

P7

REOLOGÍA APLICADA & TECNOLOGÍA DE COLOIDES. APLICACIONES EN INGENIERÍA DE PRODUCTOS

Muñoz, J. (jmunoz@us.es); Alfaro, M.C. (alfaro@us.es), Ramírez, P. (pramirez@us.es); Calero, N. (nuriacalero@us.es); García, M.C. (mcgarcia@us.es); Trujillo-Cayado, L.A. (ltrujiillo@us.es); Carmona, J.A. (joseacarmona@us.es); Santos, J. (jsantosgarcia@us.es)
TEP943: Reología Aplicada. Tecnología de Coloides.

RESUMEN

La estrategia actual de investigación del grupo de Reología Aplicada y Tecnología de Coloides de la Universidad de Sevilla se centra en tres objetivos. Los proyectos de investigación en Ingeniería Química desarrollados en Europa durante la primera parte del siglo XXI deben tener como objetivo a) actualizar la información acerca del estado del conocimiento en las temáticas de investigación básica e ir más allá de las fronteras de los conocimientos actuales (Investigación Básica), asumiendo riesgos de viabilidad en caso necesario, b) fomentar la investigación y los proyectos en colaboración con empresas así como la transferencia del conocimiento (Investigación Aplicada) y c) mejorar los programas de formación de alumnos de grado, posgrado y doctorandos así como de los profesionales del sector. Este grupo de investigación está especialmente involucrado e interesado en la ingeniería del producto. Actualmente en diferentes tipos de dispersiones, como emulsiones, suspensiones, suspoemulsiones, biopolímeros y disoluciones de tensioactivos y cristales líquidos. Las técnicas experimentales utilizadas aportan información muy útil en las escalas micro y nanométricas. Finalmente, subrayar que uno de los objetivos de la ingeniería del producto consiste en prever las propiedades funcionales y en servicio de un producto en función de la evolución de su nano, microestructura.

Palabras clave: *Reología, Coloides, Emulsiones, Ingeniería del Producto, Procesado.*

ABSTRACT

The research strategy of the Applied Rheology and Technology of Colloids Group of the University of Sevilla focuses on three main targets. We put forward that the chemical engineering research projects to be undertaken in the first part of the 21st century in Europe must point to a) get a deeper insight into the state-of-the art of fundamental research subjects and going far beyond the frontiers of present knowledge (Fundamental research), b) promote collaborative research projects with companies as well as transfer of technology (Applied research) and c) enhance training programmes for Degree, Master and Ph.D. students and professionals. This research group is mainly concerned with the product engineering of different types of dispersions, involving emulsions, suspensions, suspoemulsions, biopolymer and

surfactant solutions and liquid crystals. The experimental techniques used can provide useful information in the nano and micro scales. Understanding that the performance and handling properties of a real complex product depends on the evolution of its nano, micro or macrostructure is vital for the so-called product engineering.

Keywords: *Rheology, Colloids, Emulsions, Processing, Product Engineering*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La reología es la ciencia del flujo y la deformación de la materia (materiales líquidos, líquido-cristalinos, semi-sólidos y sólidos no ideales) bajo el efecto de una fuerza aplicada. Un sólido ideal se comporta como un muelle elástico de acuerdo a la ley de Hooke. Por el contrario, un líquido ideal cumple la ley de Newton para el flujo laminar en cizalla de fluidos. Hay numerosos materiales que muestran simultáneamente propiedades elásticas y viscosas, o lo que es lo mismo, que exhiben propiedades viscoelásticas. Es necesario conocer y comprender las propiedades reológicas para el desarrollo y manipulación de una gran cantidad de productos que se clasifican como sistemas coloidales. Los coloides son dispersiones basadas en unidades estructurales cuyas dimensiones van desde nanómetros hasta micrómetros. Estas propiedades reológicas y coloidales de muchos productos están influenciadas y definidas por el efecto conjunto y cooperativo de la formulación, las condiciones de procesado, ambientales y tiempo de envejecimiento. Así, todos estos factores influyen en su nano/micro-estructura y por tanto en su consistencia, propiedades de flujo y en la estabilidad física.

