

**INFLUENCIA DE LA CIZALLA EN EL  
COMPORTAMIENTO REOLÓGICO,  
ESTRUCTURAL Y ESTABILIDAD FÍSICA DE  
EMULSIONES FORMULADAS CON AEROSIL 200,  
PLURONIC PE9400 Y ACEITE ESENCIAL DE  
ROMERO**

---

Trabajo de fin de grado



**Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química**

**Manuel Jiménez Márquez. Curso 2017/18  
Doble grado en física e ingeniería de materiales**

**Directoras: Dra. D<sup>a</sup> Nuria Calero Romero y Dra. D<sup>a</sup> Jenifer Santos García**

# ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| 1) RESUMEN .....   | 4  |
| 2) OBJETIVOS GENERALES .....                                     | 5  |
| 3) FUNDAMENTO TEÓRICO .....                                      | 6  |
| 3.1. Emulsiones .....  | 6  |
| 3.1.1. Formulación de emulsiones verdes .....                    | 7  |
| 3.1.1.1 Disolventes verdes.....                                  | 7  |
| 3.1.1.2 Emulsificantes y estabilizantes o modificadores .....    | 8  |
| 3.1.1.2.1. Agentes tensioactivos como emulsificantes .....       | 8  |
| 3.1.1.2.2. Modificadores Aerosil 200.....                        | 10 |
| 3.1.2. Sistemas de emulsificación. Tamaño de gotas .....         | 12 |
| 3.1.3. Mecanismos de desestabilización en emulsiones .....       | 15 |
| 3.1.3.1. Cremado/ Sedimentación .....                            | 15 |
| 3.1.3.2. Floculación.....  | 16 |
| 3.1.3.3. Coalescencia.....                                       | 16 |
| 3.1.3.4. Maduración de Ostwald (Ostwald ripening) .....          | 17 |
| 3.1.3.5. Inversión de fase.....                                  | 17 |
| 3.2. Reología .....  | 18 |
| 3.2.1. Fluidos newtonianos y no-newtonianos .....                | 20 |
| 3.2.2. Comportamiento no dependiente del tiempo de cizalla ..... | 21 |
| 3.2.3. Comportamiento dependiente del tiempo de cizalla .....    | 21 |
| 3.2.4. Materiales viscoelásticos .....                           | 22 |
| 3.2.5. Ensayos reológicos.....                                   | 22 |
| 3.2.5.1. Curvas de flujo .....                                   | 22 |
| 3.2.5.2. Ensayos en cizalla oscilatoria.....                     | 23 |
| 4) EXPERIMENTAL.....   | 26 |
| 4.1. Materiales .....  | 26 |
| 4.2. Equipos.....  | 26 |
| 4.3. Preparación de emulsiones .....                             | 29 |
| 4.4. Preparación de emulgeles.....                               | 29 |
| 4.5. Pre-tratamiento .....                                       | 29 |

|  |    |
|--|----|
| 4.6. Ensayos .....   | 29 |
| 4.6.1. Medidas de difracción láser.....  | 29 |
| 4.6.2. Reología .....  | 30 |
| 4.6.2.1. Barridos de esfuerzo y barridos de frecuencia .....                         | 30 |
| 4.6.2.2. Ensayos de flujo .....  | 30 |
| 4.6.2.3. Creep o ensayos de fluencia .....   | 31 |
| 4.6.3. Estabilidad física .....  | 31 |
| 4.6.4. Microscopía óptica y Cryo-SEM.....  | 31 |
| 5) RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....  | 32 |
| 5.1. Influencia de la presión de homogeneización en el Microfluidizer .....          | 32 |
| 5.2. Influencia de la cizalla en la emulsión elegida.....                            | 35 |
| 5.3. Caracterización del emulgel formado.....  | 38 |
| 5.3.1. Curva de flujo.....   | 38 |
| 5.3.2. Determinación del intervalo viscoelástico lineal: barridos de esfuerzos ..... | 39 |
| 5.4. Influencia de la cizalla en emulgeles.....                                      | 39 |
| 5.5. Microscopía electrónica Cryo-SEM.....   | 43 |
| 5.6. Estudio de la estabilidad del emulgel por dispersión de luz múltiple .....      | 46 |
| 6) CONCLUSIONES.....   | 49 |
| 7) BIBLIOGRAFÍA .....  | 50 |

## 1) RESUMEN

Se prepararon emulsiones que contenían aceite esencial de romero, un conservante de alimentos natural, mediante la técnica de microfluidización. Se obtuvieron emulgeles añadiendo Aerosil 200.

Se examinó la influencia de la presión de homogeneización en el tamaño de gota. Las emulsiones preparadas a 5000 psi en el Microfluidizer mostraron un menor diámetro de Sauter y fueron seleccionadas para llevar a cabo los estudios posteriores.

Se ha estudiado la influencia de la cizalla en las propiedades reológicas, estabilidad física y en la microestructura de las emulsiones y emulgeles formados. La emulsión seleccionada mostraba re-coalescencia inducida por cizalla mientras que los emulgeles presentaban un alineamiento de la red-3D.

Los emulgeles preparados mostraron un comportamiento dependiente del tiempo. A pesar de que las propiedades viscoelásticas decrecían en el emulgel debido a la acción de cizalla, se detectó una significativa mejora en la estabilidad física con la técnica de Multiple Light Scattering.

**Palabras claves:** aceite esencial de romero, emulsiones, emulgeles, reología, cizalla.

## **2) OBJETIVOS GENERALES**

Los objetivos de este trabajo fin de grado son los siguientes:

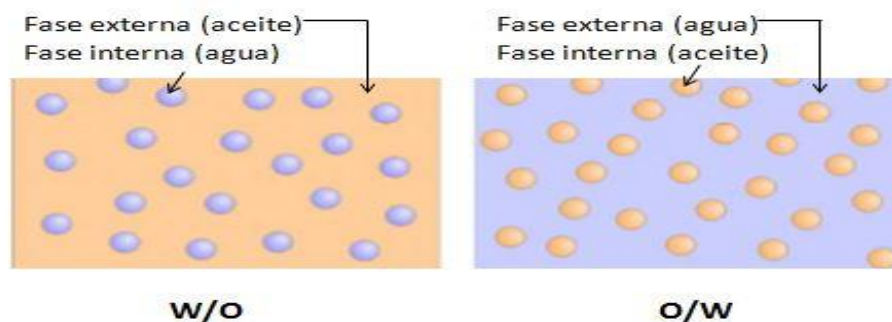
1. Obtención de emulgelestables, formulados con aceite esencial de Romero, Pluronic PE9400 y Aerosil 200, con propiedades reológicas y tamaño de gota optimizados.
2. Optimización del tamaño de gota (el más pequeño) y homogeneidad de tamaños controlando la presión de homogenización en el Microfluidizer.
3. Estudiar la influencia de la cizalla sobre las propiedades reológicas y microestructurales de los emulgeles.

### 3) FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 3.1. Emulsiones

Una emulsión se puede definir como una dispersión termodinámicamente inestable de una fase en otra con la cual es inmisible. Normalmente estos dos líquidos inmiscibles son una fase orgánica o aceite y una fase acuosa. En estas, una fase líquida está dispersa en la otra en forma de gotas. Aunque estas dispersiones sean termodinámicamente inestables, podemos hacer que lo sean cinéticamente estables con la ayuda de emulsionantes, como pueden ser los tensioactivos, y estabilizantes como por ejemplo polímeros o en nuestro caso Aerosil200. Los tensioactivos son sustancias que permiten conseguir o mantener una emulsión, e influyen mediante la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases. Los estabilizantes incrementan la viscosidad de la fase continua o crean una red de gel dentro de la fase continua.

Las emulsiones se pueden clasificar dependiendo de cómo sea la distribución del aceite y de la fase acuosa. Cuando el aceite es la fase dispersa se conocen como emulsiones de aceite en agua (oil-in-water, O/W) y cuando la fase dispersa es agua, la emulsión se conoce como emulsiones de agua en aceite (wáter-in-oil, W/O). Se suele cumplir la regla de Bancroft: aquella fase en la cual solubiliza el agente emulsificante es la continua. (Griffin, 1946). Por lo que, dependiendo de en qué fase solubilice el tensioactivo se tendrá un tipo de emulsión u otro.



**Figura1. Esquema de los tipos de emulsión O/W y W/O.**

Las emulsiones son de sumo interés en numerosos productos de uso diario como son las cremas, algunos alimentos, o productos agroquímicos como insecticidas y pesticidas. En el sector cosmético, las cremas protectoras para los rayos UV, hidratantes, etc son emulsiones de partículas aceitosas dispersas en agua.

La presencia de un agente gelificante en la fase acuosa, convierte a una emulsión convencional en un emulgel. Los emulgeles se pueden describir como sistemas compuestos en los cuales, las gotas de aceite se pueden considerar partículas de relleno atrapadas dentro de una matriz gel (Langley, 1990). Las emulsiones gel presentan una combinación de las ventajas de las emulsiones y de los geles en la liberación controlada para uso tópico y transdérmico.

### **3.1.1. Formulación de emulsiones verdes**

#### **3.1.1.1 Disolventes verdes**

La naturaleza de la fase aceite tiene una gran influencia en la formación y en la estabilidad de las emulsiones. Hay un interés creciente de sustituir disolventes convencionales por disolventes verdes y/o aceites esenciales. Todo esto se debe a que los convencionales suponen riesgos para el medio ambiente, así como de seguridad. La gran parte de los disolventes convencionales son productos orgánicos volátiles (COV). Estos compuestos agrupan a una gran cantidad de sustancias químicas que se convierten de forma sencilla en gases y pueden tener efectos nocivos sobre el medio ambiente y la salud. El principal inconveniente medioambiental de estos gases es que, al mezclarse con otros contaminantes atmosféricos, como los óxidos de nitrógeno (NOX) y reaccionar con la luz solar, pueden dar lugar a ozono troposférico, que contribuye al smog fotoquímico. En cuanto a la salud, puede tener un alto grado de toxicidad dependiendo del compuesto y el período de exposición. Por lo que para el desarrollo de la química industrial sostenible se están usando los aceites esenciales, ya que al tener origen vegetal están considerados como un tipo de disolventes verdes. El aceite esencial de romero se extrae a partir de la planta de romero, empleando una técnica conocida como destilación, con la cual se obtienen los compuestos del romero que interesan. Es un aceite tan concentrado que se vende diluido, ya que a partir de cierta cantidad puede presentar algunas contraindicaciones. La primera propiedad que llama la atención es su acción anti-edad. El aceite de romero se usa mucho sobre la piel. Es rico en vitaminas, las cuales poseen carácter antioxidante, por lo que se ayuda a prevenir el envejecimiento

de la piel. Tiene efecto hidratante, calmante, así como propiedades antimicrobianas. También se usa este aceite esencial para el cabello, ya que mejora su crecimiento y previene su caída. Las diferentes características moleculares de los disolventes derivan en cambios de propiedades como densidad, polaridad, viscosidad o solubilidad en agua. La viscosidad de la fase dispersa influye en la eficiencia de la interrupción de gotas durante una alta energía de homogeneización. La densidad del aceite determina la tasa de cremado o sedimentación de las gotas dentro de las emulsiones. Además, la concentración de gotas en emulsiones O/W influye en su estabilidad y en sus propiedades reológicas (McClements&Rao, 2011). Se puede calcular la fracción de masa de la fase dispersa, la cual es la masa de la fase aceite entre la masa total de la emulsión:

$$\theta_m (\%) = 100 \cdot \frac{m_{oil}}{m_E} \quad (1)$$

La fracción de masa de la fase dispersa sirve para caracterizar la concentración de gotas. Una importante desventaja que presentan estos aceites es su alta volatilidad. Por ello, una manera de usarlos de forma más eficiente previniendo su evaporación, es en forma de emulsión.

### **3.1.1.2 Emulsificantes y estabilizantes o modificadores**

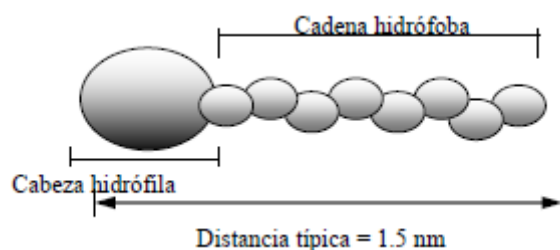
Como ya se ha dicho, las emulsiones son termodinámicamente inestables. Sin embargo, se pueden formar emulsiones que sean cinemáticamente estables durante un periodo de tiempo adecuado para su aplicación añadiendo aditivos que de diferente manera ayudan a aumentar la estabilidad de las emulsiones, emulsionantes y estabilizantes.

#### **3.1.1.2.1. Agentes tensioactivos como emulsificantes**

Los agentes tensioactivos son moléculas que tienen una estructura característica. Es esta estructura la que les permite absorberse en las interfases, formar agregados y auto asociarse a soluciones acuosas. (Katime, 2003). Las moléculas están compuestas por dos partes opuestas, una polar y otra apolar. La parte polar o hidrófila lleva una carga positiva o negativa, y esto es lo que define si el tensioactivo es catiónico o aniónico. Si



no muestran carga iónica se les conoce como agentes tensioactivos no iónicos. La parte apolar o hidrófoba de la molécula es una cadena longitudinal de hidrocarburos.



**Figura2. Estructura de una molécula de agente tensioactivo**

Se pueden clasificar estos agentes de acuerdo con la naturaleza iónica de la cabeza. Los aniónicos son aquellos agentes tensioactivos que presentan su cabeza hidrófila con carga negativa. Todos ellos suelen tener un contra ion positivo que normalmente es  $\text{Na}^+$ . Los catiónicos poseen una cabeza positiva, como puede ser el ion trimetil amonio y contra iones negativos como el  $\text{Br}^-$ . Los Zwitteriónicos tienen cargas negativas y positivas en la molécula, los que la convierte en una molécula neutra sin contra iones. Y los no iónicos los cuales no tienen ningún grupo polar cargado, pero poseen grupos como pueden ser los etoxilatos, los cuales presentan gran afinidad por el agua debido a que existen fuertes interacciones dipolo-dipolo en los enlaces de hidrógeno hacia las moléculas de agua. La parte hidrófoba del agente tensioactivo por regla general es una cadena simple de hidrocarburo la cual está compuesta mayoritariamente de grupos olefínicos.

La principal propiedad para caracterizar un tensioactivo es su número HBL (Hydrophile-Lipophile Balance). HBL es una expresión empírica que relaciona los grupos hidrófilos e hidrófobos de un tensioactivo. Este número es de gran utilidad para poder determinar tensioactivos para las emulsiones de aceite y agua. Las emulsiones de agua en aceite requieren tensioactivos con un HBL bajo, mientras que las emulsiones de aceite en agua, requieren HLB mayores. Por lo que, la selección de un tensioactivo para una emulsión se puede determinar fijándonos en su valor HBL. (Griffin, 1949)

Las propiedades señaladas hacen de los tensioactivos productos de gran versatilidad y se usan en multitud de aplicaciones tales como industria farmacéutica, formulaciones detergentes, flotación, alimentación, etc. (Enríquez Albán,2017)

Cuando los tensioactivos se absorben sobre las superficies de las gotas de la emulsión forman una barrera protectora que se encarga de evitar que las gotas se fusionen unas con otras. Su grupo polar se encuentra dentro del agua y su grupo apolar orientado hacia el aceite o en la superficie. El tensioactivo también reduce la tensión superficial y ayuda a que se formen las gotas durante la etapa de homogeneización. El tipo de estabilizante que se utilice en una emulsión es uno de los factores claves, ya que influye tanto en el rendimiento global como en la estabilidad de la emulsión a largo plazo. La habilidad de una emulsión para formar gotas pequeñas durante la homogeneización, así como prevenir que las gotas se agreguen, son factores que determinan el uso específico de una emulsión. Estos factores dependen de la naturaleza del tensioactivo, así como de sus propiedades (pH, tipo de aceite, etc.).

