described by the compound Hook–Kelvin–Voigt model. This means that (i) the Hook–Kelvin–Voigt model recovers only the slow relaxation dynamics, and (ii) a second relaxation mode is required for describing the fast, short-time dynamics, relaxation processes. It should be mentioned that all experimental data required two relaxation modes for describing both the creep and the recovery dynamics. Fig. 10 displays the behaviour of the rheology model parameters as a function of ageing time for the different formulations in terms of GMS crystal concentration and cooling rate. The following can be noticed: (a) regardless of crystal concentration

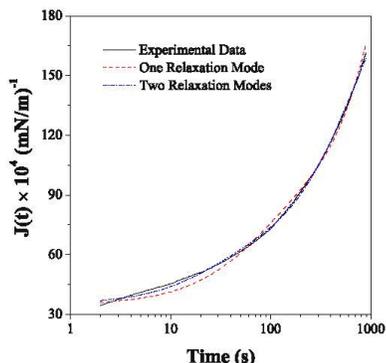


Fig. 9. Example of numerical fitting for the creep compliance part. It is noted that better fitting is obtained with the two times relaxation modes.

and cooling rate, the fast relaxation time-constant  $\lambda_f$  decreased with the ageing time during the first five hours and remained nearly constant afterward. For the slow relaxation time-constant  $\lambda_s$ , a similar behaviour was observed only for  $CD_{2.0,1.0,0}$ . It is apparent that the slow relaxation time-constant for  $CD_{2.0,1.0}$  does not achieve a constant value, showing a gradual decrement. In contrast, the fast relaxation time-constant for  $CD_{3.0,y}$  fluctuates around the 350 min value. These results indicate that increasing the crystal concentration contributes to stabilize the dynamics of the adsorption layer. (b) One sees that both elasticities,  $G_s$  and  $G_f$ , decreased

with the ageing time during the first seven hours and remained nearly constant afterward. While the slow elasticity  $G_s$  converges to a common value for all formulations, the fast elasticity  $G_f$  converges to different values, depending of crystal concentration. In fact, the asymptotic value for  $G_f$  for  $CD_{3.0,y}$  is about two times the corresponding value for  $CD_{2.0,y}$ .

A test for checking the interface stability under sustained shear stress, the time-variation of the rheology model parameters was estimated. To this end, the creep compliance was fitted to the Hookean spring in serial connection with two Kelvin–Voigt elements to the creep compliance  $J(t)$  for  $t < t_{CR}$ . In this way, one obtains a picture of the model parameters with the advance of the shear stress time. For these computations, for the sake of simplicity in presentation and discussion of results, only the different formulations at 15 h of ageing time were considered. Fig. 11 presents the results for the elasticities  $G_f$  and  $G_s$ , and for the relaxation time-constants  $\lambda_f$  and  $\lambda_s$ . Except for the formulation  $CD_{2.0,1.0}$ , the rheology parameters for the other three formulations tend to a stable behaviour after about 250–300 s. The parameters for the formulation  $CD_{2.0,1.0}$ , mainly the relaxation time-constants, exhibit sustained growth, suggesting that the applied shear stress induces large changes in the interface structure. On the other hand, the stability of the parameters for the otherwise formulations reflects that, after some time, the viscoelastic interface achieves a stable configuration despite the effects of sustained shear stress.

Summing up, the creep compliance behaviour can be described by a Hookean spring in serial connection with two Kelvin–Voigt relaxation processes. These relaxation times could be explained by assuming certain structure of the adsorption layers and an intimately related ensemble of crystal rearrangement processes. The two relaxation processes are related to the rearrangement of GMS