Todos estos aspectos forman parte de los objetivos de investigación del grupo “Reología Aplicada. Tecnología de Coloides” de la Universidad de Sevilla. Los proyectos de investigación más recientes de este grupo han sido subvencionados por la Secretaría de Estado de Investigación Desarrollo e Innovación (Ministerio de Economía y Competitividad, Gobierno de España), programa europeo FEDER y por la Junta de Andalucía. Estos proyectos tienen como objetivos principales el desarrollo y estudio de geles, emulsiones alimentarias formuladas con biopolímeros y emulsiones aceite-en-agua y emulsiones múltiples concentradas formuladas con disolventes verdes, aceites esenciales, tensioactivos ecológicos, polisacáridos y arcillas naturales, como estabilizantes.

El Grupo apuesta por la formación de investigadores en Centros de referencia. Así, algunos investigadores del grupo de investigación han obtenido financiación para formarse en centros de investigación con prestigio internacional, como la Universidad de Harvard, Universidad de Lisboa, Instituto Max-Planck de Postdam, Universidad de Birmingham, Universidad de Loughborough, Universidad de Huelva o Instituto de Química Avanzada de Cataluña (IQAC, CSIC). Además, se han llevado a cabo numerosos proyectos aplicados y programas de formación en colaboración con empresas privadas como Abengoa Research, CEPSA-QUÍMICA, Persán, Reckitt-Benckiser o Instrumentos Físicos Ibérica (iFi). Los objetivos de estas investigaciones fueron la reología de biomasa, estudio de la microestructura y de la reología de

dispersiones acuosas de nuevos tensioactivos para mejorar la recuperación de petróleos, la microestructura, estabilidad física y propiedades reológicas de detergentes tipo gel, suavizantes y detergentes líquidos así como el estudio de las propiedades viscoelásticas de fluidos de calibración. En términos generales, gran parte de los estudios llevados a cabo por este grupo de investigación se benefician de la ventaja que supone la aplicación de una metodología basada en la combinación de técnicas experimentales. Se usan diversas técnicas reológicas (curvas de flujo en estado estacionario, ensayos transitorios, de fluencia, viscoelásticos oscilatorios, estudios reo-cinéticos) y reo-ópticas (análisis microestructural bajo flujo en cizalla controlado), propiedades interfaciales (para evaluar las propiedades superficiales y emulsionantes de los tensioactivos), difracción láser (para determinar distribuciones de tamaños de partícula y diámetros medios de partícula y gota), multiple light scattering (técnica no intrusiva, extremadamente sensible para el estudio de la estabilidad física de dispersiones complejas en función del tiempo, lo que permite obtener y modelizar la cinética de desestabilización), microscopía (luz transmitida, luz polarizada, contraste de fase, laser confocal, cryo-SEM), DSC, medidas del potencial-Z, conductividad electrolítica, etc. Los equipos de procesado se basan en técnicas de mezclado a alta cizalla, homogenización por sistemas rotor-estátor, homogenización por válvula a presión, homogenización por microcanales (tecnología Microfluidizer) y homogenización mediante molino coloidal a escala de planta piloto. Para el control de la temperatura tanto en el procesado como en el almacenamiento de muestras se usan baños (circuladores) y estufas/hornos de temperatura controlada.