Además, estos compuestos tienen la posibilidad de formar agregados micelares, de diversas características. Otras propiedades físico-químicas de los tensioactivos es la capacidad para producir espumas y aumento de humectabilidad, es decir, el mojado de un líquido sobre un sólido o la capacidad de penetración de poros. Por esta razón, se añaden antiespumantes al preparar emulsiones, para ayudar que no se forme mucha espuma.

Pluronic PE9400 es un tensioactivo que está formado por dos cadenas hidrófilas de poli-óxido de etileno y una cadena central de poli-óxido de propileno. Pluronic PE9400 se usa como emulsionante para aceites minerales y para dispersar sólidos en agua. Se puede usar junto con otros componentes Pluronic PE en lavavajillas, lavadoras de botellas, equipos de lácteos y en otras aplicaciones de este tipo que implican una acción mecánica intensa. Al igual que muchos otros productos en la gama Pluronic PE, tiene una alta capacidad de dispersión para las sales de calcio y magnesio.

Pluronic PE9400 contiene un 40% de polietilenglicol por molécula. Este compuesto tiene un atractivo significativo debido a que es respetuoso con el medio ambiente.

#### **3.1.1.2.2. Modificadores Aerosil 200**

Un modificador es una sustancia que puede incrementar la viscosidad de la fase continua, que en este caso es la acuosa, o crear una red de gel dentro de la fase continua. Como consecuencia de ello se ralentiza el movimiento de las gotas debido tanto a la gravedad como al movimiento Browniano. Hay una gran cantidad de sustancias que

poseen las características moleculares necesarias para ser usadas en emulsiones cumpliendo su función de forma idónea.

Los dos elementos más abundantes de la corteza terrestre son el oxígeno y el silicio. En la naturaleza, el silicio también aparece combinado con el oxígeno. El dióxido de silicio puro puede tener una forma amorfa o cristalina. En el mundo actual, las sílices sintéticas se usan en numerosas aplicaciones. Dependiendo del procesado se crean diferentes productos de sílice con propiedades distintas. Aerosil 200 es una sílice sintética que se obtiene a partir de un proceso de hidrólisis de llama.

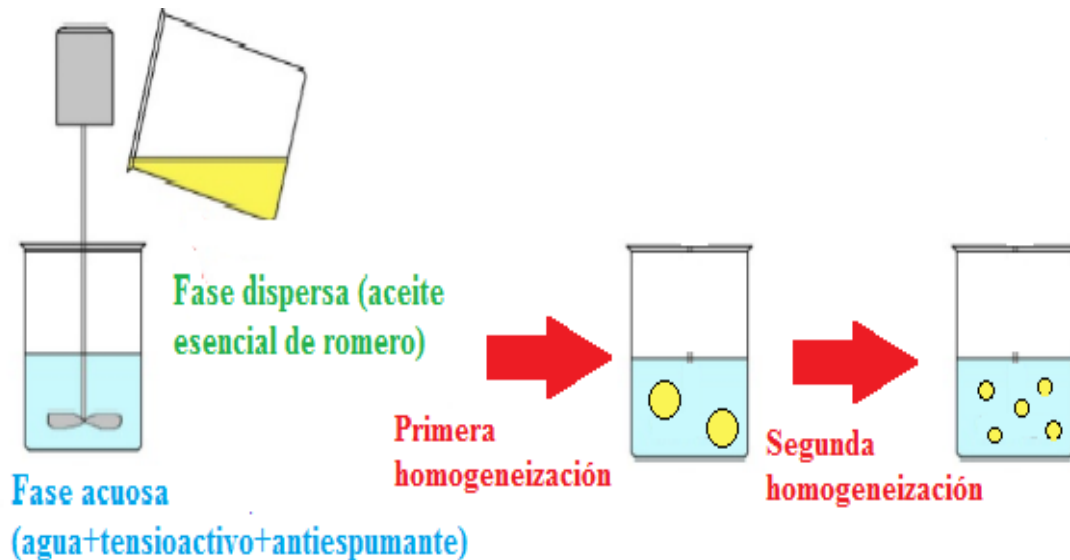
Aerosil 200 es bien conocido por mostrar propiedades adecuadas para espesar y gelificar soluciones acuosas. El grado con que lo haga depende de la concentración de sílice, pH, así como de otros factores que pueden ser tipo de electrolito y concentración. Está generalmente aceptado que las partículas de sílice se agregan en enlaces los cuales pueden formar una red tridimensional en soluciones acuosas. Hay distintos tipos de interacciones entre las partículas de sílice que pueden visualizarse como puentes de hidrógeno entre grupos silanol, repulsión de doble capa, fuerzas de Van der Waals, y repulsión estérica resultante de ácido polisilícico absorbido. Todas las interacciones mencionadas se ven afectadas por el pH, tipo de electrolito y concentración. Por ejemplo, el pH afecta a la carga superficial de la sílice y también determina el número de grupos silanol no asociados, los cuales gobiernan el grado de puentes de hidrógeno.

Para entender bien la formación de gel en dispersiones con Aerosil es necesario investigar el comportamiento reológico de varias fracciones de volumen de la fase dispersa, y viendo como estos cambian al variar parámetros, como puede ser el pH. Si en una dispersión de Aerosil se observaran las curvas de velocidad de cizalla ( $s^{-1}$ ) frente a esfuerzo cortante (MPa), se podría ver que a pH 7 y 9 ocurre una transición gradual desde el comportamiento newtoniano al pseudoplástico (sin tixotropía) a medida que aumenta la cantidad de Aerosil. Si representáramos la viscosidad plástica frente a la fracción de volumen de sílice a estos pH, se podría ver que las curvas siguen una tendencia. La viscosidad crece rápidamente al superar una cierta fracción de volumen conocido como volumen crítico. (Tadros, 1982)

### **3.1.2. Sistemas de emulsificación. Tamaño de gotas**

En las emulsiones el tamaño de gota juega un papel clave en numerosas propiedades de la emulsión, como pueden ser su estabilidad, color, apariencia, textura y reología. Con la emulsificación lo que se busca es producir emulsiones con el tamaño de gota lo menor posible. Uno de los principales problemas de producir este tipo de emulsiones con técnicas de emulsificación de altas energías tales como microfluidización es lo que se llama “exceso de procesado”, el cual incrementa el tamaño de gota ya que suministra más energía debido al alto ratio de re-colescencia de nuevas gotas.

Dependiendo de la distribución de tamaño de gota (DTG), una emulsión se puede dividir en micro, nano y macro (Windhab, Dressler, Feigl, Fischer & Megias-Alguacil, 2005). Una nano-emulsión a simple vista tiene un color similar al de la leche, se necesita una alta presión para procesarlas, la cantidad de tensioactivo es menor del 10%. Su tamaño de gota se encuentra en el rango de entre 100 y 1000nm, y es inestable termodinámicamente pero estable cinéticamente. Tener información sobre la DTG es de suma importancia, además es importante que se controle, prediga, mida y reporte el tamaño de las gotas preparadas por distintos procedimientos. La emulsificación a altas energías se aplica a numerosas aplicaciones industriales debido al flexible control de la distribución del tamaño de gota. Las técnicas de emulsificación se pueden ver simplemente como una forma de mezclar. Las pre-emulsiones se preparan mayoritariamente en equipos de mezclado. Las emulsiones modernas sin embargo se producen mediante dispositivos diseñados especiales tales como alta presión, rotor-stator, etc. Para que la preparación de emulsiones sea más eficiente, se deben preparar en dos pasos: lo primero es la conversión de la fase aceite y la fase acuosa en una emulsión gruesa con bastante DTG (normalmente se lleva a cabo en rotor-stator) (primera homogeneización) y luego una reducción de la DTG usando otra técnica como sistemas de alta presión (segunda homogeneización).



**Figura3. Esquema sobre el proceso de emulsificación dividido en dos pasos.**

Los sistemas rotor-stator se usan raramente para líquidos con mediana o alta viscosidad. Para operaciones discontinuas se suelen usar agitadores. El líquido se alimenta al molino coloidal en fases separadas, que fluyen a través de un espacio estrecho entre un rotor giratorio (rotor) y un disco estático (stator). El conjunto consiste en un rotor alojado concéntricamente dentro del disco con dos o más cuchillas y un disco estático con ranuras verticales o inclinadas.

En este sistema hay dos fuerzas superiores que pueden reducir la DTG. La primera es el impacto mecánico contra las paredes debido a la alta aceleración del fluido. La segunda es el esfuerzo cortante en el espacio entre el rotor y el disco estático, el cual se genera debido a la alta rotación del rotor. La intensidad del esfuerzo cortante puede variar en función del espesor de ese espacio. Los primeros parámetros que se deben controlar son la intensidad de la emulsificación y el tiempo de residencia que las gotas de la emulsión permanecen en el campo cortante. Con este dispositivo no se pueden alcanzar tamaños de gotas por debajo de una micra.

Los sistemas de alta presión se pueden clasificar en función de la geometría de su boquilla y diseño, y depende de su dirección de flujo. La boquilla es un elemento decisivo para la eficiencia de la ruptura de las gotas empleando equipos de alta presión. Estos equipos pueden dividirse en difusores radiales (boquilla estándar), dispersores jet y Microfluidizers entre otros. El que se ha empleado para la elaboración de las

emulsiones en este trabajo es el Microfluidizer. La pre-emulsión pasa a través de un orificio central, desviado  $90^\circ$ , y luego pasa a través del espacio central entre el asiento de la válvula y el tapón. A medida que la emulsión gruesa pasa a través de la válvula experimenta condiciones intensas de cizallamiento, cavitación y flujo turbulento, que hacen que las gotas grandes se rompan en otras de menor tamaño. La presión de homogeneización se encuentra típicamente entre 5 y 50MPa. Aunque en sistemas como Microfluidizer se pueden alcanzar presiones de 700MPa. En las boquillas del Microfluidizer, las cuales son la parte más importante del equipo, colisionan entre sí dos corrientes de la emulsión gruesa desde dos canales opuestos. La corriente del proceso está impulsada por un poder neumático que es capaz de presurizar el aire comprimido interno hasta 150 MPa. Se fuerza la corriente a fluir a altas presiones a través de los micro-canales hacia un área de choque donde existe una gran acción de cizallado, la cual es clave para producir emulsiones con el menor tamaño de gota posible. En el Microfluidizer las principales responsables de las rupturas de las gotas son las fuerzas inerciales en régimen turbulento junto con la cavitación. En sistemas de alta presión, como el Microfluidizer se pueden conseguir tamaños de gotas inferiores a 0,1 micra.

Los procesos físicos que se dan durante la homogeneización se pueden destacar si se tiene en cuenta la formación de una emulsión a partir de cuatro ingredientes: una fase dispersa, una fase continua, un tensioactivo y la energía. Cuando las fases de aceite y acuosa se encuentran juntas van a tender al estado termodinámicamente más estable, minimizando el contacto físico entre ellas, por lo que las gotas de una emulsión tienden a ser esféricas. Tanto en el sistema rotor-stator como en el Microfluidizer se aporta energía para que rompan las gotas y se mezcle la fase dispersa con la fase continua. Mientras ocurre la homogeneización, el tensioactivo se absorbe en las superficies de las gotas creando una capa protectora que evita que se unan unas con otras. Según la tasa de adsorción interfacial del tensioactivo usado, la DTG puede ser monomodal o bimodal. Algunos estudios sugieren que la microfluidización supera a otros dispositivos ya que la DTG parece ser más estrecha y pequeña en emulsiones microfluidizadas que la DTG obtenida en dispositivos emulsionantes tradicionales.

El sistema que se obtiene a partir de la microfluidización raramente es iso-diamétrico, como se ha dicho antes se tendrá una dispersión de tamaños de gotas que viene caracterizado por el diámetro medio y su margen de dispersión. Los resultados que se obtienen dependen de la técnica utilizada. Si todas las gotas fueran del mismo tamaño,

sería fácil caracterizar el sistema, no obstante, en la realidad no ocurre así. Se tiene que elegir la técnica idónea y expresar los diferentes diámetros de las gotas, determinando, el número de gotas que se encuentran dentro de intervalos de tamaños estrechos que abarcan todo el margen de dispersión (Fité, 1992).

### 3.1.3. Mecanismos de desestabilización en emulsiones

Al ser las emulsiones termodinámicamente inestables, las fases tienden a separarse. La ruptura de las emulsiones puede ser causada por distintos mecanismos de desestabilización. Estos mecanismos describen la pérdida del estado disperso al superar las energías umbrales que mantienen las emulsiones estables. Los mecanismos típicos son cremado y, sedimentación, floculación, coalescencia, Ostwaldripening e inversión de fase.

#### 3.1.3.1. Cremado/ Sedimentación

Es un proceso debido a la acción de fuerzas externas como pueden ser la gravedad o la centrífuga. El movimiento de las gotas en una emulsión es de tipo Browniano, por lo que estas fuerzas producen un gradiente vertical de concentración de las gotas. Este gradiente hace que las gotas se muevan rápido hacia arriba, cuando la densidad de estas sea menor que la del medio, y hacia abajo del recipiente, cuando su densidad sea mayor que la del medio. En principio, la estabilidad a largo plazo de las emulsiones a la separación gravitacional se puede predecir mediante la ley de Stokes:

$$v_{Stokes} = -\frac{2gr^2(\rho_2-\rho_1)}{9\eta_1} \quad (2)$$

Donde, la  $v_{Stokes}$  es la velocidad de cremación,  $r$  es el radio de la gota,  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $\eta$  es la viscosidad de corte,  $\rho$  es la densidad y los subíndices 1 y 2 se refieren a las fases continua y dispersa. La  $v_{Stokes}$  será de signo positivo cuando las gotas se muevan en sentido ascendente, y será negativo cuando las gotas vayan en sentido descendente. A medida que en la emulsión las gotas se mueven hacia arriba, se forma una capa pobre en gotas llamada serum en el fondo del recipiente y una capa rica en gotas de llamada capa de crema que se forman en la parte superior del recipiente porque las gotas no pueden continuar hacia arriba más y debido a esto se acaban juntando unas con otras. Existe una capa intermedia que separa la capa de serum

y la capa de crema, conocida como capa de emulsión. La capa de serum suele ser transparente ya que al tener pocas gotas no se permite el scattering de la luz. La capa de emulsión tiene un aspecto parecido a la emulsión original y por último, la capa de crema es opaca ya que su concentración de gotas es muy grande lo que deriva en un apreciable scattering de la luz.

### **3.1.3.2. Floculación**

Un proceso en el cual ocurre la adhesión de las gotas pero manteniendo su integridad individual, es decir, sin fusionarse. Este proceso está dominado por un equilibrio entre fuerzas atractivas de Van der Waals, y otras repulsivas. Si las fuerzas atractivas dominan entonces las gotas tienen una tendencia a unirse, mientras que si las que dominan son las repulsivas no. En emulsiones diluidas, la floculación lleva a un incremento del tamaño de partícula lo cual favorece una separación gravitacional de las fases, lo cual no es deseable. La floculación puede hacer que la viscosidad de una determinada emulsión aumente, y si esta está lo suficientemente concentrada puede llevar a la formación de un gel.