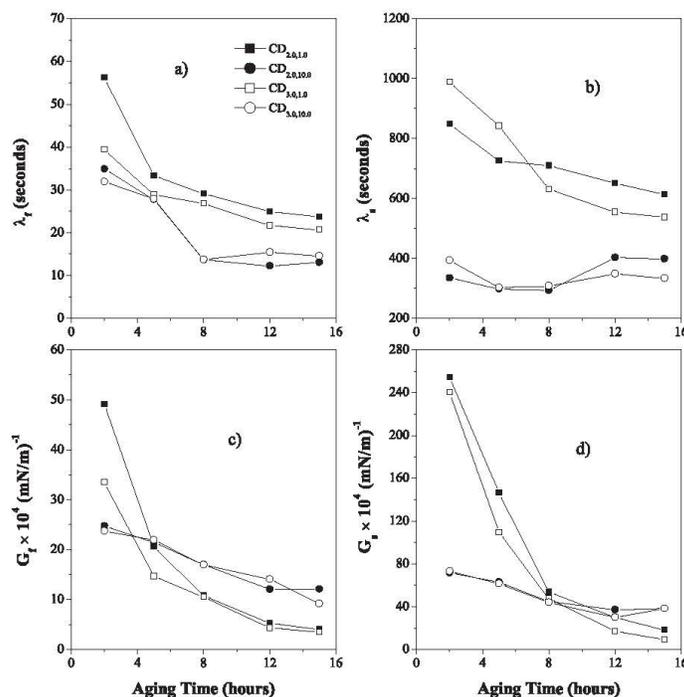


Fig. 10. Behaviour of the rheology model parameters as a function of ageing time for the different formulations in terms of GMS crystal concentration and cooling rate.

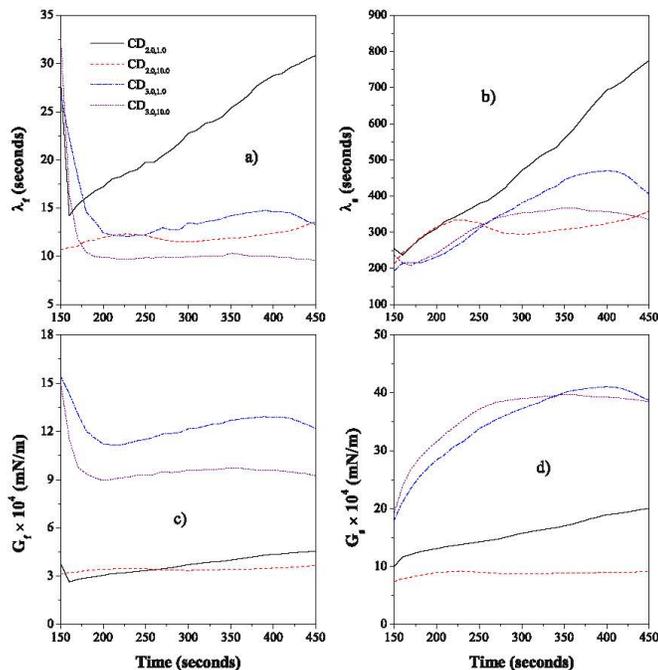


Fig. 11. Variations rheology model parameters with respect to time for a constant shear stress. It is observed that parameter stability is attained after about 200–400 s.

crystals in the adsorption interface. The expected modes of relaxation for irregular sized and shaped crystals which may interact and aggregate to form 3-D network are: (a) rearrangement of a rigid disordered layer of crystals, not necessarily densely packed, at the interface taking place at small time scales (about 2 s in this work) as a consequence of the applied shear. This layer rather consists of a rigid disordered network of particles, adsorbed to the oil-water interface, with the whole aggregated structure held together by attractive interparticle forces; (b) the not necessarily densely packed interface allows for a relatively high interfacial mobility and further particle adsorption at longer time scales. It is apparent that such adsorption process is dominated by diffusion from the interface vicinity for reconfiguration of the interface structure in the face of shear disturbances. Furthermore, crystals in the adsorption interface possess a thermodynamic stability than free crystals in the oil phase. In this way, as a consequence of the Ostwald ripening effect, small crystals dissolve and redeposit onto large crystals located at the interface. In turn, the crystal growth at the interface is dominated by diffusion mechanism, which is reflected as a relatively slow ageing (e.g., increase of interface viscosity) of the adsorption interface.

#### 4. Conclusions

In this article, we addressed the interfacial shear rheological properties of a water/glycerol monostearate (GMS) in oil crystals dispersion interface. In a first step, the effects of the cooling rate and GMS concentration on crystals formation in the oil dispersion were considered. The main results can be summarized as follows:

- Regardless of concentration and cooling rate, GMS crystals showed a needle-like morphology. The average length of the GMS

crystals ranges from 3 to 70  $\mu\text{m}$ . In this way, its usage for emulsion stabilization involves both Pickering (i.e., adsorption in the interface) and bulk network mechanisms.

