

Caracterización reológica de una suspoemulsión comercial para uso agroquímico

Luis Alfonso Trujillo^a, Jenifer Santos^a, Nuria Calero^a, María Carmen Alfaro^{a*}, José Muñoz^a

^a Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad de Sevilla c/ P. García González, 1, E41012, Sevilla, Spain.

Rheological characterisation of a commercial suspoemulsion for agrochemical use
Caracterització reològica d'una suspoemulsió comercial per a ús agroquímic

Recibido: 12 de septiembre de 2012; revisado: 25 de octubre de 2012; aceptado: 29 de octubre de 2012

RESUMEN

Se estudian las propiedades reológicas de una suspoemulsión comercial para uso agroquímico. Se comparan los resultados obtenidos mediante curvas de flujo y ensayos en cizalla oscilatoria de baja amplitud para cinco temperaturas distintas en el intervalo de 5 a 25°C. Las curvas de flujo, ponen de manifiesto que la suspoemulsión se caracteriza por presentar un comportamiento pseudoplástico, menos acusado a medida que aumenta la temperatura, que se ajusta al modelo de Sisko. Barridos de esfuerzo realizados a 0,1Hz permiten determinar el reducido rango viscoelástico lineal de la suspoemulsión, que depende de la temperatura. Los espectros mecánicos, entre 3Hz y 0,01 Hz, revelan que el sistema manifiesta propiedades viscoelásticas con un comportamiento típico de gel débil. La aparición de un mínimo en el valor de G'' respecto a la frecuencia ha permitido estimar el módulo plateau, el cual descende con el aumento de temperatura según una ecuación tipo Arrhenius. Aún así, la suspoemulsión presenta un carácter elástico que favorece su estabilidad física con el tiempo de almacenamiento. Se ha demostrado además que el sistema no sigue la regla de Cox-Merz.

Palabras clave: suspoemulsión, reología, viscoelasticidad, flujo no newtoniano, pesticidas.

SUMMARY

This study deals with a rheological characterization of a commercial suspoemulsion used for agrochemical application. Steady state flow and low amplitude oscillatory shear (SAOS) behaviour at five different temperatures in the range of 5 to 25 °C are compared. Flow curves revealed that the pseudoplastic behaviour obeying the Sisko model was less pronounced as temperature was increased. Stress sweeps performed at 0.1 Hz allowed to determine the small linear viscoelastic range of the suspoemulsion, which depended on the temperature. The suspoemulsion at the different temperatures studied exhibited the typical weak-gel viscoelastic behaviour under SAOS between 3 and 0.01 Hz. The occurrence of a minimum of G'' allowed to calculate the "Plateau" modulus, which decreased with temperature according to an Arrhenius type equation. Despite of that, the suspoemulsion showed

an elastic character, which favoured its physical stability. Also, It has been demonstrated that the system did not follow the Cox-Merz superposition rule.

Keywords: suspoemulsion, rheology, viscoelasticity, non-newtonian flow, pesticide.

RESUM

S'estudien les propietats reològiques d'una suspoemulsió comercial per a ús agroquímic. Es comparen els resultats obtinguts mitjançant corbes de flux i assajos en cisalla oscil·latòria de baixa amplitud per a cinc temperatures diferents en l'interval de 5 a 25 °C. Les corbes de flux, posen de manifest que la suspoemulsió es caracteritza per presentar un comportament pseudoplàstic, menys acusat a mesura que augmenta la temperatura, que s'ajusta al model de Sisko. Els escaneigs d'esforç realitzats a 0,1Hz permeten determinar el reduït rang viscoelàstic lineal de la suspoemulsió, que depèn de la temperatura. Els espectres mecànics, entre 3Hz i 0,01 Hz, revelen que el sistema manifesta propietats viscoelàstiques amb un comportament típic de gel feble. L'aparició d'un mínim en el valor de G'' respecte a la freqüència ha permès estimar el mòdul plateau, el qual disminueix quan augmenta la temperatura segons una equació de tipus Arrhenius. Tot i això, la suspoemulsió presenta un caràcter elàstic que afavoreix la seva estabilitat física durant el temps d'emmagatzematge. S'ha demostrat a més que el sistema no segueix la regla de Cox-Merz.