### **3.1.3.3. Coalescencia**

Es el proceso en el cual ocurre la fusión de gotas para crear gotas más grandes y como consecuencia, una fracción de la interfase líquido/líquido se elimina. La coalescencia causa que la emulsión sedimente más deprisa debido al incremento de tamaño de las gotas. En las emulsiones oil-in-water, la coalescencia a veces deriva en la formación de una capa de aceite en la parte superior del recipiente. La coalescencia es un cambio irreversible, para establecer la distribución del tamaño de partícula primario se debe aportar un extra de energía. Este fenómeno tiende a ocurrir cuando las gotas se mantienen en contacto durante un periodo largo de tiempo, en particular cuando se aplican fuerzas de rozamiento.

El proceso de la coalescencia no se entiende al completo, pero se piensa que está ligado con la curvatura preferida y con la rigidez de la capa de tensioactivo que estabiliza la emulsión. (Kabalnov, 1998).



### 3.1.3.4. Maduración de Ostwald (Ostwaldripening)

Proceso por el cual las gotas de mayor tamaño crecen a costas de las más pequeñas, lo que lleva a que estas acaben desapareciendo. Esto ocurre debido al transporte de masa de la fase dispersa de una gota a otra a través de la fase continua que interviene (Kabalnov, 2001). El engrosamiento de las gotas ocurre porque la solubilidad de la materia en una gota esférica se incrementa a medida que el tamaño de la gota decrece. La velocidad a la que ocurre este proceso está relacionada con la solubilidad de la fase dispersa en la fase continua y es debido a que la presión interna de las gotas (presión de Laplace) crece en las que son de menor tamaño. La presión de Laplace nos da idea de la diferencia de presión entre el exterior y el interior de una superficie esférica de radio R. La fórmula de Laplace nos dice que la presión en el interior de una superficie esférica es siempre mayor que en el exterior, también que la diferencia de presión crece al disminuir el radio de la superficie (que es lo que ocurre en este efecto) y que se anula cuando la superficie es plana (Pellicer J, 2000). Los científicos Lifshitz, Slevov y Wagner derivaron la siguiente expresión la cual nos da el valor de a qué velocidad ocurre el engrosamiento de las gotas dispersas:

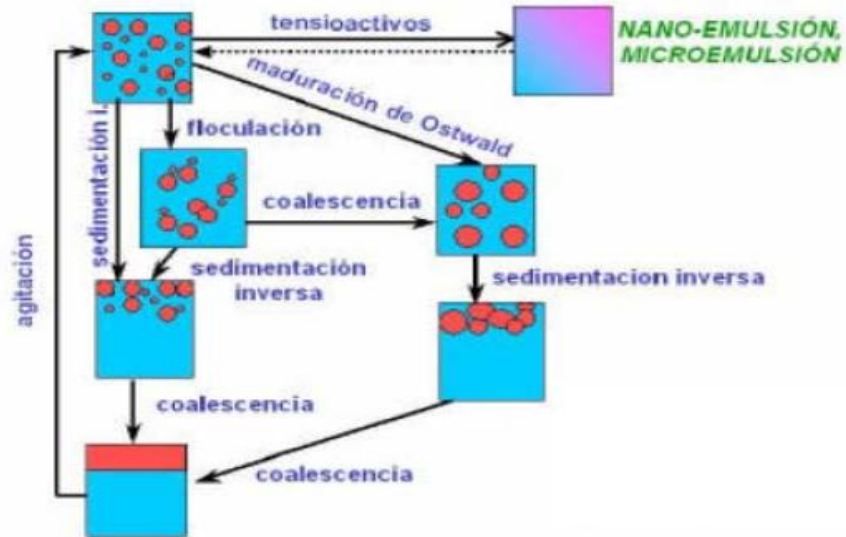
$$w = \frac{da_c^3}{dt} = \frac{8c^{(\infty)}\gamma DV_m}{9RT} f(\phi) \quad (3)$$

Donde t es el tiempo,  $a_c$  el radio crítico de la gota, es decir, aquel donde estas se encuentran en equilibrio (ni crecen ni decrecen),  $\gamma$  es la tensión superficial existente entre la interfase agua-aceite, D es el coeficiente de las especies disueltas en la fase acuosa,  $c^{(\infty)}$  representa la solubilidad de la fase dispersa en la fase continua,  $V_m$  es el volumen molar del aceite, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta y  $f(\phi)$  es un factor de corrección que nos da cuenta de que la velocidad de engrosamiento es función de la fracción de volumen  $\phi$ , y tiene valor la unidad en el límite cuando esta fracción tiende a cero.

### 3.1.3.5. Inversión de fase

Es un proceso en el cual se produce un cambio entre la fase dispersa y el medio. Por ejemplo, una emulsión O/W se puede invertir en una emulsión W/O con el tiempo o mediante un cambio en las condiciones.

En general, los procesos de inestabilidad de las emulsiones se pueden dar mediante la unión de los distintos mecanismos de inestabilidad citados que pueden ocurrir a la vez a velocidades diferentes. También, es posible que los mecanismos anteriores acaben acoplándose unos con otros.



**Figura 4. Mecanismos de inestabilidad de las emulsiones. Relación entre los mecanismos de desestabilización de emulsiones.**

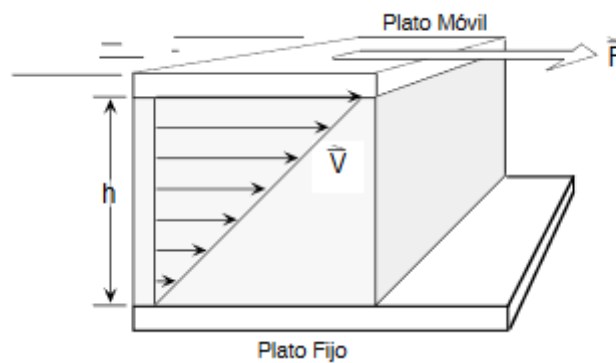
### 3.2.Reología

Se define reología como la ciencia que estudia la deformación y flujo de los materiales (Makosko, 1994). Esta palabra tiene un origen griego donde rheos significa fluir y logos ciencia.

Se pueden definir ciertos parámetros de la cizalla simple mediante el modelo de dos platos paralelos. Imaginemos un plato cuadrado, metálico y fijo. Ahora imaginemos otro plato del mismo tamaño pero sobre la superficie opuesta a una distancia  $h$ . Y la muestra líquida se encuentra entre las placas. El plato superior tiene un área conocida  $A$ . Cuando aplicamos una fuerza sobre él se desliza con una velocidad determinada. Una pequeña fuerza es suficiente como para que el plato se desplace una pequeña distancia a

una velocidad baja, si queremos que este se desplace a una velocidad mayor necesitaremos aplicar más fuerza.

La muestra debe encontrarse bien adherida a ambos platos y no debe deslizar ni resbalarse en ningún momento mientras se esté realizando el ensayo. Para controlar que esto sea así se usaran una serie de sensores esenciales para evitar que la muestra deslice, como los sensores en placas paralelas rugosas. Se debe controlar que se dé siempre flujo laminar, es decir, flujo en forma de capas. Y evitar siempre la aparición de flujo turbulento.



**Figura5. Fuerza de cizalla entre dos planos paralelos.**

Dividiendo la fuerza aplicada entre el área del plato donde se aplica se obtiene el esfuerzo. El cizallamiento sobre el material se relaciona con la velocidad relativa del movimiento y la distancia entre los platos. Considerando el modelo de los dos platos se tiene la siguiente relación:

$$\dot{\gamma}(s^{-1}) = \frac{v(\frac{cm}{s})}{h(s)} \quad (4)$$

La viscosidad para un fluido ideal a una determinada temperatura se define como la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla. Los materiales se pueden clasificar según su comportamiento reológico. Los sólidos ideales se comportan elásticamente siguiendo la ley de Hooke, es decir, una vez que se deja de aplicar esfuerzo la energía de deformación del material se recupera.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (5)$$

Donde G es el módulo de cizalla elástica. Si estudiamos un sólido elástico a una determinada temperatura y nos encontramos además en un intervalo donde la

deformación sea reversible, la relación entre el esfuerzo y su deformación es una constante del material. El módulo elástico G nos da idea de la rigidez de un material.

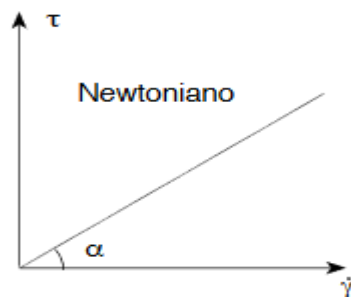
Los líquidos ideales cumplen la ley de Newton:

$$\tau = \mu \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (6)$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad del líquido. En la realidad, los materiales reales tienen una combinación de ambos comportamientos. Se llaman materiales viscoelásticos.

### 3.2.1. Fluidos newtonianos y no-newtonianos

Se conoce como fluido Newtoniano a aquellos cuya viscosidad es constante e independiente del esfuerzo aplicado



**Figura6. Fluido newtoniano.**

Si el esfuerzo no es proporcional a la velocidad de cizalla, el fluido se llama no newtoniano, y la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla se llama viscosidad aparente.

El comportamiento no newtoniano puede darse a distintos rangos de esfuerzos. Los fluidos no newtonianos se pueden clasificar en tres grandes grupos:

1. La ecuación que relaciona esfuerzo y deformación no es lineal. El esfuerzo es función de la velocidad de cizalla.
2. El esfuerzo es una función compleja de la deformación y a veces del tiempo.
3. El comportamiento reológico es el resultado de un sistema fluido y un sistema elástico: fluidos viscoelásticos.

### 3.2.2. Comportamiento no dependiente del tiempo de cizalla

Los fluidos pseudoplásticos son aquellos los cuales su viscosidad aparente disminuye con la velocidad de cizalla. En los dilatantes ocurre lo contrario, su viscosidad aparente aumenta con la velocidad de cizalla. Y plásticos, los cuales poseen un esfuerzo de cizalla umbral. Si se encuentra por debajo tiene comportamiento elástico y por encima fluye como un fluido. Es decir, el material comienza a fluir cuando las cargas externas son mayores que las internas. Existen dos tipos de materiales plásticos, aquellos que son ideales (plásticos de Bingham), es decir, se comportan como fluidos newtonianos por encima del esfuerzo umbral y los plásticos no ideales, que por encima del esfuerzo umbral presentan un comportamiento no newtoniano.

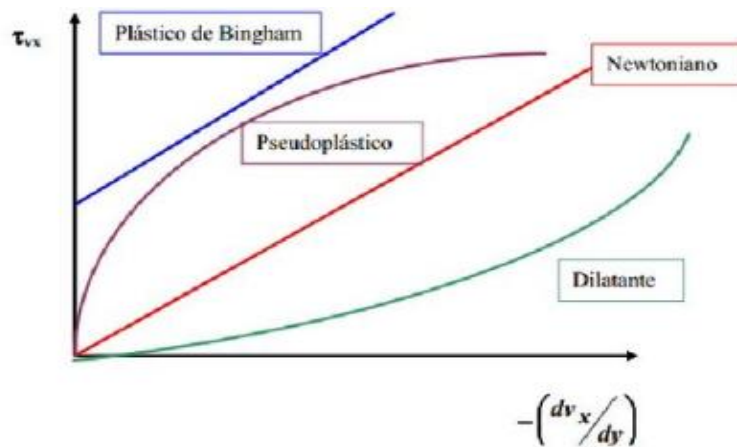


Figura 7. Esfuerzo frente a deformación en cizalla para distintos tipos de fluidos.

### 3.2.3. Comportamiento dependiente del tiempo de cizalla

En numerosos productos, la viscosidad depende de la velocidad de cizalla así como del tiempo de cizalla. A veces, el proceso es reversible y el fluido recupera sus propiedades reológicas originales y en otros casos no. En los fenómenos reológicos dependientes del tiempo se encuentran:

1. Tixotropía: Cuando el fluido se somete a una velocidad de cizalla constante, la viscosidad aparente de este disminuye. Se recupera con el tiempo una vez se deje de aplicar el cizallamiento.

2. Antixotropía: La viscosidad aumenta con el tiempo de cizallamiento y esta se recupera con el tiempo una vez se detenga.

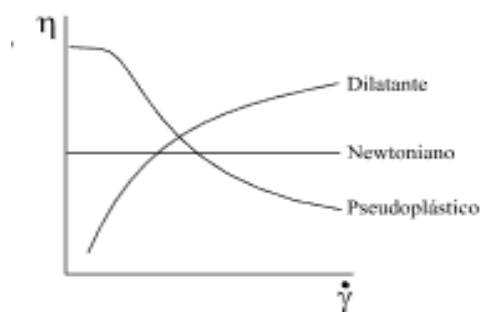
### 3.2.4. Materiales viscoelásticos

Los materiales viscoelásticos son aquellos cuyo comportamiento es un híbrido de un sólido elástico y de un fluido newtoniano. La viscoelasticidad es un comportamiento que describe a ciertos materiales cuando se deforman. La teoría de la elasticidad considera las propiedades mecánicas de sólidos según la ley de Hooke. Por otro lado, la teoría hidrodinámica trata las propiedades de los líquidos viscosos, en los cuales según la ley de Newton el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación. El comportamiento viscoelástico se puede modelar mediante el modelo de Maxwell, entre otros. El modelo consiste en una combinación de un elemento elástico (muelle) y un elemento viscoso (embolo) en serie.

### 3.2.5. Ensayos reológicos

#### 3.2.5.1. Curvas de flujo

Las curvas de flujo en cizalla son los ensayos más tradicionales en reología de fluidos. Permiten distinguir entre un comportamiento newtoniano y no newtoniano. Consisten en determinar la influencia de la velocidad de deformación por cizalla sobre el esfuerzo de cizalla. Se supone que estos ensayos deben dar resultados en estado estacionario (no dependiente del tiempo de cizalla). Los ensayos se pueden realizar variando la velocidad angular en reómetros rotacionales y midiendo el par de torsión correspondiente, o al revés. Es muy importante tener en cuenta la variación que sufre la viscosidad de un fluido que no sigue la ley de Newton con la velocidad de deformación.



**Figura 8. Curvas de flujo para distintos comportamientos.**

El comportamiento dilatante lo presentan fluidos que aumentan su viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla que se le aplica, a causa de reorganización en su estructura. El comportamiento pseudoplástico es el más común, está presente en fluidos que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Este comportamiento se da en emulsiones, suspensiones o dispersiones. Este tipo de curva de flujo cuenta con dos zonas, una zona plateau o newtoniana y una caída. Esta curva se puede ajustar por diversos modelos, como el modelo de Cross:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad (7)$$

$\eta_0$  es la deformación viscosa o el límite newtoniano donde la viscosidad se aproxima a una constante a velocidades de cizalla muy bajas, la  $\tau^*$  es la tensión crítica y n es el índice de flujo que se determina mediante el ajuste de la curva. Si su valor es 1 se dice que la emulsión tiene un comportamiento newtoniano, mientras que si su valor se encuentra entre 0 y 1, tiene un comportamiento pseudoplástico.

### 3.2.5.2. Ensayos en cizalla oscilatoria

Se conocen como ensayos dinámicos que se usan para determinar propiedades viscoelásticas. Se aplica un esfuerzo o deformación por cizalla de forma sinusoidal con una determinada frecuencia  $w$  y una amplitud que corresponde al esfuerzo o velocidad de deformación en cizalla máxima (Rao, 1992)

En el caso de medidas oscilatorias, el plato o cono del reómetro no giran continuamente, sino que oscilan. La rapidez del movimiento se conoce como frecuencia de oscilación. El desplazamiento angular del plato varía hasta un máximo, que es un valor controlable en la experiencia (amplitud).