- The cooling rate has a larger effect than concentration in the conformation of GMS crystals. Slower cooling rates (1.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) yielded larger crystallinity increase relative to the canola oil crystallinity. However, the crystals are about five times smaller and more irregular as quantified by the fractal dimension estimated from SAXS experiments.
- The apparent viscosity,  $\eta_{app}$ , of the  $CD_{x,y}$  with respect to applied shear rate,  $\dot{\gamma}$ , exhibited a monotonous decreasing (shear thinning) behaviour. It is apparent that shear thinning is produced by the needle-like geometry of GMS crystals as shear stress induces alignment of crystals along the flow direction. In fact, smaller cooling rate (1.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) gives smaller apparent viscosity, which is associated to longer and more irregular (i.e., higher fractal dimension) crystals. Interestingly, the apparent viscosity approaches a common value (about 0.1 Pa s) at high shear rates regardless of cooling rate and concentration, indicative that the bulk phase crystal network has been completely broken and that dispersed phase components tend to flow past each other as individual entities in the flow direction.

In a second step, we investigated how the crystal morphology, as induced by cooling rate and GMS concentration, affected the conformation of the water/oil interface. To this end, shear stress rheological experimental were performed, giving the following results:

- In all the cases the interfaces exhibited viscoelastic properties with interfacial creep compliance-time dynamics characterized by three stages; namely, (i) an initial and nearly

instantaneous response, (ii) an nonlinear transient lasting from 200 to 350 s, and (iii) a stationary behaviour for large time. In general, viscous Newtonian behaviour was hardly observed for the asymptotic dynamics. This is an indication for the formation of two-dimensional solid structure in the adsorption layer. That is, the interface behaves as a solid film that approaches a limiting deformation for a given shear stress value.

- Motivated by previous work [8], a model composed by two Kelvin–Voigt elements serially connected to a Hookean spring was proposed for describing the creep-recovery compliance dynamics. The presence of a fast (about 10–40 s) and a slow (about 200–500 s) relaxation mode was detected. This relaxation spectrum can be explained by crystal rearrangements involving both the interface and the canola oil bulk. It is suggested that the fast relaxation mode was related to rearrangement of a rigid disordered layer of crystals at the interface taking place at small time scales (about 2 s in this work) as a consequence of the applied shear in response to the applied shear stress. On the other hand, the slow relaxation mode can be related to further crystal adsorption-rearrangement mechanism involving slow diffusional effects from the interface vicinity.
- For support for this is found in Fig. 11b, as the lower the GMS concentration, the longer the slow relaxation time-constant (i.e., crystal diffusion limits the adsorption-rearrangement dynamics).
- Variations of the model parameters with respect to ageing time showed that the water/oil interface reached an equilibrium state after about 5–8 h, with higher stabilization time for lower GMS concentration. These relatively long stabilization times suggest that the interface conformation involves slow adsorption process, like crystal diffusion from the oil bulk to the interface vicinity.
- Viscoelasticity is not stationary as reflected by time variations of model parameters with respect to the shear stress time (Fig. 11). This suggests that, under shear stress actions, the interface undergoes structural changes before achieving a stable configuration. GMS concentration is more determinant that crystal structure (as induced by cooling rates) for the interface consolidation. In fact, high GMS concentration promotes more stable interfaces, while small GMS concentration can lead to fragile adsorption layers. For instance, Fig. 11 shows that the viscoelasticity parameters for  $CD_{2,0,y}$  exhibit large changes as compared to those for  $CD_{3,0,y}$ .

Overall, our results showed that the shear elasticity of the interface is rather high as it hardly flows upon shear deformation. However, the interface conformation requires relatively high GMS concentrations and relatively long ageing times (about 5–7 h). An interesting research topic would be the usage of GMS in combination with other biomaterials (e.g., saponin) for accelerating the interface stabilization while taking advantage of the high viscoelasticity induced by glycerol monostearate crystals.

#### Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the financial support of this research to the Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal through project PICS011-64.