Desde un punto de vista científico, muchos de los productos o sistemas estudiados comparten una estructura similar: disoluciones micelares o de vesículas, tensioactivos en forma de cristales líquidos, dispersiones de polímeros, geles fluidos y geles débiles, suspensiones, emulsiones de tamaño medio de gotas submicrónico y suspoemulsiones. Esto hace que sea más sencillo sacar conclusiones basadas en las aproximaciones proporcionadas por la tecnología de coloides y el desarrollo de productos en el marco de la llamada ingeniería del producto. En concreto, los principios físico-químicos y de la ingeniería se utilizan para la formulación y el procesado de productos, objetivos que son claramente interdependientes. El uso de una formulación y un tipo y condiciones de procesado dan lugar a una determinada microestructura. Dicha microestructura es responsable de propiedades funcionales como la consistencia, estabilidad física, viscoelasticidad o aspecto visual de un producto. Además, se debe considerar que las propiedades funcionales y en servicio de estos sistemas están relacionadas con un cambio en la microestructura como consecuencia de cambios “ambientales”, como la temperatura, humedad, pH, fuerza iónica o efectos derivados del transporte (ej: flujo en cizalla). En otros casos, el tiempo de envejecimiento del producto provoca cambios en la microestructura debido a diferentes fenómenos (cristalización, floculación de gotas, coalescencia, cremado, sedimentación, agregación de partículas, degradación microbiana, fotorreacción, procesos de oxidación, etc.). Los proyectos y estudios llevados a cabo por este grupo de investigación están destinados al estudio de todos estos aspectos y problemas.

El objetivo de este trabajo es mostrar algunos de los resultados de este grupo de investigación en distintos campos de estudio, de manera que se ponga de manifiesto la importancia del estudio de la microestructura y propiedades reológicas y coloidales para el desarrollo de nuevos productos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un ejemplo de la estrategia mencionada anteriormente se encuentra en la formulación, preparación y caracterización de emulsiones con diámetros submicrónicos. Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable de dos fases líquidas inmiscibles, en la que una de ellas (fase dispersa) está dispersa en la otra (fase continua) en forma de pequeñas gotas. Las emulsiones se pueden clasificar en dos grupos: emulsiones simples y emulsiones múltiples. Las emulsiones simples son de dos tipos:

- Aceite-en-agua (O/W), que consisten en pequeñas gotas de aceite dispersas en una fase acuosa (figura 1). Ejemplos de este tipo de sistemas son la mayonesa, la leche, numerosas cremas cosméticas o productos agroquímicos, como algunos pesticidas o fungicidas.
- Agua-en-aceite (W/O), las gotas de agua están dispersas en una fase oleosa. Un ejemplo de esta clase de emulsiones es la margarina o emulsiones de algunos crudos de petróleo.

Las emulsiones múltiples constituyen sistemas más complejos, como las emulsiones aceite-en-agua-en-aceite (O/W/O) o las agua-en-aceite-en-agua (W/O/W), también denominadas emulsiones dobles. Por ejemplo, las emulsiones W/O/W se componen de gotas acuosas dispersadas dentro de gotas oleosas, que a su vez están dispersas en una fase acuosa externa. Una emulsión se compone fundamentalmente de una fase oleosa, una fase acuosa, un agente emulsionante y en ocasiones al menos un estabilizante.

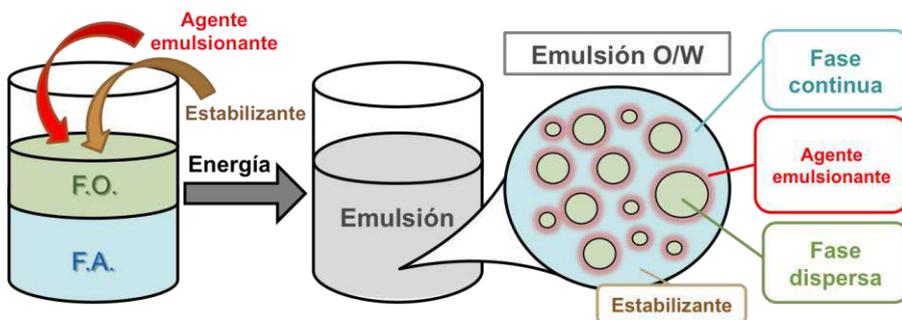


Figura 1: Esquema de los componentes de una emulsión aceite-en-agua (O/W)