La función estímulo viene definida por la siguiente expresión  $\gamma = \gamma^0 \sin(\omega t)$  o  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}^0 \cos(\omega t)$ . Por tanto habrá una función respuesta  $\sigma = \sigma^0 \sin(\omega t + \delta)$ . En un sólido ideal, tanto la función respuesta como la función estímulo estarán en fase. En un fluido newtoniano, esta se encontrará desfasada  $90^\circ$  con la función estímulo. Mientras que en un fluido viscoelástico estará desfasado  $\delta$  grados. Por lo que en función de

cuando este valor de desfase se acerque a 0 o a 90, un fluido viscoelástico tendrá un comportamiento más parecido a un líquido o a un sólido.



**Figura 9. Ensayos dinámicos para un sólido ideal, fluido newtoniano y fluido viscoelástico**

A partir del valor del desfase y los valores máximos de velocidad de cizalla y esfuerzo de cizalla, se calculan los módulos de almacenamiento  $G'$  y de pérdida  $G''$ . También se suele usar el parámetro  $\text{tg}\delta$ , que nos es más que la relación entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida. Este parámetro nos da información de la relación existente entre la parte viscosa y la parte elástica en el comportamiento viscoelástico.

Generalmente se miden estos módulos y se cambia la rapidez de oscilación. Decir que, un comportamiento será más líquido, cuando el módulo de pérdida sea mayor que el de almacenamiento y además, aumentará con la frecuencia; no obstante, será más sólido cuando el módulo de almacenamiento sea mayor que el de pérdida. Como anotación, existe una zona plateau donde  $G'$  se mantiene constante y  $G''$  presenta un mínimo.

Estos ensayos se llevan a cabo en la zona viscoelástica lineal ( $G'$  y  $G''$  se mantienen constante con la frecuencia a una deformación constante). Este ensayo es no destructivo, ya que las deformaciones son muy pequeñas. En la figura siguiente podemos ver que la primera gráfica corresponde con un polímero ideal en barrido de frecuencia y la segunda con la existencia de una red tridimensional, que se conoce como gel.



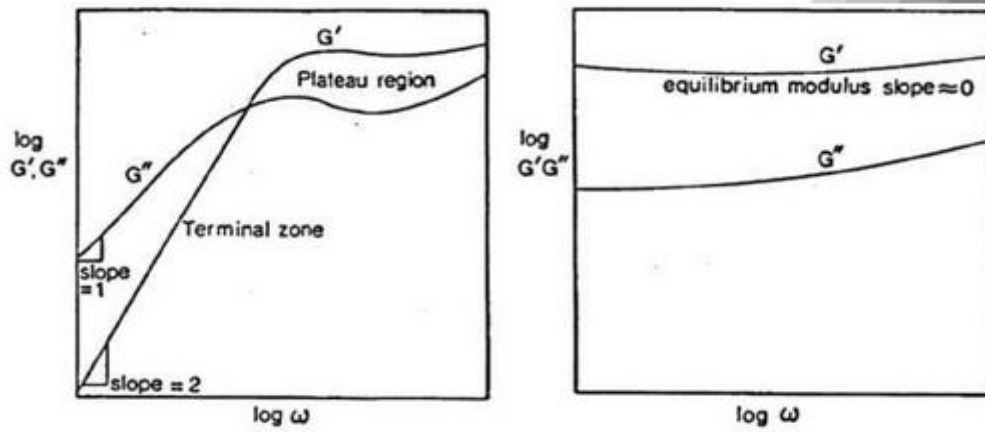


Figura 10. Comportamiento de un polímero ideal y un gel en barrido de frecuencia.

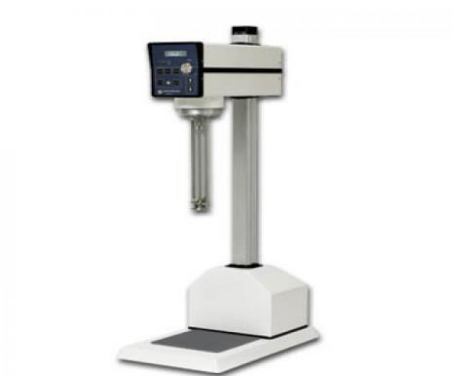
## 4) EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiales

La fase dispersa usada ha sido aceite esencial de romero, el cual fue proporcionado por Sigma Chemical Company. Como principal emulsificante se han empleado partículas de Aerosil 200 (12nm), desarrollado por Evonik Industries, y suministrado por Quimidroga (Barcelona, España). Aerosil 200 tiene un área superficial específica de  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y una densidad de  $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Pluronic PE 9400, un emulsificante polimérico formado por dos cadenas hidrófilas de poli-óxido de etileno y una cadena central de poli-óxido de propileno (PEO<sub>21</sub>-PPO<sub>50</sub>-PEO<sub>24</sub>,  $M_w=4600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  and HLB=12-18), proporcionado por BASF.

### 4.2. Equipos

Para mezclar la fase continua con la fase dispersa, se utilizó un mezclador Silverson L5M. Cuenta con un motor de 250W y permite un control de la velocidad.



**Figura11. Mezclador Silverson L5M.**

Para reducir el tamaño de gota de la pre-emulsión se usó el Microfluidizer M-110P, basado en micro-canales. Opera eficientemente hasta 30000 psi. Consta de dos cámaras de interacción, una Y y otra Z.

Los post-tratamientos de cizalla aplicados a los emulgelos fueron llevados a cabo con un mezclador IKA-VISC MR-D1.

La observación de la pre-emulsión y de la emulsión al microscopio se realizó mediante el microscopio Axio-Scope A1 que lleva incorporado la cámara AxioCam. Las fotos fueron tomadas con un objetivo de 63x en aire.

El estudio del tamaño de gota y su distribución se realizó en un analizador de tamaño de partícula por difracción láser Malvern Mastersizer 2000. El Malvern Mastersizer 2000 es capaz de medir tamaños desde  $0,02\ \mu\text{m}$  a  $2000\ \mu\text{m}$ . Para ello emplea dos fuentes de luz, un láser de helio-neón y una luz azul de estado sólido.



**Figura12. Malvern Mastersizer 2000.**

Todo el estudio reológico se ha realizado en un reómetro Haake Mars de esfuerzo controlado. Se utilizó un sensor placa-placa rugoso de 60 mm de diámetro. La temperatura se controla con un baño termostatzado Thermo Haake Phoenix C25P.



**Figura13. Reómetro Haake Mars II.**

Los ensayos de estabilidad de los emulges se llevaron a cabo con un Turbiscan Lab Expert, que permite estudiar y monitorizar la estabilidad física de dispersiones mediante retrodispersión de luz (backscattering), siendo una técnica no intrusiva y muy sensible.



**Figura14. Turbiscan Lab Expert.**

Se ha llevado a cabo microscopía electrónica de barrido Cryo-SEM en el CITIUS. Se ha usado el Cryosem, debido al alto porcentaje en agua de la muestra. Se criogeniza la muestra en un baño de nitrógeno líquido. Decir que antes de llevar a cabo la experiencia es necesario realizar un Sputtering con oro-paladio sobre la muestra, ya que se incide con un haz de electrones sobre ella. El experimento se hace a -120 grados.

Este tipo de microscopios pueden ampliar los objetos 200000 veces o más, y son muy útiles ya que producen imágenes en 3D realistas de la superficie.

### **4.3. Preparación de emulsiones**

Se pesa en un vaso de precipitado 75 gramos de aceite esencial de romero lo suficientemente rápido para evitar la volatilidad del aceite. Por otro lado, se pesa también en un vaso de precipitado 170 gramos de agua a la cual se le añade 5 gramos de Pluronic PE9400 y tres gotas de antiespumante. Se mezclan ambas fases en el Silverson obteniendo la pre-emulsión. Tras ello, se hace pasar por el Microfluidizer a una presión fija (5000, 10000 o 15000 psi). Obteniéndose así las emulsiones microfluidizadas.

### **4.4. Preparación de emulgeles**

El Aerosil 200 se preparó con una concentración del 10% en peso. Mezclamos 6,5 gramos de Aerosil con 58,5 gramos de agua. Se agita en un agitador magnético y se añade NaOH hasta alcanzar pH 7. La variación de pH se controla mediante un pHmetro. El punto isoeléctrico del Aerosil es 3, es decir no hay carga neta. Si se pone el pH a 7 hay densidad de carga negativa. A la emulsión preparada previamente se le añade el Aerosil 200 en proporción 1:1. Y obtenemos un emulgel gracias a la presencia del agente gelificante en la fase acuosa, es decir, como resultado final tenemos un gel que contiene aceite esencial de romero, Pluronic PE9400 y Aerosil 200.

### **4.5. Pre-tratamiento**

Para el estudio de la influencia de la cizalla las emulsiones microfluidizadas y emulgeles se sometieron a diferentes tratamientos mecánicos. Unos realizados por reómetro Haake Mars II y otros mediante un mezclador IKA-VISC a 100 rpm y 200 rpm.

### **4.6. Ensayos**

#### **4.6.1. Medidas de difracción láser**

La distribución del tamaño de gota (DTG) de las pre-emulsiones y las emulsiones microfluidizadas se analizaron con la ayuda del Malvern Mastersizer 2000. El índice de refracción usado fue 1.467. Los diámetros medios de gota se calcularon como diámetros de Sauter ( $D_{3,2}$ ) y diámetro medio de volumen ( $D_{4,3}$ ):

$$D_{3,2} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^2} \quad (8)$$

$$D_{4,3} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3} \quad (9)$$

Donde  $d_i$  es el diámetro de gota,  $N$  el número total de gotas y  $n_i$  es el número de gotas que tienen un diámetro  $d_i$ . Además, la poli-dispersidad de las emulsiones se analizó mediante el span:

$$span = \frac{D_{(v,90)} - D_{(v,10)}}{D_{(v,50)}} \quad (10)$$

Donde  $x\%$  de la distribución en volumen se encuentra por debajo de  $D(v, x)$  y  $D(v, 50)$  es la mediana de la distribución.

La DTG se midió antes y después del tratamiento de post-cizallamiento para la emulsión seleccionada con el objeto de analizar el efecto de re-coalescencia.

#### **4.6.2. Reología**

Las medidas reológicas se realizaron con un reómetro Haake MARS. Para las emulsiones que contenían Aerosil 200, el reómetro se equipó con un disco placa-placa rugoso (60 mm de diámetro) con el fin de evitar efectos de deslizamiento mientras que para las emulsiones sin Aerosil se usó un cilindro coaxial de chorro de arena (Z20 cilindro;  $R_o/R_i=1.085$ ,  $R_i=1\text{cm}$ ).

##### **4.6.2.1. Barridos de esfuerzo y barridos de frecuencia**

Los ensayos se realizaron a 20 grados centígrados. Con los barridos de esfuerzo se buscó determinar el intervalo viscoelástico lineal y así el esfuerzo crítico  $\tau_{crit}$ . Se hizo a distintas frecuencias y se seleccionó un esfuerzo crítico que estaba en el rango viscoelástico lineal en esas determinadas frecuencias. De esta forma garantizamos que los barridos de frecuencia se realizarán en zona viscoelástica lineal.

Luego, se realizaron los barridos de frecuencia entre 20 rad/s y 0,05 rad/s, a un esfuerzo dentro de la zona viscoelástica lineal.

##### **4.6.2.2. Ensayos de flujo**

Se realizaron los ensayos a 20 grados centígrados. Para la emulsión con 0% de Aerosil 200 se siguió un protocolo multipaso de 20 puntos a 3 minutos por punto entre 0,03 y 0,5 Pa. Para el emulgel con 5% de Aerosil se siguió un protocolo multipaso de 20 puntos a 3 minutos por punto entre 15 y 95 Pa. El tiempo de atemperación en ambos es de 5 minutos.

#### **4.6.2.3. Creep o ensayos de fluencia**

Se realizó el ensayo a los emulgeles a distintas velocidades de cizalla,  $25s^{-1}$ ,  $50s^{-1}$ ,  $100s^{-1}$ ,  $250s^{-1}$  y  $500s^{-1}$ . Estos ensayos duran unos 600 segundos sin contar con el tiempo de atemperación.

#### **4.6.3. Estabilidad física**

La estabilidad física de los emulgeles y emulsiones se analizó mediante medidas de backscattering frente al tiempo de envejecimiento (TurbiscanLabExpert). Las medidas se llevaron a cabo durante un período de un mes a 20°C. Para cuantificar la estabilidad de las emulsiones, se cuantificó un índice de estabilidad (TSI) proporcionado por el Turbiscan.

#### **4.6.4. Microscopía óptica y Cryo-SEM**

La microestructura de las emulsiones sin Aerosil se observaron usando un microscopio AxioScope A1 (Carl Zeiss) equipado con una cámara AxioCam y un objetivo de 63x. Además, los emulgeles antes y después del tratamiento de post-cizallamiento se observaron en el Cryo-SEM (Zeiss EVO) a 8 kV.

## 5) RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Influencia de la presión de homogeneización en el Microfluidizer

El primer objetivo fue la obtención del tamaño de gota más pequeño y homogéneo posible. Para ello, con ayuda del Microfluidizer, se le aplicó a las pre-emulsiones presiones de 5000, 10000 y 15000 psi. Se estudió la distribución de tamaño de gota para cada muestra mediante difracción laser con el Marvern.

La figura 15 muestra las distribuciones de tamaño de gotas (DTG) para las pre-emulsiones y emulsiones de aceite esencial de romero procesadas en el Microfluidizer a 5000, 10000 y 15000 psi. Para la pre-emulsión se observó una DTG estrecha con un valor de span de 1.23, el cual está centrado en 4  $\mu\text{m}$ . El span nos da idea de la poli-dispersión. También con ayuda del microscopio óptico se obtuvo una microfotografía del tamaño de gota de la pre-emulsión, así como se puede observar en la Imagen 1.

Un post-procesado de la pre-emulsión en el Microfluidizer provocó por un lado una reducción del tamaño de gota tal y como se puede ver en la microfotografía de la Imagen 2.

Por otro lado, el post-procesado en el Microfluidizer también generaba un incremento de la poli-dispersidad, como queda reflejado en los altos valores de span.

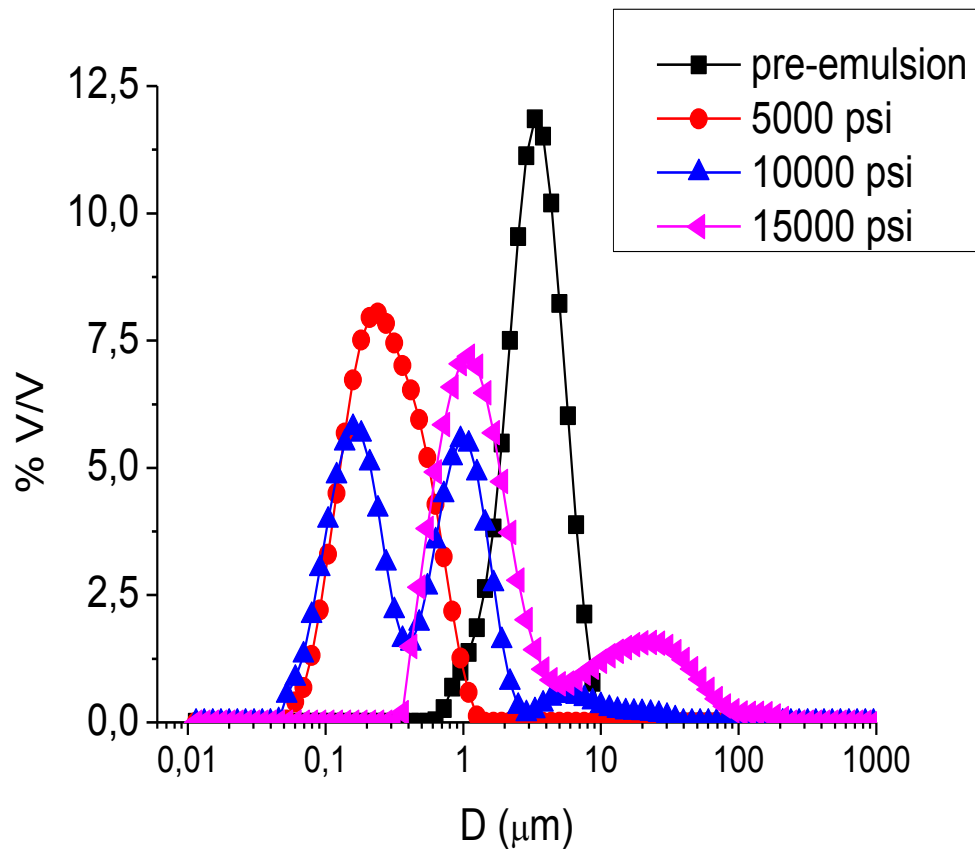
Usar una presión de homogeneización de 5000 psi induce a la formación de nano-emulsiones ya que se observó una reducción sustancial del diámetro de Sauter, alcanzando valores de alrededor de 200nm.