Paraules clau: suspoemulsió, reologia, viscoelasticitat, flux no newtonià, pesticides.

* Autor para la correspondencia: alfaro@us.es; tel.: +34 954 557180; fax: +34 954 556447

INTRODUCCIÓN

Las suspoemulsiones son mezclas de emulsiones y suspensiones en las que dos ingredientes activos se formulan conjuntamente, estando uno de ellos en forma de suspensión acuosa y el otro en emulsión O/W [1]. Estas formulaciones tienen numerosas aplicaciones en campos muy variados destacando la industria cosmética, las pinturas y, fundamentalmente, los productos agroquímicos [2]. Dentro de los productos agroquímicos, las suspoemulsiones son especialmente importantes en los pesticidas, ya que entre otras ventajas permiten el uso de dos o más ingredientes activos simultáneamente, reducen el inventario de productos y ahorran tiempo y dinero [3,4]. Señalar que los pesticidas, usados como productos para la protección de las plantas son de gran importancia para asegurar la calidad y la producción de alimentos agrícolas [5], cuestión vital teniendo en cuenta la necesidad de alimentos para una población mundial que crece exponencialmente.

La formulación de suspoemulsiones suele implicar un desarrollo prolongado en el tiempo y llevado a cabo en ocasiones por ensayo y error, debido a la compleja naturaleza de las interacciones físicoquímicas en estas dispersiones. Se pueden producir interacciones partícula-partícula, gota-gota y partícula-gota, que dependen de los tensioactivos y polímeros utilizados en su preparación [2,3,6]. Otro problema que puede encontrarse en estas formulaciones es la denominada transferencia de fases, producida cuando las partículas sólidas presentan cierta solubilidad en las gotas de fase oleosa [3]. El desconocimiento de estas interacciones complejas en los sistemas dispersos y especialmente en las suspoemulsiones no sólo dificulta la preparación de los productos agroquímicos, sino que además provoca carencias a la hora de controlar y predecir la estabilidad física a largo plazo de esta clase de formulaciones [1]. Las dispersiones coloidales tienen tendencia a la separación de fases para dar sistemas heterogéneos que pueden provocar dificultades, como en el caso de fluidos destinados a la protección de cultivos. La reometría es uno de los métodos más importantes para estudiar las interacciones físicoquímicas en las suspoemulsiones [1,3,7,8]. El producto agroquímico debe tener una estructura reológica tal que prevenga la sedimentación en el tiempo de vida del producto, pero por otro lado debe ser lo suficientemente fluido como para poder ser dispersado en agua antes de aplicarse. La sedimentación se suele evitar con fluidos de alta viscosidad en reposo que al someterse a esfuerzos o velocidades de cizalla, bajan rápidamente la viscosidad y fluyen fácilmente. Una vez acabada la aplicación del esfuerzo, el fluido recupera su viscosidad original [9].

El objetivo de este trabajo consiste en estudiar la influencia de la temperatura sobre el comportamiento de flujo en cizalla y la viscoelasticidad lineal de una suspoemulsión comercial para uso agroquímico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha estudiado una suspoemulsión comercial, Rosacur®, suministrada por Bayer-Crop Science, que actúa como fungicida al prevenir y curar el oídio, una enfermedad importante y muy común en el rosal.

La suspoemulsión bajo estudio ha sido caracterizada reológicamente, mediante ensayos en cizalla oscilatoria de

baja amplitud y curvas de flujo, haciendo uso de un reómetro de esfuerzo controlado Haake Mars de la firma Thermo (Alemania), utilizando una geometría de medición placa-placa rugosa (para evitar problemas de deslizamiento) de 60 mm de diámetro y 1 mm de espesor de muestra. Todas las medidas reológicas se realizaron por duplicado, haciendo uso de un fluido de sellado Dow Corning 200 Fluid 20cSt. Se han elegido para el estudio cinco temperaturas diferentes: 5, 10, 15, 20 y 25°C, seleccionadas dentro del intervalo de temperaturas correspondientes a la aplicación del producto. El control de temperatura se ha llevado a cabo mediante un baño criostato-termostato externo con recirculación. Con el objeto de asegurar el mismo grado de relajación estructural tras la carga de la muestra en el sistema sensor todas las medidas han estado precedidas de un tiempo de equilibrado de 180 segundos.