La experiencia del grupo en este campo de estudio permite concluir que la ingeniería del producto de estas dispersiones requiere la contribución combinada de diversas

técnicas y herramientas para su caracterización. Así, la estadística (incluido el diseño de experimentos y el análisis por la metodología de las superficies de respuesta), la medida de propiedades superficiales e interfaciales, la difracción láser, la monitorización de la estabilidad física mediante multiple light scattering, la microscopía y la reología, proporcionan mucha información no sólo sobre su microestructura o propiedades en servicio sino de su estabilidad física. Respecto a las técnicas de homogeneización (o emulsificación) hay que distinguir entre las de baja energía y las basadas en procesos mecánicos. Estos últimos son los generalmente utilizados en la industria. Los métodos de baja energía son capaces de formar nanoemulsiones y requieren un conocimiento detallado del diagrama de fases del sistema a emulsionar. Necesita la formación idealmente de amplias regiones líquido-cristalinas que se extiendan lo más posible a regiones de alto porcentaje en agua (Solé et al, 2006). Los factores que afectan a la rotura de gotas en métodos basados en procesos mecánicos, son las propiedades interfaciales, las fuerzas de rotura (fuerzas de fricción y fuerzas inerciales) y las condiciones de flujo, que pueden ser laminares, turbulentas o cavitacionales (estas últimas son las dominantes en emulsificación por ultrasonido) (Rayner, 2015). El diámetro de gota máximo en flujo laminar es directamente proporcional a la tensión interfacial e inversamente proporcional a la velocidad de cizalla y a la viscosidad de la fase continua, mientras que en régimen turbulento, el operativo en la emulsificación con tecnología Microfluidizer, el diámetro medio de Sauter se demuestra que es inversamente proporcional a la velocidad local de disipación de energía (Tadros, 2013). Los homogenizadores rotor-estator generan flujos en cizalla, pero también elongacionales como consecuencia de contracciones y expansiones súbitas del flujo de fluidos. Sus intervalos de velocidad de cizalla varían entre 20.000 y 500.000 (1/s), valores significativamente inferiores a los conseguidos en las cámaras de interacción con tecnología de microcanales Microfluidizer ($> 5 \cdot 10^6$ 1/s), independientemente de que se usen microcanales en Z o en Y (Atiemo-Obeng & Calabrese, 2004). En la figura 2 se muestra un esquema de un sistema Microfluidizer. Se observa que es necesario introducir la muestra como una pre-emulsión preparada por otro método de emulsificación (normalmente un sistema rotor-estator) y que en el ejemplo la cámara de interacción es en Y.