Sin embargo, una DTG más amplia no se puede pasar por alto moviendo el valor despan de 1.23 a 1.88. Este hecho también ocurrió a una mayor presión de homogeneización (10000 y 15000 psi), así como promover una distribución bimodal.

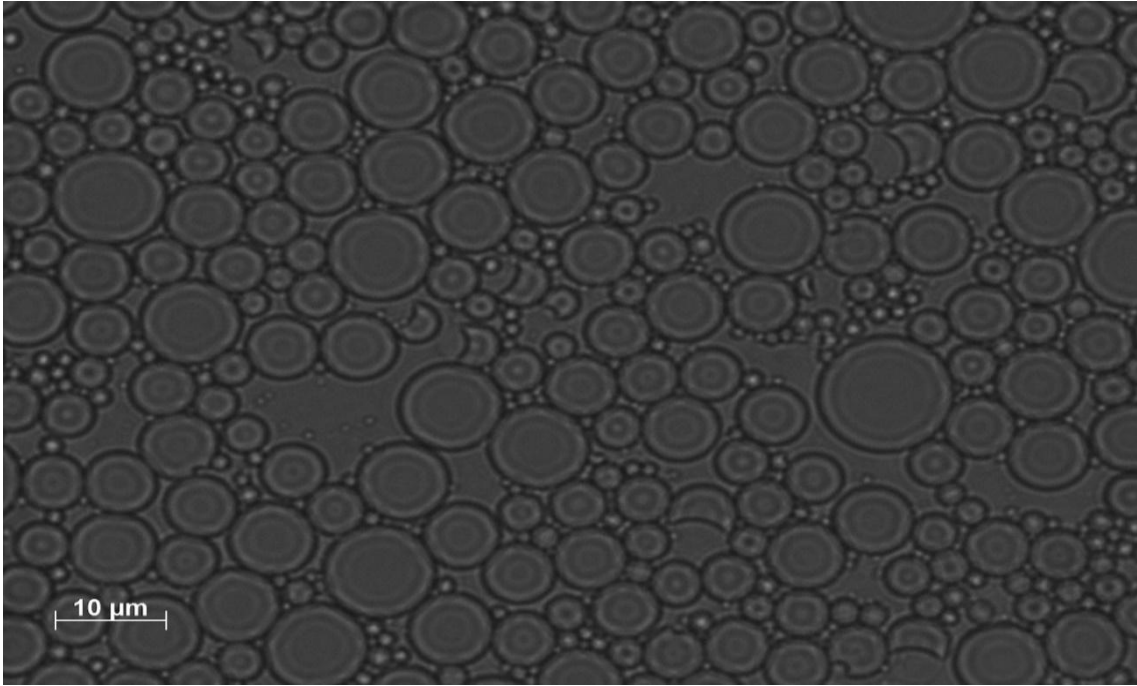
Es también importante decir que un exceso en la energía de entrada condujo a un efecto de re-coalescencia que puede verse reflejado en valores más altos del diámetro de Sauter.



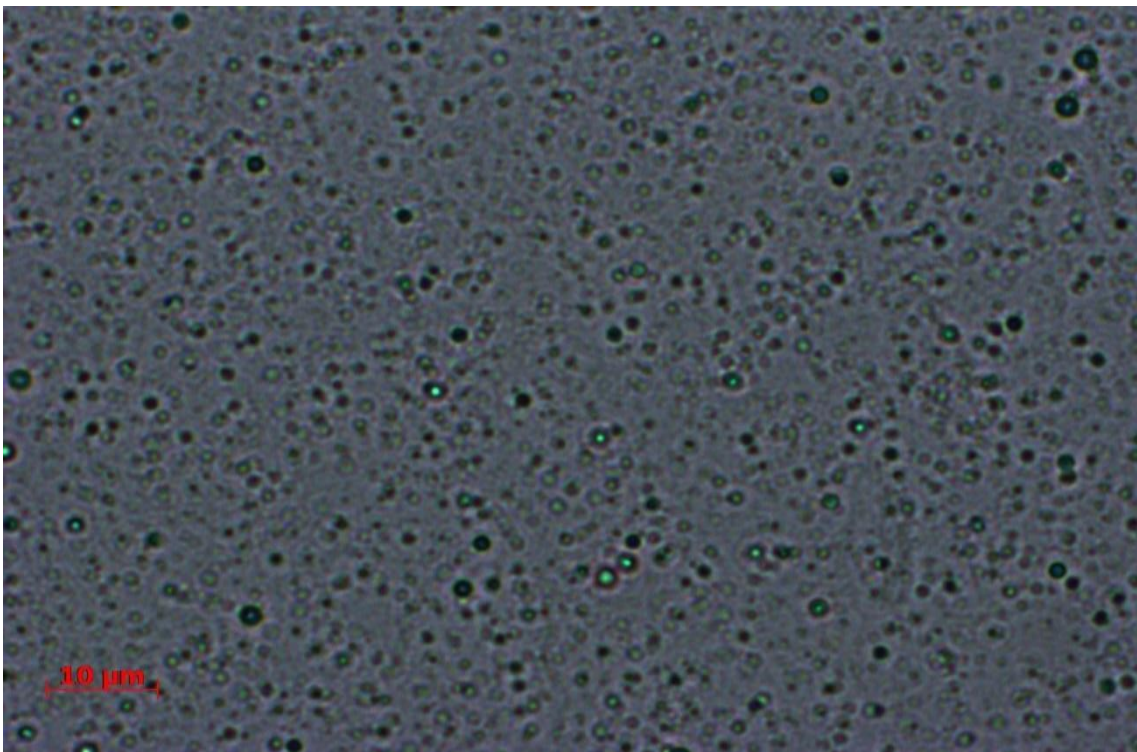
Este hecho es bien conocido en emulsiones microfluidizadas (Jafari et al., 2008; MahdiJafari et al., 2006), incluso en emulsiones que contienen Pluronic PE9400 (Santos et al., 2017).



**Figura15. Distribución de tamaño de gotas de las emulsiones de aceite esencial de romero en función de la presión de homogeneización aplicada en el Microfluidizer.**



**Imagen 1. Microfotografía de tamaño de gota de la pre-emulsión.**



**Imagen 2. Microfotografía de tamaño de gota de la emulsión procesada a 5000 psi.**

En la siguiente tabla, se muestran los valores de span, D[3,2] y D[4,3] de la pre-emulsión y de las emulsiones microfluidizadas.

|              | D(3.2) | D(4.3) | Span   |
|--------------|--------|--------|--------|
| Pre-emulsion | 2.61   | 3.281  | 1.23   |
| 5000 psi     | 0.208  | 0.303  | 1.887  |
| 10000 psi    | 0.228  | 1.011  | 3.821  |
| 15000 psi    | 1.224  | 7.592  | 16.732 |

**Tabla1. Valores de D(3.2), D(4.3) y span de la pre-emulsión y de las emulsiones microfluidizadas.**

Este análisis previo permite elegir la emulsión adecuada. En este sentido, la emulsión microfluidizada a 5000 psi se ha tomado como referencia para los estudios posteriores con el fin de investigar la influencia de la cizalla en las propiedades reológicas y la microestructura de emulsiones y emulgeles de aceite esencial de romero.

## 5.2. Influencia de la cizalla en la emulsión elegida

La figura 16 muestra la viscosidad en estado estacionario como una función de la velocidad de cizalla para la emulsión procesada a 5000 psi. Es importante decir que en todos los casos, la viscosidad permanece constante con un tiempo de cizalla de 600 s, lo cual indica un comportamiento no dependiente del tiempo.

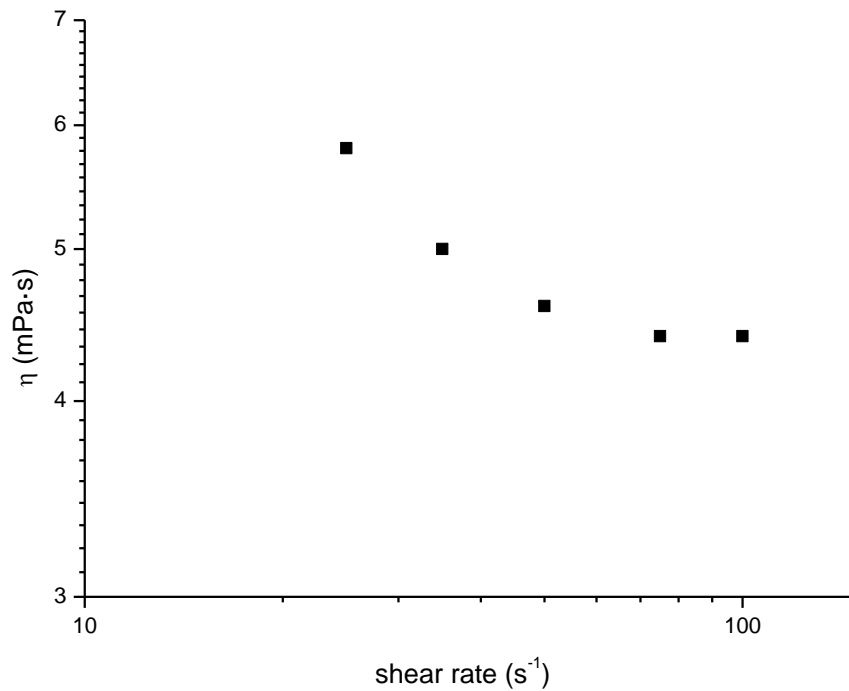
Se puede observar una dependencia muy leve de la viscosidad con la velocidad de cizalla hasta un valor constante a mayores velocidades de cizalla, lo que está relacionado con el límite del cambio en la estructural. Este hecho es respaldado por los resultados que se muestran en la figura 17 que muestra el grado de re-coalescencia (RD) frente a la velocidad de cizalla. Este parámetro ha sido calculado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% RD = \frac{D(4.3)_{post-shear} - D(4.3)_{pre-shear}}{D(4.3)_{pre-shear}} \quad (11)$$

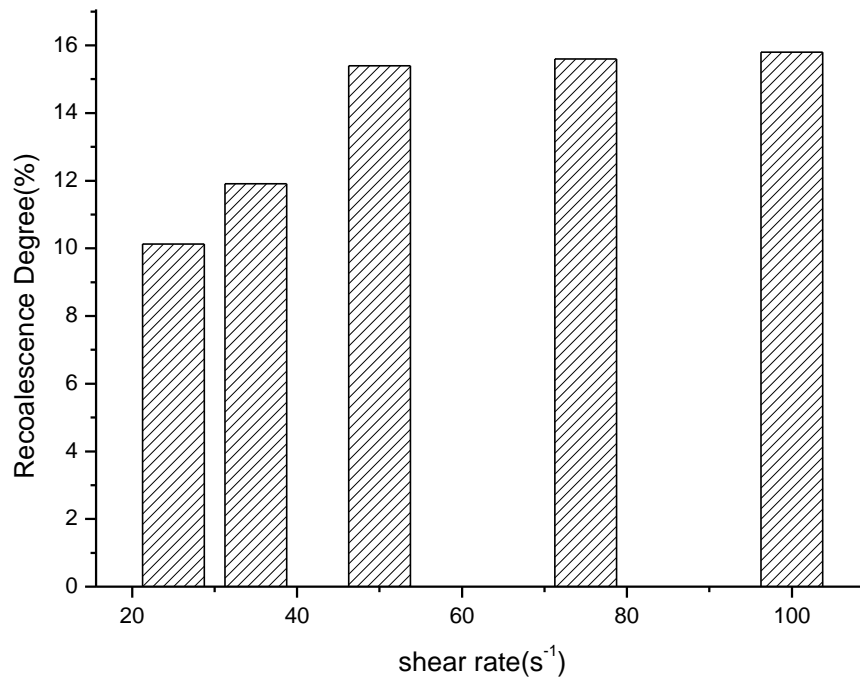
En general, la cizalla provoca un incremento del diámetro volumétrico, lo que es consistente con la citada re-coalescencia asociada a un sobre-procesado como se puede ver claramente en la Imagen 3 obtenida por el microscopio óptico.

El diámetro volumétrico aumentó con la velocidad de cizalla alcanzando un límite, desde el cual el grado de re-coalescencia es constante. Este límite coincide con el valor límite de viscosidad mencionado anteriormente.

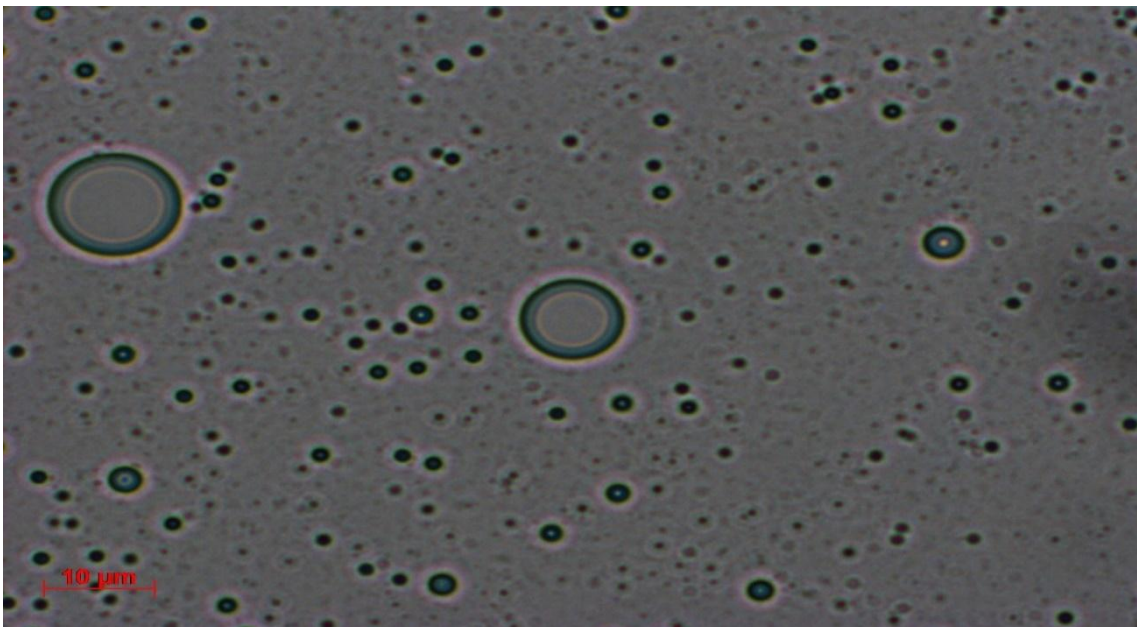
Por lo tanto, se observa una coalescencia inducida por cizallamiento para la emulsión de aceite de romero. El tensioactivo utilizado no es capaz de proteger adecuadamente la interfase para evitar la fusión de las gotas.