Las curvas de flujo se han realizado siguiendo un procedimiento multi-paso, con un protocolo basado en la aplicación de una distribución logarítmica de esfuerzos de cizalla entre 0,05 y 50 Pa, con un tiempo de medida de dos minutos por punto.

El comportamiento viscoelástico lineal se ha estudiado mediante ensayos oscilatorios de baja amplitud. Como paso previo a la obtención de los espectros mecánicos, se ha determinado el intervalo viscoelástico lineal mediante barridos de esfuerzo, en un intervalo de 0,01 a 3 Pa y a una frecuencia fijada de 0,1 Hz. Destacar que, en estudios preliminares se realizaron barridos de esfuerzo a distintas frecuencias (0,1-1-3 Hz) encontrándose valores de los parámetros críticos (esfuerzo y deformación) más restrictivos para la frecuencia más baja estudiada.

Los espectros mecánicos o barridos de frecuencia se han llevado a cabo a una amplitud de esfuerzo fija, localizada dentro del intervalo viscoelástico lineal previamente determinado, en el intervalo de 3 a 0,01 Hz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curvas de flujo

En la Figura 1 se representa el esfuerzo frente a la velocidad de cizalla (curva de flujo o reograma) entre 5 y 25°C para la suspoemulsión estudiada. Dichas curvas, obtenidas para un fluido no newtoniano con sensores placa-placa, se han corregido para tener en cuenta la distribución de velocidades de cizalla en función del diámetro del sensor de placas paralelas mediante la ecuación [10]:

$$\eta = \eta_{\text{exp}} \cdot \left(1 + \frac{m}{4}\right)$$

donde η_{exp} es la viscosidad determinada experimentalmente para el radio R de la placa y el factor m es:

$$m = \frac{d \ln(\eta_{\text{exp}})}{d \ln(\dot{\gamma})}$$

Como se puede observar en la Figura 1, la suspoemulsión comercial estudiada presenta una curva de flujo convexa, seguido por una tendencia a la linealidad a alta velocidad de cizalla que permite definir una viscosidad newtoniana a velocidad de cizalla "infinita", η_{∞} . Se caracteriza pues, por presentar un comportamiento no newtoniano pseudoplástico, con una transición a comportamiento newtoniano al aumentar la velocidad de cizalla. Este comportamiento se

ha observado también en otras suspoemulsiones [12]. Los resultados obtenidos se han ajustado al modelo de Sisko [11]:

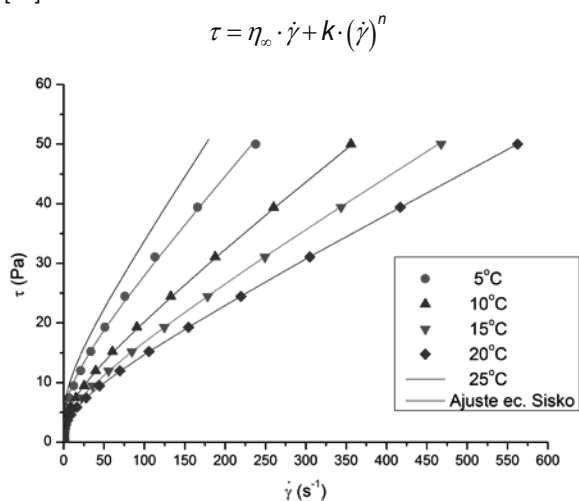


Figura 1. Comparación de las curvas de flujo de la suspoemulsión entre 5°C y 25°C y desde 0,05 hasta 50 Pa mediante ensayos multi-paso a esfuerzo controlado, precedidos de un tiempo de equilibrado de 180 s.