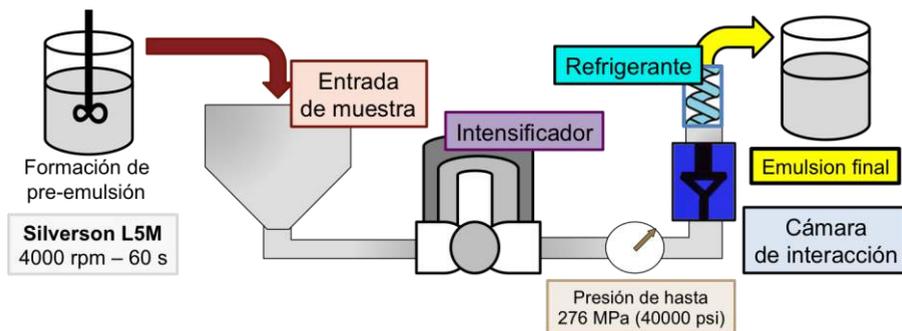


Figura 2: Esquema de un homogenizador Microfluidizer M110P con cámara en Y

Entre los últimos proyectos realizados por este grupo se encuentra un proyecto financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2011-27371) cuyo objetivo era la formulación de emulsiones aceite-en-agua con disolventes verdes (por ejemplo N,N-dimetildecanamida, d-limoneno, alfa-pineno, 2-etilhexil lactato) y tensioactivos ecológicos, entre ellos algunos derivados del aceite de coco (Levenol C-201, Levenol F-200 y Levenol H&B) y otros poliméricos (copolímeros tipo Pluronic, Atlas G-5000, Atlox 4912). Dentro de la metodología seguida para la consecución del objetivo se llevaron a cabo numerosos estudios preliminares como la caracterización de los tensioactivos derivados del aceite de coco en las interfases aire/agua y alfa-pineno/agua (Trujillo Cayado et al, 2014a; Trujillo-Cayado et al, 2014b) y el estudio de las propiedades interfaciales y de la reología interfacial del copolímero Pluronic PE9400 en las interfases aire/agua y d-limoneno/agua (Pérez-Mosqueda et al, 2013a). Se puso de manifiesto que todos estos copolímeros anfifílicos tienen usos potenciales como agentes emulsionantes con estos disolventes, dadas sus buenas propiedades superficiales e interfaciales. Además se han caracterizado las propiedades interfaciales y reológicas de numerosos estabilizantes físicos biopoliméricos (Pérez-Mosqueda et al, 2013b; García et al, 2014a, Rincón et al, 2014), haciendo uso incluso de técnicas reológicas emergentes, como LAOS (Carmona et al. 2014; Carmona et al, 2015). En investigaciones posteriores se ha estudiado la incorporación de estos estabilizantes biopoliméricos a la formulación de emulsiones verdes (García et al, 2014b; Santos et al, 2015). En todos los casos, el uso de estos estabilizantes poliméricos mejoraba la estabilidad física de las emulsiones, principalmente frente al mecanismo de desestabilización por cremado, proporcionando además diferentes comportamientos reológicos. Paralelamente se han llevado a cabo estudios de distintas variables de formulación y procesado en la formulación de emulsiones aceite-en-agua concentradas con N,N-dimetildecanamida y mezclas de N,N-dimetildecanamida/d-limoneno (Santos et al, 2014). Destaca el uso de mezclas de disolventes verdes como fase dispersa, obteniéndose tamaños submicrónicos y altas estabilidades físicas, especialmente en el caso de aquellas emulsiones preparadas mediante microfluídica a altas presiones y con una única pasada. También se han llevado a cabo estudios con d-limoneno (Pérez-Mosqueda et al, 2014) y con 2-etilhexil lactato, habiéndose formulado con este último emulsiones múltiples (García et al, 2014b). Estas emulsiones podrían ser utilizadas como matrices para la incorporación de ingredientes activos y por tanto tener aplicación en el sector agroquímico. Este grupo también ha realizado estudios de la microestructura y reología de otros tipos de dispersiones para uso agroquímico en presencia de un principio activo como son las suspoemulsiones (Trujillo-Cayado et al, 2013; Santos et al, 2013).

Tal y como se ha comentado anteriormente, uno de los objetivos del grupo de investigación es la formación de alumnos de grado y máster. Dentro de esta formación se han llevado a cabo investigaciones dentro del proyecto anterior que han dado lugar a la publicación de los resultados de los proyectos realizados por algunos estudiantes. Entre ellos destacan el uso de disolventes ecológicos como fase dispersa de la N,N-dimetildecanamida y la N,N-dimetildodecanamida (Martín et al, 2015; Trujillo-Cayado et al, 2016).