**Figura 16. Valor de la viscosidad en función de distintas velocidades de cizalla aplicadas durante 600s para emulsiones microfluidizadas de aceite esencial de romero.**



**Figura 17. Influencia de la velocidad de cizalla aplicada durante 600s al grado de re-coalescencia de emulsiones de aceite esencial de romero procesadas a 5000psi.**



**Imagen 3. Fotomicrografía de tamaño de gota de la emulsión procesada a 5000psi tras aplicarle una velocidad de cizalla de 100s<sup>-1</sup> durante 600s.**

### 5.3. Caracterización del emulgel formado

#### 5.3.1. Curva de flujo

La figura 18 muestra las curvas de flujo para emulsiones con y sin Aerosil 200. Se puede ver claramente la diferencia de comportamiento entre ambos sistemas. Este comportamiento ya ha sido reportado por Trujillo et al, 2018 (Trujillo-Cayado et al.,2018). Se observó un leve comportamiento pseudoplástico para la emulsión sin Aerosil 200 y un comportamiento pseudoplástico más pronunciado caracterizado por la ausencia de información de viscosidad en un intervalo de  $0,01-30 \text{ s}^{-1}$  asociado con un esfuerzo umbral. Este último comportamiento es la primera evidencia de la existencia de un emulgel, el cual se forma al mezclar la emulsión microfluidizada con la suspensión de Aerosil 200.

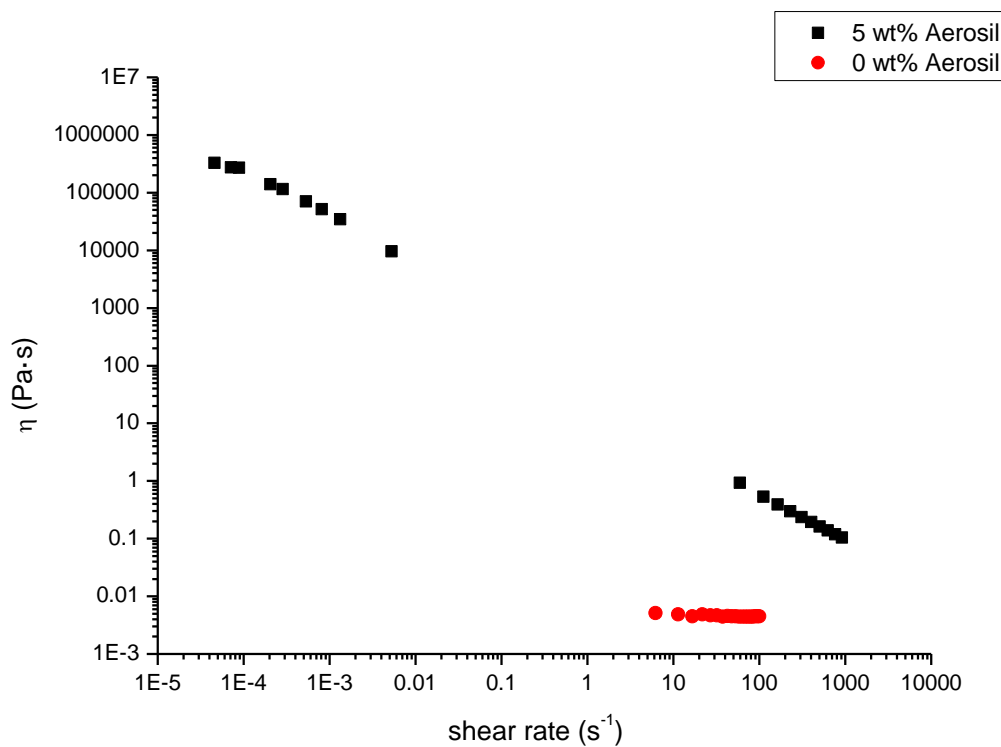


Figura 18. Curvas de flujo para emulsión microfluidizada y emulgel de aceite esencial de romero a  $20^\circ\text{C}$ .

### 5.3.2. Determinación del intervalo viscoelástico lineal: barridos de esfuerzos

La figura 19 muestra el barrido de esfuerzo realizado al emulgel. Para determinar el intervalo viscoelástico lineal se debe buscar aquel intervalo de esfuerzos de cizalla donde  $G'$  y  $G''$  se mantienen constantes. Se define esfuerzo crítico como aquel a partir del cual las funciones viscoelásticas dependen de este esfuerzo, lleva asociado una deformación crítica. En nuestro caso se observa que para el esfuerzo aplicado no hay variación en los valores de  $G'$  y  $G''$ , por lo que no es necesario obtenerlo. Ya que en nuestro caso los barridos de frecuencia se harán con esfuerzos de un valor de 2 MPa.

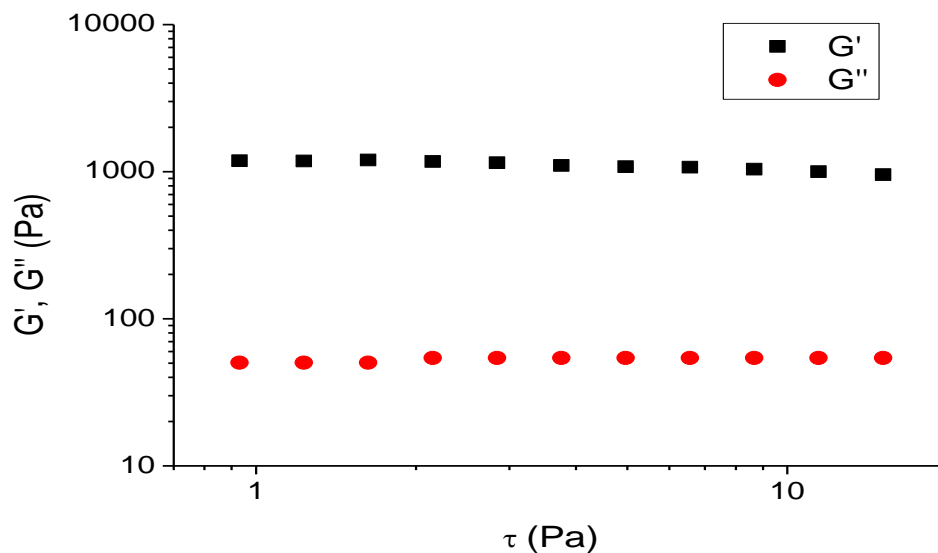


Figura 19. Barridos de esfuerzo.

### 5.4. Influencia de la cizalla en emulgeles

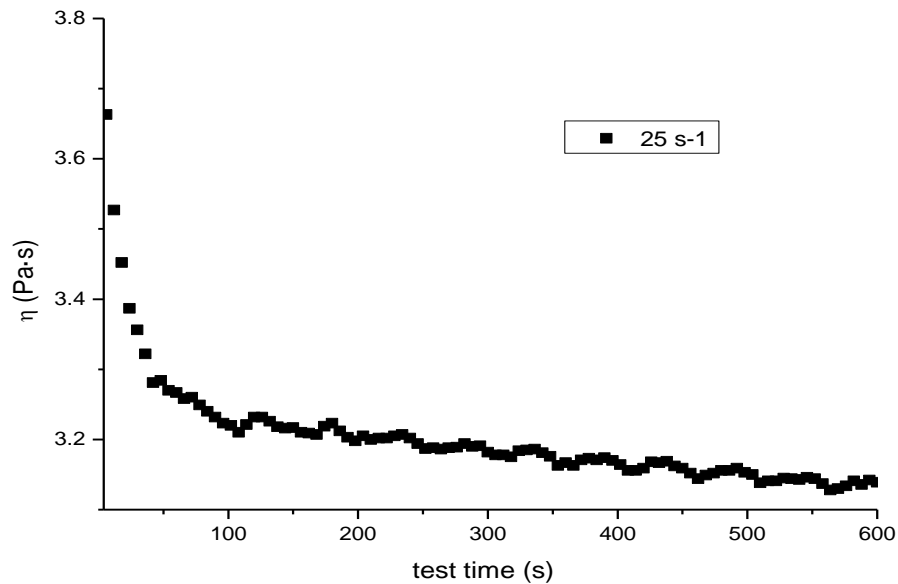
En las figuras 20, 21, 22, 23 y 24 se muestran las pruebas de cizallas para emulgeles que contienen 5% en peso de Aerosil 200 a 25, 50, 100, 250 y 500  $s^{-1}$  respectivamente.

Se ha observado un comportamiento similar para los emulgeles a los que se le ha aplicado una velocidad de cizalla de 25 y 50  $s^{-1}$  (figuras 20 y 21). En ambos casos, se aprecia una pequeña caída del valor de viscosidad con el tiempo de cizalla como resultado de un claro comportamiento tixotrópico. Esto ocurre como consecuencia de

una destrucción de la microestructura del emulgel bajo cizalla. Este hecho ya se ha reportado en emulgeles por Ajazuddin (Alexander et al.,2013).

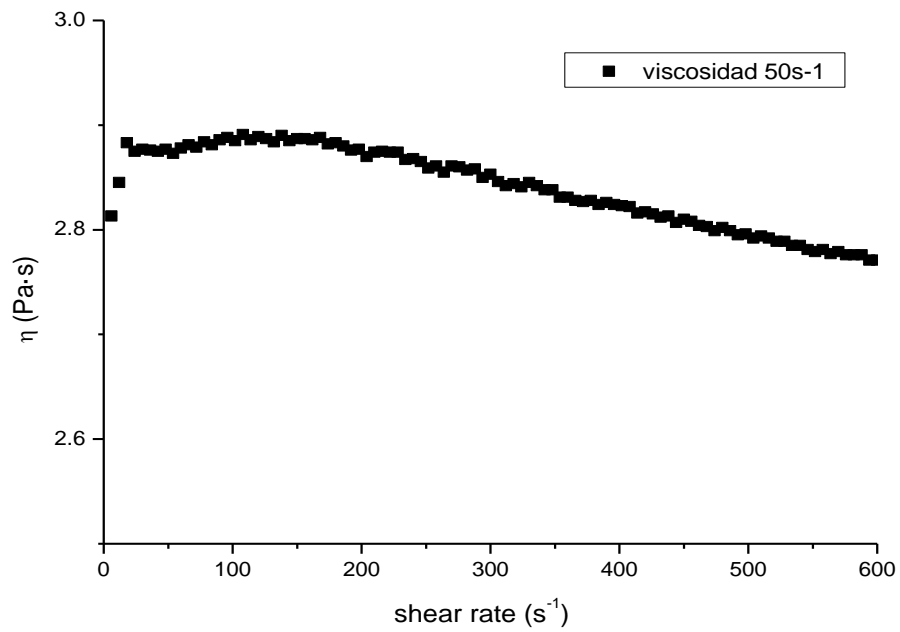
Las figuras 22, 23 y 24 inicialmente muestran un incremento de la viscosidad hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual la viscosidad comienza a decrecer. Este resultado es combinación de un comportamiento antitixotrópico y un comportamiento tixotrópico debido a la creación y destrucción parcial de estructura, respectivamente.

Se ha detectado que el máximo de viscosidad asociado a un alto grado estructural cambia hacia valores de tiempo de cizalla más pequeños. Este hecho sugiere que es un proceso controlado por la tensión, siendo el valor alcanzado de tensión de 27500 aproximadamente, desde el cual comienza el proceso de ruptura.

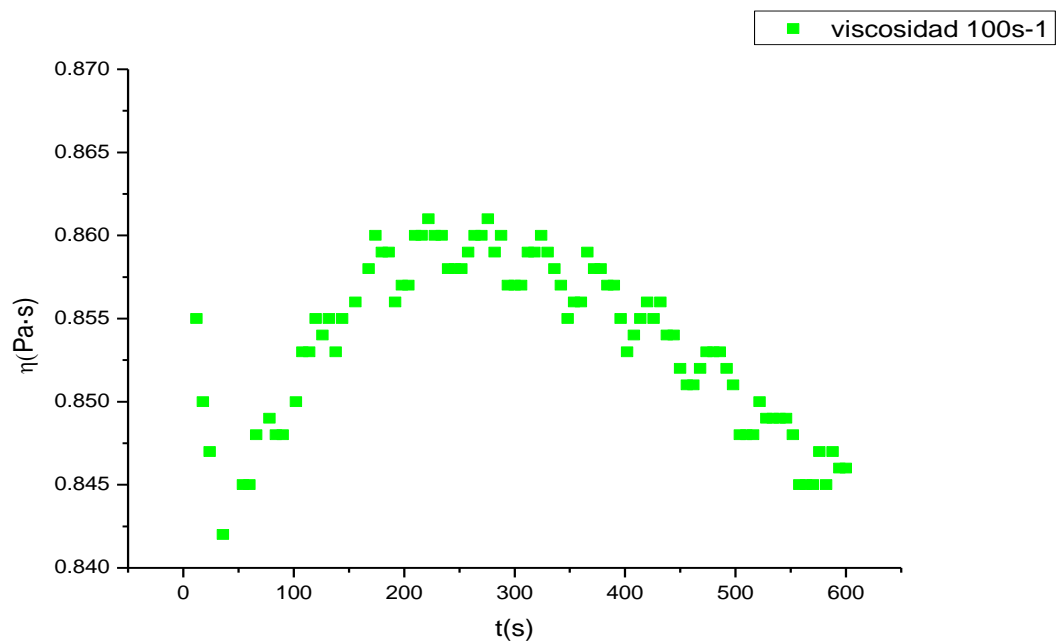


**Figura 20. Ensayo de fluencia de emulsión de aceite esencial de romero a una velocidad de cizalla de  $25 \text{ s}^{-1}$ .**





**Figura 21. Ensayo de fluencia de emulsión de aceite esencial de romero a una velocidad de cizalla de  $50s^{-1}$ .**



**Figura 22. Ensayo de fluencia de emulsión de aceite esencial de romero a una velocidad de cizalla de  $100s^{-1}$ .**

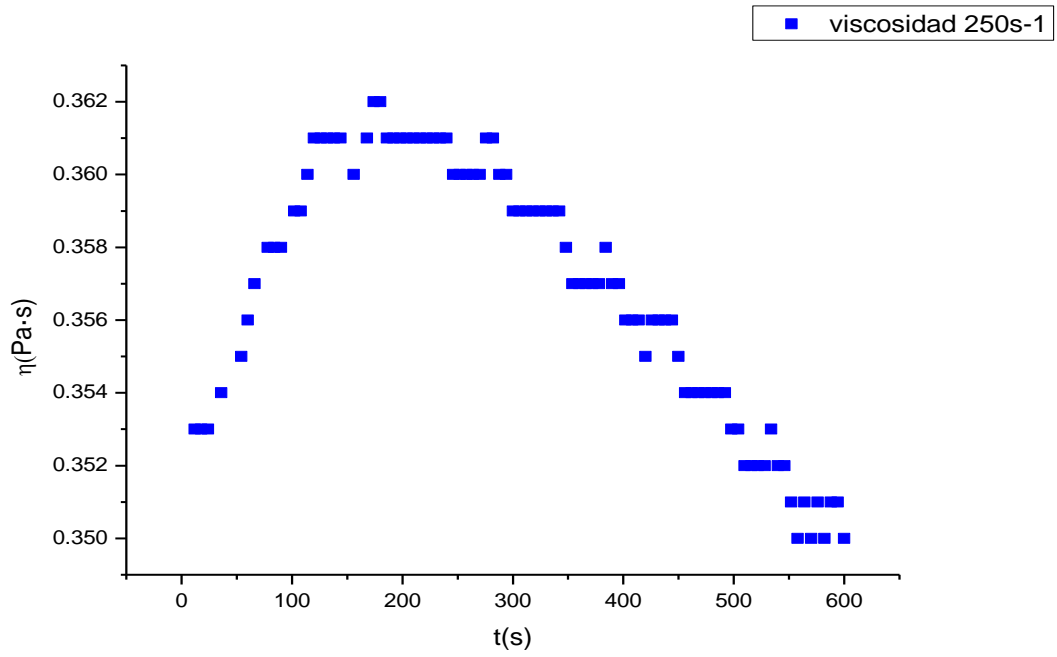


Figura 23. Ensayo de fluencia de emulsión de aceite esencial de romero a una velocidad de cizalla de  $250s^{-1}$ .