#### References

- [1] R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, Emulsions stabilized solely by colloidal particles, *Adv. Colloid Interface Sci.* 100–102 (2003) 503–546.
- [2] M. Kappler, S. Nenov, R. Haschick, K. Müller, Oil-in-oil emulsions: a unique tool for the formation of polymer nanoparticles, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1190–1201.
- [3] X. Liu, C. Yi, Y. Zhu, Y. Tang, J. Jiang, Z. Cui, M. Jiang, Pickering emulsions stabilized by self-assembled colloidal particles of copolymers of P(*St*-*alt*-*MAN*)-*co*-P(*VM*-*alt*-*MAN*), *J. Colloid Interface Sci.* 351 (2010) 315–322.
- [4] B.P. Binks, C.P. Whitby, Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 253 (2005) 105–115.
- [5] E. Dickinson, Food emulsions and foams: stabilization by particles, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 15 (2010) 40–49.
- [6] R. Pichot, F. Spyropoulos, I.T. Norton, Mixed-emulsifier stabilized emulsions: investigation of the effect of monoolein and hydrophilic silica particle mixtures on the stability against coalescence, *J. Colloid Interface Sci.* 329 (2009) 284–291.
- [7] B. Fouconnier, A. Roman-Guerrero, E.J. Vernon-Carter, Effect of [CTAB]–[SiO] ratio on the formation and stability of hexadecane/water emulsions in the presence of NaCl, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 400 (2012) 10–17.
- [8] K. Golemanov, S. Tcholakova, N. Denkov, E. Pelan, S.D. Stoyanov, Surface shear rheology of saponin adsorption layers, *Langmuir* 28 (2012) 12071–12084.
- [9] J. Krägel, S.R. Derkatch, Interfacial shear rheology, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 15 (2010) 246–255.
- [10] B. Madivala, J. Fransær, J. Vermant, Self-assembly and rheology of ellipsoidal particles at interfaces, *Langmuir* 25 (2009) 2718–2728.
- [11] D. Johansson, B. Bergenstahl, E. Lundgren, Wetting of fat crystals by triglyceride oil and water. 1. The effect of additives, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 921–931.
- [12] S. Ghosh, D. Rousseau, Freeze–thaw stability of water-in-oil emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 339 (2009) 91–102.
- [13] B.P. Binks, Particles as surfactants—similarities and differences, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7 (2002) 21–41.
- [14] Y. Alvarado-Ibarra, F. Granados-Correa, V.H. Lara, P. Bosch, S. Bulblan, Nickel (II) sorption on porous ZnO prepared by solution combustion method, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 345 (2009) 135–140.
- [15] P. Erni, P. Fischer, E.J. Windhab, V. Kusnezov, H. Stettin, J. Lauger, Stress- and strain-controlled measurements of interfacial shear viscosity and viscoelasticity at liquid/liquid and gas/liquid interfaces, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (11) (2003) 4916–4924.
- [16] J.P. Pérez-Orozco, C.I. Beristain, G. Espinosa-Paredes, C. Lobato-Calleros, E.J. Vernon-Carter, Interfacial shear rheology of interacting carbohydrate electrolytes at the water–oil interface using an adapted conventional rheometer, *Carbohydr. Polym.* 57 (2004) 45–54.
- [17] A. Martin, M. Bos, M.C. Stuart, T. van Vliet, Stress–strain curves of adsorbed protein layers at the air/water interface measured with surface shear rheology, *Langmuir* 18 (2002) 1238–1243.
- [18] A. Román-Guerrero, J. Orozco-Villafuerte, J.P. Pérez-Orozco, F. Cruz-Sosa, R. Jiménez-Alvarado, E.J. Vernon-Carter, Application and evaluation of mesquite gum and its fractions as interfacial film formers and emulsifiers of orange peel oil, *Food Hydrocolloids* 23 (2009) 708–713.
- [19] J.P. Pérez-Orozco, E. Barrios-Salgado, A. Román-Guerrero, R. Pedrosa-Islas, Interaction of mesquite gum-chitosan at the interface and its influences on the stability of multiple emulsions  $W_1/O/W_2$ , *Rev. Mex. Ing. Quim.* 10 (2011) 487–499.
- [20] P. Erni, A. Parker, Nonlinear viscoelasticity and shear localization at complex fluid interfaces, *Langmuir* 28 (2012) 7757–7767.
- [21] P. Erni, P. Fischer, E.J. Windhab, Rheology of surfactant assemblies at the air/liquid and liquid/liquid interface, *Proc. 3rd Intern. Symp. Food Rheol. Struct.* 1 (2003) 411–415.
- [22] L. Mondy, C. Brooks, A. Grillet, H. Moffat, T. Koehler, M. Yaklin, M. Reichert, L. Walker, R. Cote, J. Castañeda, Surface rheology and interface stability, Sandia National Lab. Report 7501 (2010) 1–135.
- [23] S. Gosh, T. Tran, D. Rousseau, Comparison of Pickering and network stabilization in water-in-oil emulsions, *Langmuir* 27 (2011) 6589–6597.
- [24] S. Frasch-Melnik, I.T. Norton, F. Spyropoulos, Fat-crystal stabilized W/O emulsions for controlled salt release, *J. Food Eng.* 98 (2010) 437–442.
- [25] A. Guzmán-Vargas, E. Lima, G. Delahay, B. Coq, V. Lara, Complementary physico-chemical characterization by SAXS and  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectroscopy of Fe-ZSM-5: influence of morphology in the selective catalytic reduction of NO, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4163–4168.
- [26] F. Rashidi, A.N. Kharat, A.M. Rashidi, E. Lima, V. Lara, J.S. Valente, Fractal geometry approach to describe mesostructured boehmite and gamma-alumina nanorods, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10 (2010) 1439–1580.
- [27] H. Carrillo-Navas, J. Cruz-Olivares, V. Varela-Guerrero, L. Alamilla-Beltrán, E.J. Vernon-Carter, C. Pérez-Alonso, Rheological properties of a double emulsion nutraceutical system incorporating chia essential oil and ascorbic acid stabilized by carbohydrate polymer-protein blends, *Carbohydr. Polym.* 87 (2012) 1231–1235.
- [28] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1970.
- [29] J. Krägel, S.R. Derkatch, Interfacial shear rheology, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 15 (2010) 246–255.
- [30] J.F. Steffe, *Rheological Methods in Food Process Engineering*, Freeman Press, New York, 1996.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00071