Uno de los proyectos más recientes emprendidos por este grupo trata del estudio de la eficacia de diversos procesos de emulsificación, usando aceites esenciales como fases dispersas. Los aceites esenciales son sustancias hidrófobas que presentan propiedades antibacterianas, antifúngicas, antivirales y antioxidantes, pero su insolubilidad en agua dificulta mucha de sus aplicaciones (Chang et al, 2015; Tien Do et al, 2015). Encuentran aplicaciones como conservantes, saborizantes y aromas en alimentos, en farmacia, cosmética y medicina (Din et al, 2014). No obstante, presentan el inconveniente para ciertas aplicaciones de su volatilidad, lo que obliga a buscar fórmulas, como emulsiones, para reducir su evaporación (Rodríguez-Rojo et al, 2012). Un estudio reciente ha utilizado la estrategia del diseño de experimentos para determinar la concentración de un tensioactivo copolimérico EO-BO y el tiempo de procesado óptimo para conseguir un mínimo en las funciones objetivo del diámetro medio de gota y estabilidad máxima de las emulsiones con aceite esencial de hinojo (Santos et al, 2016). Por otro lado, se han logrado preparar emulsiones relativamente concentradas (30 % m) de aceite esencial de tomillo, con diámetro medio de Sauter de tan solo 350 nm, usando la tecnología rotor/estator combinada con emulsificación por microcanales (Trujillo-Cayado et al, 2016).

CONCLUSIONES

La formulación de emulsiones se beneficia de una buena selección de emulsionantes, en función de sus propiedades interfaciales y una apropiada selección de estabilizantes orgánicos (ej: polisacáridos) o inorgánicos (ej: arcillas).

La metodología basada en el uso combinado de homogenizadores rotor/estator y homogenizadores a presión por multicanales, permite preparar emulsiones con tamaños medios de gota de Sauter y volumétricos submicrónicos.

La caracterización de dichas emulsiones se beneficia del uso combinado de a) la difracción láser, para determinar la distribución de tamaños de gotas, b) “multiple light scattering”, para determinar de forma no intrusiva la cinética de procesos de desestabilización, c) de técnicas de microscopía, para determinar la microestructura de las emulsiones y d) de técnicas reológicas, para evaluar sus propiedades de flujo en cizalla.

Se han podido preparar emulsiones múltiples y emulsiones nanométricas O/W usando ésteres polietoxilados de glicerina, tensioactivos derivados de amidas, tensioactivos tipo alquilpolipentósido y copolímeros de bloque, como emulsionantes. Es de resaltar que se ha demostrado la capacidad de emulsionar una serie de disolventes verdes y aceites esenciales de origen vegetal.

AGRADECIMIENTOS

Estamos agradecidos por el apoyo y soporte financiero del proyecto CTQ2015 70700-P (MINECO/FEDER, EU).

BIBLIOGRAFÍA

- Atiemo-Obeng, V.A. & Calabrese, R.V. (2004). Rotor Stator Mixing Devices en Handbook of Industrial Mixing 2nd ed. New York. J. Wiley.
- Carmona, J.A., Ramírez, P., Calero, N., Muñoz, J. (2014). Large amplitude oscillatory shear of xanthan gum solutions. Effect of sodium chloride (NaCl) concentration. *Journal of Food Engineering*, 126, 165-172.
- Carmona, J.A., Lucas, A., Ramírez, P., Calero, N., Muñoz, J. (2015). Non-linear and linear viscoelastic properties of a novel type of xanthan gum with industrial applications. *Rheologica Acta*, 54, (11-12), 993-1001.
- Chang, Y. McLandsborough, L. McClement D. J. (2015). Fabrication, stability and efficacy of dual-component antimicrobial nanoemulsions: Essential oil (thyme oil) and cationic surfactant (lauric arginate). *Food Chemistry* 172, 298–304.
- Din, M.U., Sarfrad, R.A., Shahid, T. Biological Activity-based Assessment of Essential Oil Emulsions. *Journal of Food Processing and Preservation*, 1- 5 (2014).
- García, M.C., Alfaro, M.C., Calero, N., Muñoz, J. (2014a). Influence of polysaccharides on the rheology and stabilization of α -pinene emulsions. *Carbohydrate Polymers*, 105, 177-183.
- García, M.C., Muñoz, J., Alfaro, M.C., Franco, J.M. (2014b). Physical characterization of multiple emulsions formulated with a green solvent and different HLB block copolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 458, 40-47.
- Martín, M.J., Trujillo Cayado, L.A., García, M.C., Alfaro, M.C., Muñoz, J. (2015). Rheological characterization of green emulsions developed with several emulsification methods. Challenges in rheology and development. Vol. 1, pp. 163-166.
- Pérez-Mosqueda, L.M., Maldonado-Valderrama, J., Ramírez, P., Cabrerizo-Vílchez, M.A., Muñoz, J. (2013a). Interfacial characterization of Pluronic PE9400 at biocompatible (air-water and limonene-water) interfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 111, 171-178.
- Pérez-Mosqueda, L.M.; Ramírez, P., Alfaro, M.C., Rincón, F., Muñoz, J. (2013b). Surface properties and bulk rheology of Sterculia apetala gum exudate dispersions. *Food Hydrocolloids*, 32, 440-446.
- Pérez-Mosqueda, L.M., Ramírez, P., Trujillo-Cayado, L.A., Santos, J., Muñoz, J. (2014). Development of ecofriendly submicron emulsions stabilized by a bio-derived gum. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 123, 797-802.