T (°C)	η_{∞} (Pa·s)	Error (η_{∞})	k (Pa·s ⁿ)	Error (k)	n	Error (n)	R ²
5	0,188	0,005	5,626	0,160	0,21	0,01	0,999
10	0,142	0,004	4,579	0,155	0,24	0,01	0,999
15	0,098	0,001	2,816	0,042	0,28	<0,01	0,999
20	0,077	<0,001	2,359	0,025	0,29	<0,01	0,999
25	0,065	<0,001	2,164	0,014	0,29	<0,01	0,999

Tabla 1. Valores de los parámetros de ajuste de los valores experimentales de viscosidad al modelo de Sisko en función de la temperatura y sus errores estándar asociados a la correlación correspondientes.

En la Tabla 1 se muestran los valores de los parámetros de ajuste de los valores experimentales a dicho modelo, así como sus correspondientes errores estándar asociados a la correlación. El ajuste ha resultado ser bastante bueno presentando, en todos los casos, coeficientes de correlación, R², superiores a 0,999. El índice de flujo (n), que aumenta desde 0,21 hasta 0,29 en el rango de temperaturas estudiado, indica que la suspoemulsión estudiada disminuye ligeramente su carácter pseudoplástico a medida que aumenta la temperatura. En cualquier caso, la suspoemulsión mantiene un marcado carácter no newtoniano, tal como indican los bajos valores del índice de flujo. El aumento de temperatura influye a su vez en el índice de consistencia (k), que disminuye en casi un 40% en el intervalo de temperaturas estudiado, indicando un descenso de viscosidad aparente con el aumento de temperatura. Téngase en cuenta que el índice de consistencia coincide con la diferencia entre la viscosidad aparente a 1s⁻¹ y la viscosidad newtoniana a alta velocidad de cizalla, η_{∞} , cuyos valores son entre 65 y 188 veces mayores que la viscosidad del agua a 20°C.

Se ha considerado interesante estudiar la influencia de la velocidad de cizalla sobre la caída de viscosidad aparente con la temperatura. La Figura 2 muestra una representación semilogarítmica de la viscosidad aparente a diferentes valores de velocidad de cizalla constante (0,1; 1; 10 y 100 s⁻¹) frente a la inversa de la temperatura absoluta. Se demuestra que la influencia de la temperatura se puede ajustar a una ecuación tipo Arrhenius:

100 s⁻¹) frente a la inversa de la temperatura absoluta. Se demuestra que la influencia de la temperatura se puede ajustar a una ecuación tipo Arrhenius:

$$\ln \eta_{ap} = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

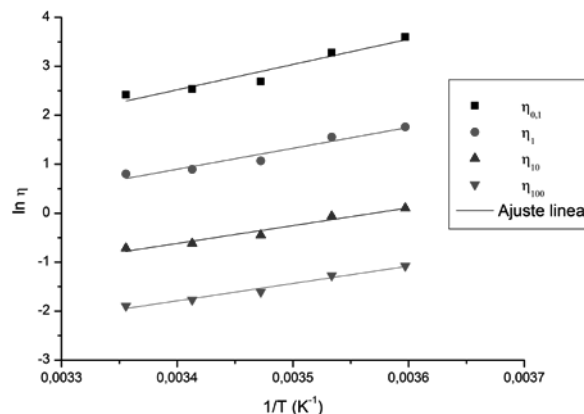


Figura 2. Dependencia de la viscosidad aparente a cuatro valores diferentes de velocidad de cizalla constante (0,1; 1; 10 y 100 s⁻¹) y ajuste a una ecuación tipo Arrhenius (líneas continuas).

Aparentemente las pendientes de las líneas representadas en la Figura 2 son muy parecidas entre sí, indicando que la energía de activación para el proceso de flujo es poco sensible a la velocidad de cizalla en el intervalo estudiado. Los parámetros de ajuste y sus correspondientes errores estándar asociados a la correlación se presentan en la Tabla 2. Es de destacar que son necesarios cambios de velocidad de cizalla de al menos dos órdenes de magnitud para que ejerzan una influencia significativa en la energía de activación asociada al proceso de flujo. El efecto global de un aumento de temperatura es provocar un descenso de la energía de activación, que es cada vez menos importante a medida que aumenta la velocidad de cizalla. Los resultados obtenidos indican que la influencia de un aumento de temperatura sobre la viscosidad es menos acusada al aumentar la velocidad de cizalla. Esta situación era muy esperable, considerando que a velocidades de cizalla altas las diferencias estructurales de un fluido no newtoniano suelen amortiguarse. En este caso la estructura de la suspoemulsión cambia drásticamente respecto a la inicial, produciéndose rotura de flóculos de partículas, de gotas y de heteroflóculos (gota-partículas) y tendencia al alineamiento en el sentido del flujo.