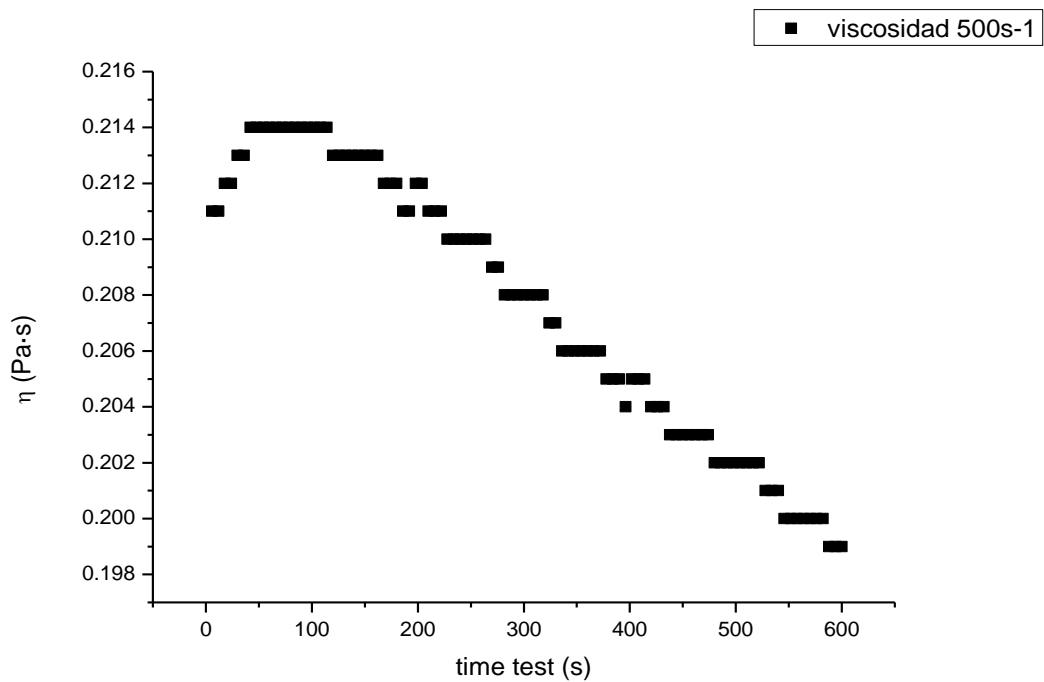
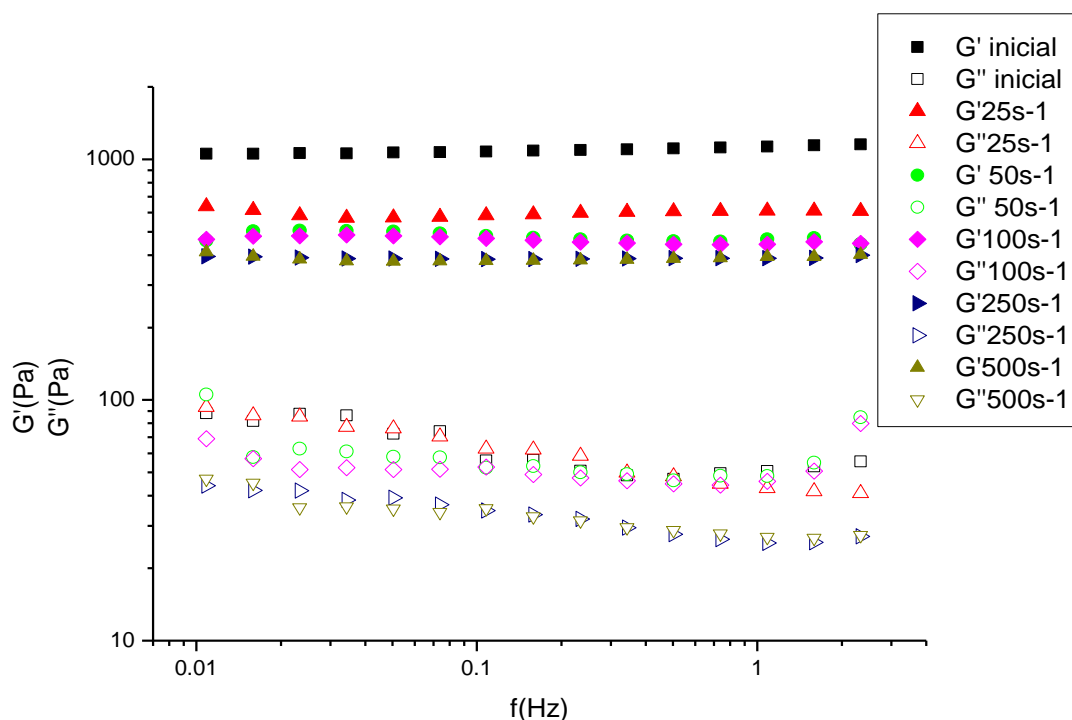


Figura 24. Ensayo de fluencia de emulsión de aceite esencial de romero a una velocidad de cizalla de  $500s^{-1}$ .



**Figura 25. Barrido de frecuencia de los emulgeles sin tratamiento de post-cizallamiento y emulgeles con tratamiento de post-cizalla en un rango entre 25-500s<sup>-1</sup> a 20°C.**

La figura 25 muestra el espectro mecánico para emulgeles sin aplicarles cizalla y para emulgeles a los que se le ha aplicado una velocidad de cizalla de 25, 50, 100, 250 y 500 s<sup>-1</sup>. Es destacable que todos los sistemas muestran un comportamiento de gel débil que consiste en que el valor del módulo G' es mayor que el de G'' en el rango correspondiente a la zona plateau, con un mínimo en G''. Además. Es evidente un decrecimiento de las funciones viscoelásticas (G' y G'') debido a la velocidad de cizalla aplicada. Hay que destacar que los valores de G' y G'' no muestran unas diferencias significativas para los emulgeles cizallados a 250 y 500 s<sup>-1</sup>, probablemente debido al límite de la posible destrucción parcial estructural.

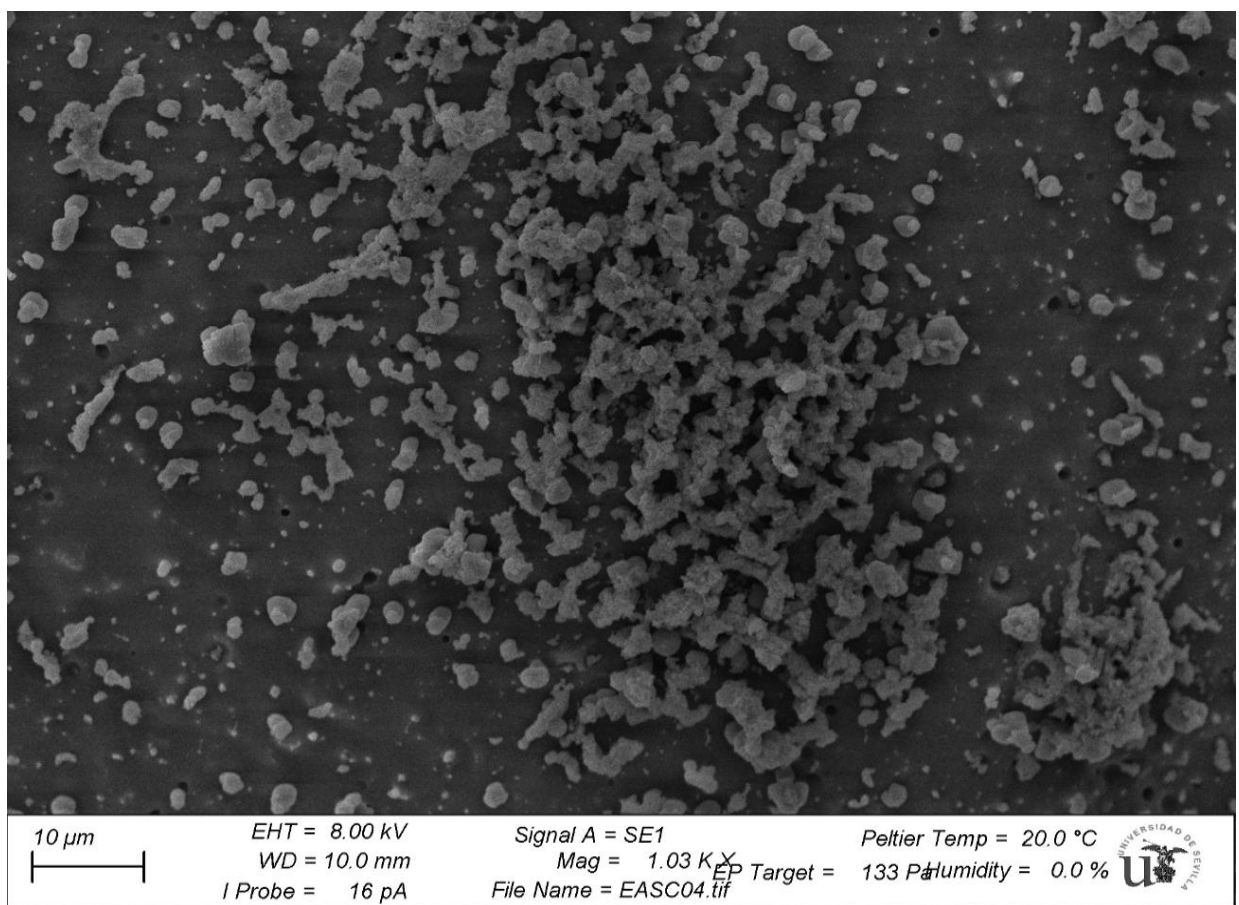
### 5.5. Microscopía electrónicaCryo-SEM

Las imágenes 4, 5 y 6 muestran las distintas microestructuras observadas mediante Cryo-SEM. La 4 es el emulgel sin ningún tratamiento de cizalla posterior. La imagen 5 es un emulgel tras un tratamiento de cizalla (100rpm, 600s) y la imagen 6 es un emulgeltras otro tratamiento de cizalla posterior (200rpm, 600s). Cabe señalar que una

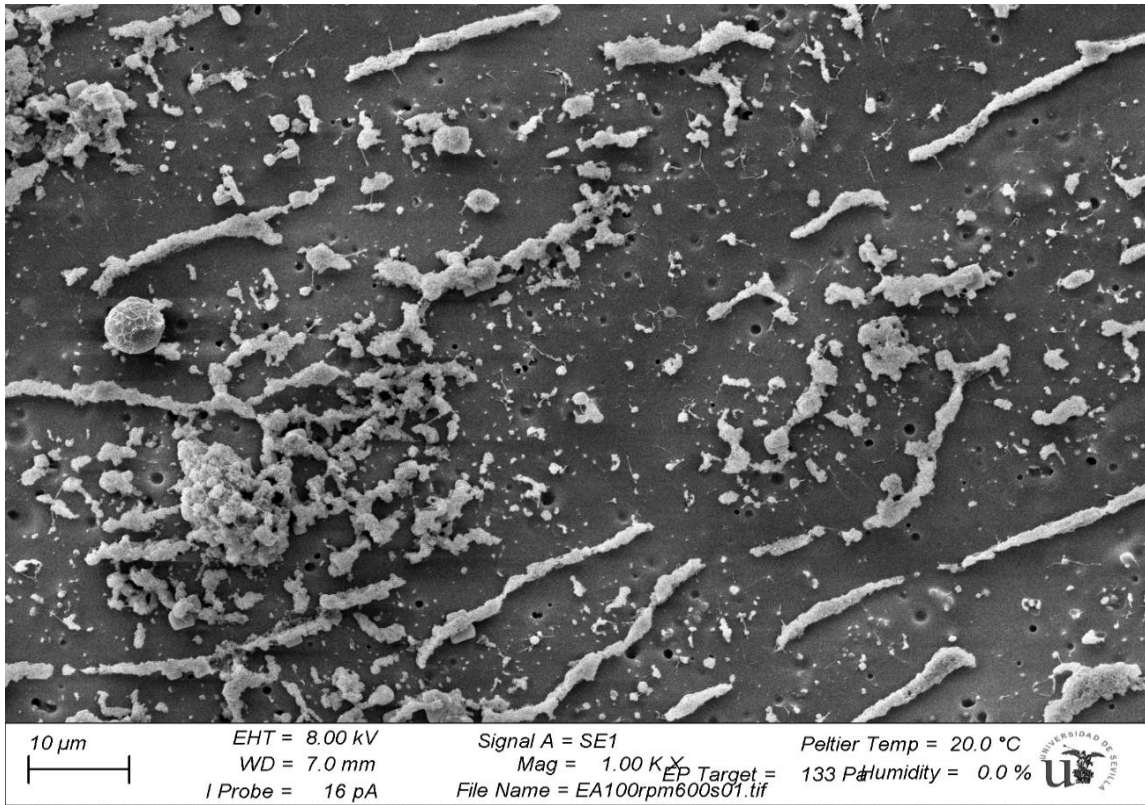
red 3D formada por Aerosil 200 está envolviendo las gotas (Imagen 7), lo cual ha sido previamente reportado por Cui et al (Cui et al.,2007).

Interesantemente, un tratamiento posterior de cizalla provocaba una orientación de las unidades que forman la microestructura 3D en la dirección del flujo, lo cual se comienza a observar en la Imagen 5 y es absolutamente obvio en la Imagen 6.

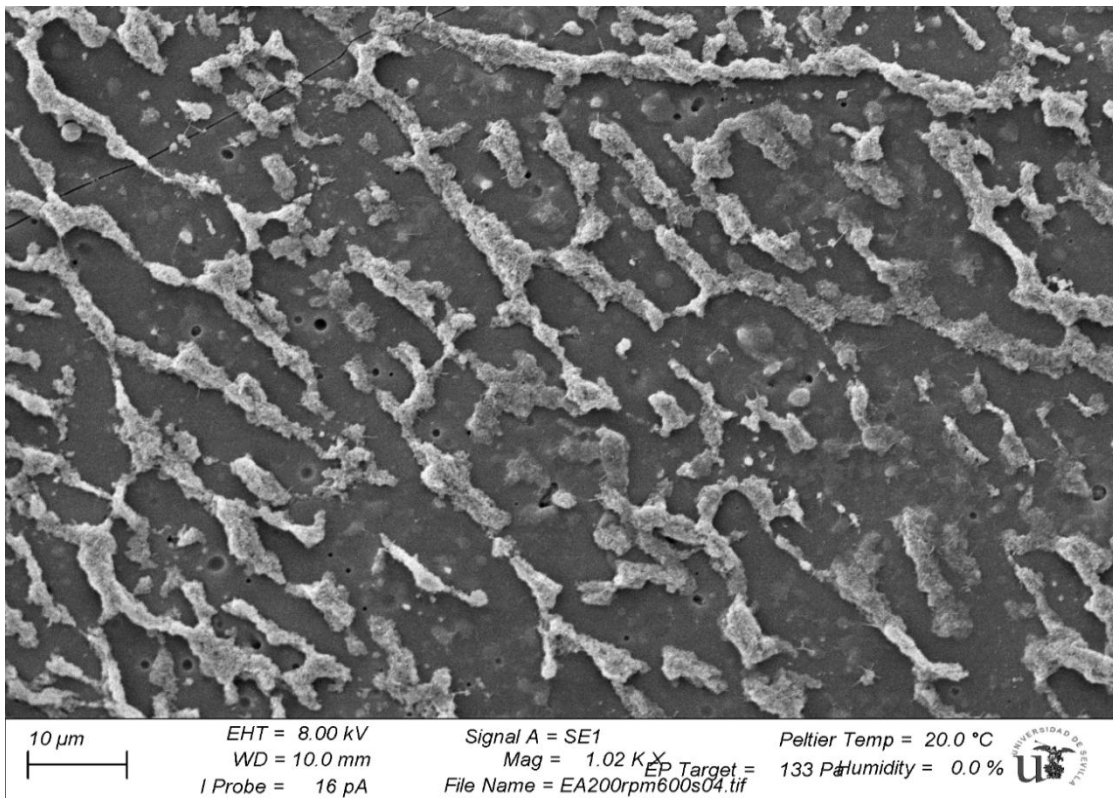
También este hecho está cercanamente asociado con el decrecimiento de las funciones viscoelásticas detectadas tras el tratamiento posterior de cizalla.