- Rayner, M. (2015) Scales & Forces en Emulsification and Engineering Aspects of Food Emulsification and Homogenization. (Boca Raton, Florida, USA) CRC Press. Taylor & Francis Group.
- Rincón, F., Muñoz, J., Ramírez, P., Galán, H., Alfaro, M.C. (2014). Physicochemical and rheological characterization of Prosopis juliflora seed gum aqueous dispersions Food Hydrocolloids, 35, 348-357.
- Rodríguez-Rojo, S., Varona, M. Núñez, M.J. (2012). Characterization of rosemary essential oil for biodegradable emulsions. Industrial Crops and Products 37, 137–140.
- Santos, J., Trujillo, L.A., Calero, N., Alfaro, M.C., Muñoz, J. (2013). Physical characterization of a commercial suspoemulsion as a reference for the development of suspoemulsiones. *Chemical Engineering & Technology*, 36, 11, 1883-1890.
- Santos, J., Trujillo-Cayado, L.A., Calero, N., Muñoz, J. (2014). Physical characterization of eco-friendly emulsions of O/W emulsions developed through a strategy based on product engineering principles. *AIChE Journal*, 60, (7), 2644-2653.
- Santos, J., Calero, N., Guerrero, A., Muñoz, J. (2015). Relationship of rheological and microstructural properties with physical stability of potato protein-based emulsions stabilized by guar gum. *Food Hydrocolloids*, 44, 109-114.
- Santos, J., Ramírez, P., Carrillo, F., LLinares, R., Muñoz, J. (2016). Formulation and optimization of emulsions based on fennel essential oil and EO/BO block copolymer surfactant. *Formula VIII*, Barcelona.
- Solé, I., Maestro, A., González, C, Solans,C., Gutiérrez, J.M. (2006). Optimization of nanoemulsion preparation by low-energy methods in an ionic surfactant system. *Langmuir*, 22, 8326-8332.
- Tadros, Th. F. (2013) Emulsion formation and stability. Weinheim, República Federal Alemana. Wiley-VCH.
- Tien Do, T. K., Hadji-Minaglou F., Antoniotti S., Fernandez X. Authenticity of essential oils. *Trends in Analytical Chemistry* 66, 146–157. (2015).
- Trujillo, L.A., Santos, J., Calero, N, Alfaro, M.C., Muñoz, J. (2013). Caracterización reológica de una suspoemulsión comercial para uso agroquímico. *Afinidad LXX*, 561, 54-59.
- Trujillo-Cayado, L.A., Ramírez, P. Pérez-Mosqueda, L.M., Alfaro, M.C., Muñoz, J. (2014a). Surface and foaming properties of polyoxyethylene glycerol ester surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 458, 195-202.
- Trujillo-Cayado, L.A., Ramírez, P.A., Alfaro, M.C., Ruiz, M., Muñoz, J. (2014b). Adsorption at the biocompatible alpha-pinene-water interface and emulsifying properties of two eco-friendly surfactants. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 122, 623-669.