	ln A	Error (ln A)	E _a (kJ/mol)	Error (E _a)	R ²
$\eta_{0,1}$	-15,1	2,7	43,0	6,6	0,913
η_1	-13,7	2,1	35,6	5,0	0,927
η_{10}	-13,0	1,5	30,2	3,5	0,948
η_{100}	-13,8	1,1	29,5	2,6	0,969

Tabla 2. Valores de los parámetros de la ecuación tipo Arrhenius para la dependencia de la viscosidad respecto a la temperatura a cuatro valores diferentes de la velocidad de cizalla.

Ensayos viscoelásticos dinámicos de baja amplitud (SAOS)

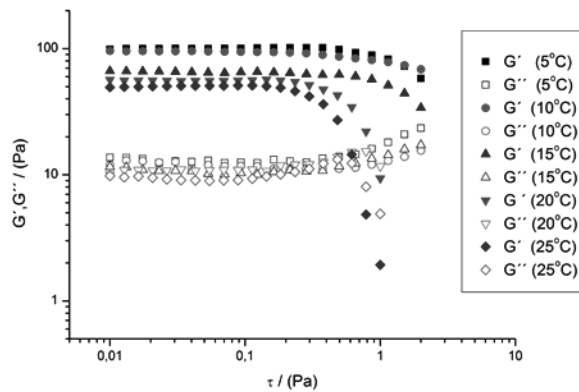


Figura 3. Comparación de los barridos de esfuerzo a 0,1 Hz realizados a la suspoemulsión a diferentes temperaturas, entre 5°C y 25°C.

Los barridos de esfuerzo a las distintas temperaturas para una frecuencia igual a 0,1 Hz se muestran en la Figura 3. Estos barridos de esfuerzo permiten determinar el intervalo viscoelástico lineal (LVR) así como los valores del esfuerzo y la deformación críticos. El intervalo viscoelástico lineal comprende aquel intervalo de esfuerzos para el cual los valores de las funciones viscoelásticas no varían significativamente. En este caso se han elegido como funciones viscoelásticas de control, el módulo de almacenamiento o elástico (G'), relacionado con la energía que acumula el material bajo estudio por ciclo de oscilación y el módulo de pérdidas (G''), asociado con la energía que se disipa y por tanto con la componente viscosa. El valor de la amplitud del esfuerzo a partir del cual los valores del módulo elástico y viscoso dejan de ser aproximadamente constantes se denomina esfuerzo crítico (τ_c) y asociado a éste se encuentra la deformación crítica (γ_c).

T (°C)	τ_c (Pa)	γ_c (%)	Φ_3
5	0,60	0,63	0,0026
10	0,40	0,56	0,0026
15	0,35	0,46	0,0051
20	0,25	0,45	0,0011
25	0,20	0,41	0,0043

Tabla 3. Determinación del intervalo viscoelástico lineal a través del esfuerzo crítico, deformación crítica y parámetro Φ_3 , en función de la temperatura.

En la Tabla 3 se muestran ambos parámetros para cada una de las temperaturas estudiadas, así como el porcentaje de la energía transferida del primero al tercer armónico (Φ_3). Los valores obtenidos para este parámetro son todos inferiores al 1%, avalando que los valores límite presentados cumplen todavía las condiciones propias del comportamiento viscoelástico lineal. De hecho, los ensayos en cizalla oscilatoria de baja amplitud implican que ante un estímulo mecánico sinusoidal, la respuesta debe corresponder exclusivamente al primer armónico; es decir a una función también sinusoidal, pero con un determinado ángulo de desfase (12). La aplicación de esfuerzos o deformaciones fuera del intervalo viscoelástico lineal (LVR) provoca que la respuesta corresponda a un sumatorio de funciones armónicas y no sólo a una respuesta armónica simple (13). En cualquier caso, la extensión del intervalo

viscoelástico lineal (LVR) es muy reducido y decreciente con el aumento de temperatura.