Matrícula: 2113802996

ESTUDIO REOLÓGICO DE INTERFASES AGUA-ACEITE UTILIZANDO CRISTALES DE MONOESTEARATO DE GLICERILO.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 19 del mes de octubre del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. EDUARDO JAIME VERNON CARTER  
DR. CESAR PEREZ ALONSO  
DR. RUBEN JIMENEZ ALVARADO  
DRA. ANGELICA ROMAN GUERRERO



HECTOR CARRILLO NAVAS  
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: HECTOR CARRILLO NAVAS

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. EDUARDO JAIME VERNON CARTER

VOCAL

DR. CESAR PEREZ ALONSO

VOCAL

DR. RUBEN JIMENEZ ALVARADO

SECRETARIA

DRA. ANGELICA ROMAN GUERRERO



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
**Unidad-Iztapalapa**

**CBI.AP.1817.2018**  
19 de octubre de 2018.

**Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter**  
Departamento de I.P.H.  
UAM - Iztapalapa

Presente

Estimado Dr. Vernon:

Por este conducto me permito agradecerle ampliamente su participación como director, y como sinodal en el proceso que culminó con el examen de grado de Doctor en Ciencias (Ingeniería Química) del **M. en C. Héctor Carrillo Navas** el día 19 de octubre de 2018.

El cuidado con el que usted revisó la tesis y los artículos de investigación del **M. en C. Héctor Carrillo Navas**, y su presencia durante el examen de grado, fueron fundamentales para asegurar que el trabajo doctoral de esta persona fuera de la calidad requerida para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Ingeniería Química).

Uno de los objetivos de mayor importancia de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería es evaluar rigurosamente el trabajo de los alumnos de doctorado. Su participación fue de particular importancia para cumplir con este objetivo.

Sin otro particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial y respetuoso saludo.

**Atentamente**  
Casa abierta al tiempo

**Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva**  
Coordinadora del Posgrado Divisional

**División de Ciencias Básicas e Ingeniería**

Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, 09340, Ciudad de México  
Tel.: 58044605 E-mail: [pdiv@xanum.uam.mx](mailto:pdiv@xanum.uam.mx)