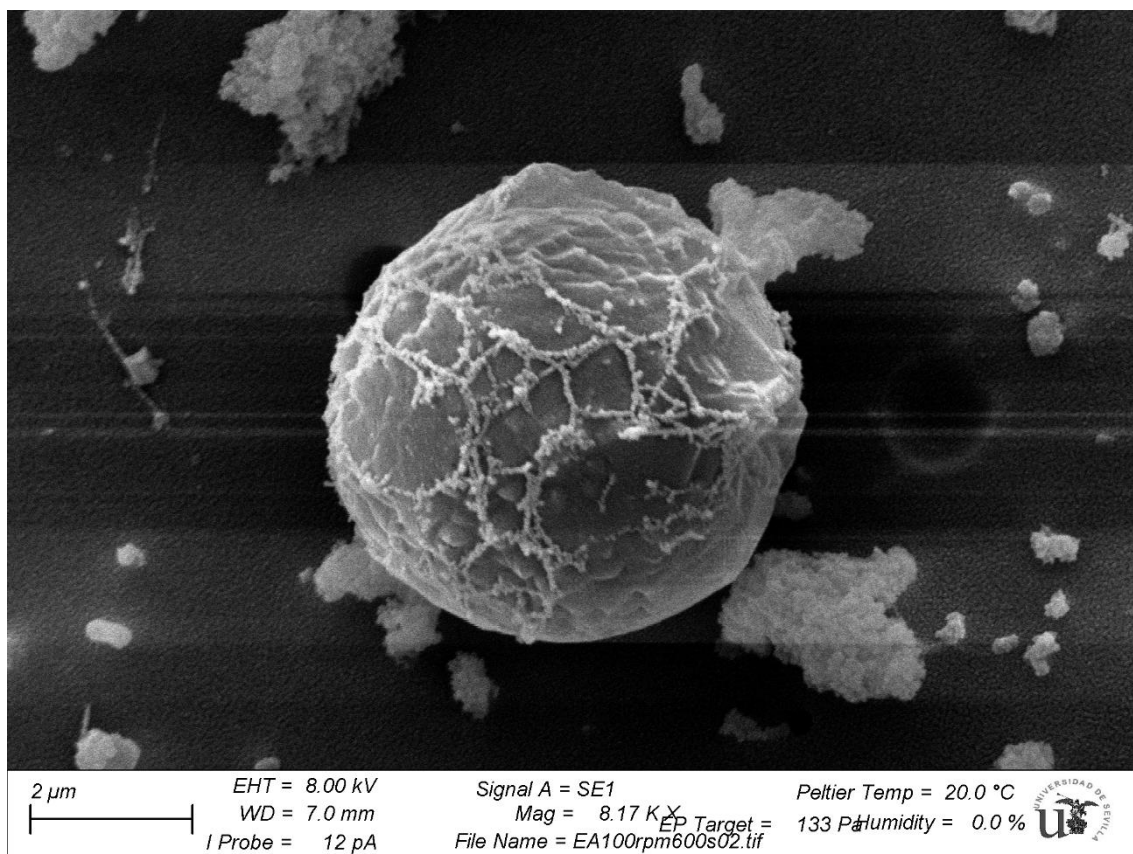
**Imagen 4. Microestructura del emulgel sin tratamiento de cizalla posterior observado mediante CryoSEM**



**Imagen 5. Microestructura del emulgel tras un tratamiento de cizalla posterior de  $250\text{s}^{-1}$  durante 600s observado mediante CryoSEM.**



**Imagen 6. Microestructura del emulgel tras un tratamiento de cizalla posterior de  $500\text{s}^{-1}$  durante 600s observado mediante CryoSEM**



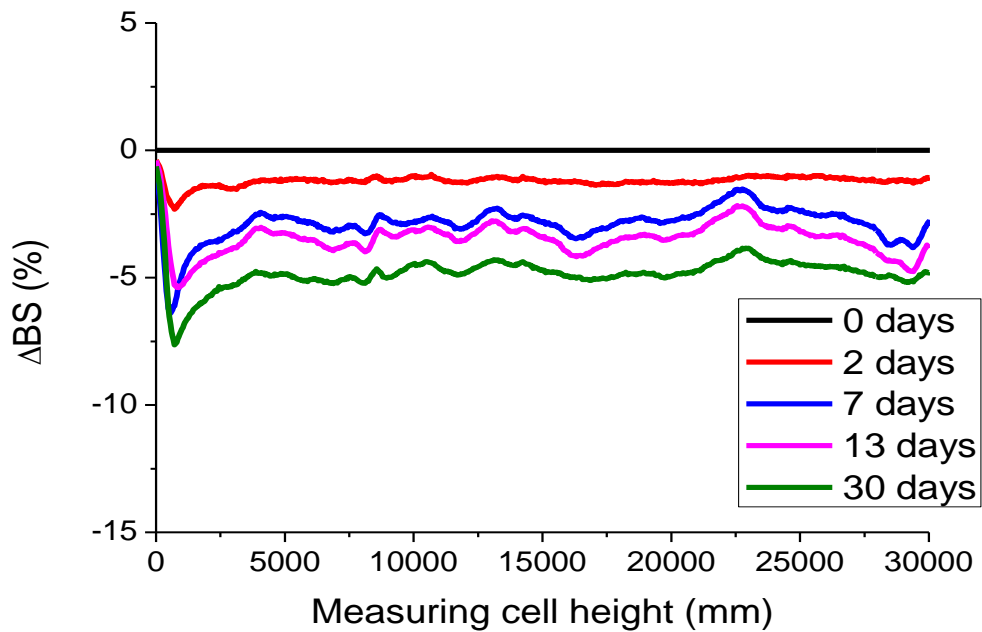
**Imagen 7. Gota de aceite esencial de romero cubierta por partículas de Aerosil 200 observado por Cryo-SEM.**

### 5.6. Estudio de la estabilidad del emulgel por dispersión de luz múltiple

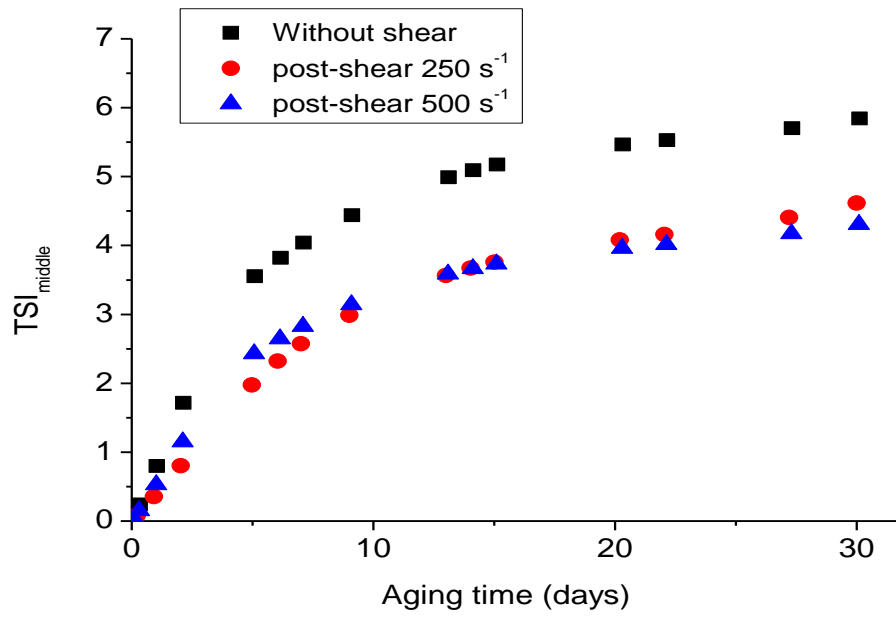
La figura 26 ilustra como manera de ejemplo, la variación de backscattering (BS) con la altura de la celda de medición en función del tiempo de envejecimiento del emulgel después de un tratamiento de cizalla posterior (100rpm, 600s). Un decrecimiento del BS con el tiempo de envejecimiento sobre la altura completa de la celda de medición se observa debido a un proceso de floculación/coalescencia.

Todas las muestras estudiadas (con o sin cizalla) muestran los mismos mecanismos de desestabilización con diferentes grados. Con el objeto de analizar la cinética de los procesos de desestabilización, se calculó el TurbiscanStabilityIndex (TSI) y se muestra como función del tiempo de envejecimiento para los emulgeles sin y con tratamientos de cizalla posterior en la figura 27.

El tratamiento posterior de cizalla provoca un decrecimiento de los valores del TSI independientemente de la cizalla aplicada ( $250 \text{ s}^{-1}$  o  $500 \text{ s}^{-1}$ ). Esto nos indica una mejora de la estabilidad física debido a la rotura de los flóculos como resultado de los efectos de cizalla.



**Figura 26. Variación del backscattering del emulgel con medidas de la altura de las celdas como función del tiempo de envejecimiento para emulsiones de aceite esencial de romero tras un tratamiento posterior de cizalla de  $250 \text{ s}^{-1}$  durante 600s.**



**Figura 27.** TSI calculado en la mitad de las células de medida frente al tiempo de envejecimiento para emulges de aceite esencial de romero sin cizalla y tras un tratamiento posterior de cizalla de  $250 \text{ s}^{-1}$  y  $500 \text{ s}^{-1}$  durante 600s



## 6) CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mediante difracción láser permiten elegir la emulsión microfluidizada adecuada como punto de partida para el estudio posterior debido a la falta de re-coalescencia y el diámetro medio nano-métrico.

Se ha demostrado que este sistema no muestra un comportamiento dependiente del tiempo y su comportamiento de flujo es leve con poco cizallamiento. Sin embargo, la cizalladura posterior provocó un aumento del tamaño de gota para la emulsión microfluidizada, como se ha podido observar por difracción láser y microscopía óptica.

La adición de Aerosil 2000 a la emulsión microfluidizada provocó un marcado comportamiento pseudoplástico como consecuencia de la aparición de un punto de fluencia.

Este sistema demostró ser sensible a un tratamiento de post-cizallamiento que implica comportamientos tixotrópicos a velocidades de cizallamiento más bajas (25 y 50 s<sup>-1</sup>), y un comportamiento antitixotrópico/tixotrópico combinado controlado por deformación a velocidades de cizallamiento más altas (100-500s<sup>-1</sup>). Además, el tratamiento posterior hizo que las propiedades viscoelásticas disminuyeran debido a la alineación de las unidades micro-estructurales que consisten en gotas incrustadas en la red 3D de Aerosil 200, como se observó mediante la técnica Cryo-SEM.

A pesar de los resultados viscoelásticos obtenidos, la técnica de Dispersión de Luz Múltiple reveló una mejora de la estabilidad física que se demuestra por los valores más bajos del índice TSI medidos. Por lo tanto, se recomienda encarecidamente un control estricto de operaciones de post-cizallamiento, como pueden ser el transporte.

## 7) BIBLIOGRAFÍA

- Calabrese, R. V., Francis, M. K., Mishra, V. P., & Phongikaroon, S. (2000). Measurement and analysis of drop size in a batch rotor-stator mixer. In *10th European conference on mixing* (pp. 149-156).
- Carrión Fité, F. J. (1992). Caracterización del tamaño de los sistemas dispersos.
- Cui, F., Wang, Y., Wang, J., Feng, L., & Ning, K. (2007). Preparation of an enteric-soluble solid-state emulsion using oily drugs. *International journal of pharmaceutics*, 338(1-2), 152-156.
- Da Silva, J. L., & Rao, M. A. (1992). Viscoelastic properties of food hydrocolloid dispersions. *Viscoelastic properties of foods*, 285-315.
- Enríquez Albán, J. A. (2017). *Elaboración de emulsiones para la conservación higroscópica de encuadernaciones en base de pergamino de libros del área histórica* (Bachelor's thesis, Quito: UCE).
- Griffin, W. C. (1949). Classification of surface-active agents by "HLB". *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1, 311-326.
- Isaacs, E. E., & Chow, R. S. (1992). Practical aspects of emulsion stability.
- Jafari, S. M., Assadpoor, E., He, Y., & Bhandari, B. (2008). Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. *Food hydrocolloids*, 22(7), 1191-1202.
- Kabalnov, A. S. (1998). Coalescence in emulsions. *Modern Aspects of Emulsion Science*, 205-260.
- Kabalnov, A. (2001). Ostwald ripening and related phenomena. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 22(1), 1-12.
- Katime, I., Quintana, J., & Villacampa, M. (2003). Micelas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Vol, 4.
- Langley, K. R. (1990). Functional aspects of particle-matrix interactions in composite foods. *Food quality and preference*, 2(2), 111-115.

Macosko, C. W. (1994). Viscous liquid. *Rheology: principles, measurements and applications*, 65-108.

Mahdi Jafari, S., He, Y., & Bhandari, B. (2006). Nano-emulsion production by sonication and microfluidization—a comparison. *International Journal of Food Properties*, 9(3), 475-485.

McClements, D. J., & Decker, E. A. (2000). Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *Journal of Food Science*, 65(8), 1270-1282.

Pellicer, J., Garcia-Morales, V., & Hernández, M. J. (2000). On the demonstration of the Young-Laplace equation in introductory physics courses. *Physics Education*, 35(2), 126.

Rao, J., & McClements, D. J. (2011). Food-grade microemulsions, nanoemulsions and emulsions: fabrication from sucrose monopalmitate & lemon oil. *Food hydrocolloids*, 25(6), 1413-1423.

Santos, J., Calero, N., Trujillo-Cayado, L. A., Garcia, M. C., & Muñoz, J. (2017). Assessing differences between Ostwald ripening and coalescence by rheology, laser diffraction and multiple light scattering. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 159, 405-411.

Tadros, T. F. (1982). *The effect of polymers on dispersion properties*. Academic Pr.

Trujillo-Cayado, L. A., Santos, J., Ramírez, P., Alfaro, M. C., & Muñoz, J. (2018). Strategy for the development and characterization of environmental friendly emulsions by microfluidization technique. *Journal of Cleaner Production*, 178, 723-730.

Windhab, E. J., Dressler, M., Feigl, K., Fischer, P., & Megias-Alguacil, D. (2005). Emulsion processing—from single-drop deformation to design of complex processes and products. *Chemical Engineering Science*, 60(8-9), 2101-2113.