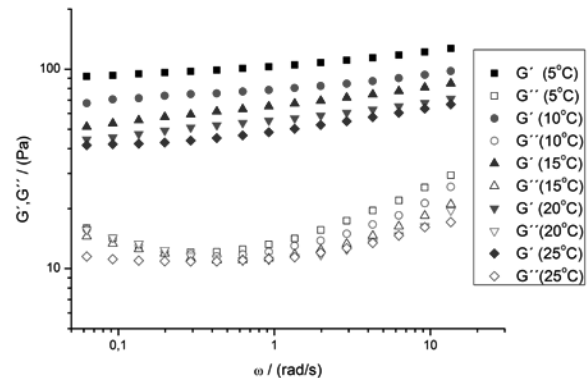


Figura 4. Comparación de los espectros mecánicos realizados a la suspoemulsión a diferentes temperaturas entre 5°C y 25°C en el intervalo 3 - 0,01 Hz.

En la Figura 4 se muestra la influencia de la frecuencia sobre las funciones viscoelásticas para la suspoemulsión estudiada, utilizando como variable la temperatura. Los espectros mecánicos revelan que la suspoemulsión manifiesta propiedades viscoelásticas con un comportamiento típico de gel débil. Este comportamiento ha sido observado en numerosos sistemas tales como dispersiones acuosas de tensioactivos y/o polímeros [9,14-18], productos alimentarios [19,20] o emulsiones [21-26]. Independientemente de la temperatura, la respuesta dinámica se corresponde con la zona "plateau" del espectro mecánico, con valores de G' por encima de los de G'' , una baja dependencia del módulo de almacenamiento con la frecuencia y un mínimo, a frecuencia intermedia, en los valores del módulo de pérdidas. La aparición de esta amplia zona "plateau" evidencia la existencia de una estructura que favorece la estabilidad física del sistema. La tangente de pérdidas, definida como el cociente entre ambos módulos ($\tan \delta = G''/G'$), aumenta con la temperatura como consecuencia de que el predominio de la componente elástica sobre la viscosa se va amortiguando (Fig. 5).

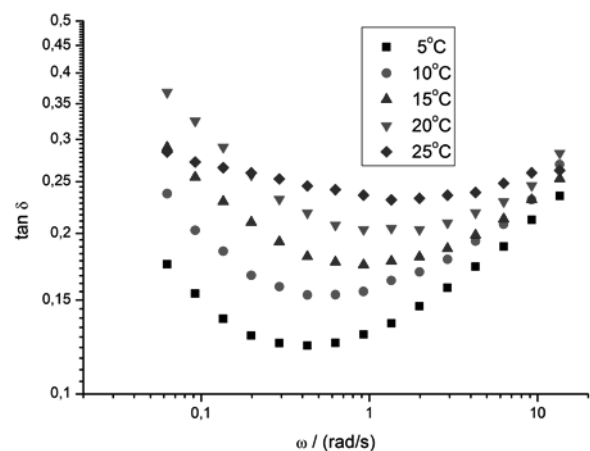


Figura 5. Comparación de la variación de la tangente de pérdidas con respecto a la frecuencia a distintas temperaturas, entre 5°C y 25°C.

Presenta un mínimo que permite estimar un parámetro característico de la zona plateau, el módulo plateau (G_N^0), a

partir del valor de G' para el que $\tan \delta$ es mínima [27]. Un aumento de la temperatura produce una disminución de los valores de G' y G'' , independientemente de la frecuencia considerada, y por tanto también del módulo "plateau". Los valores de G_N^0 descienden con el aumento de la temperatura desde 89 hasta 56 Pa, lo que implica que la suspoemulsión estudiada mantiene un componente elástico significativo en el intervalo de temperaturas estudiado, que favorece su estabilidad física a largo plazo.

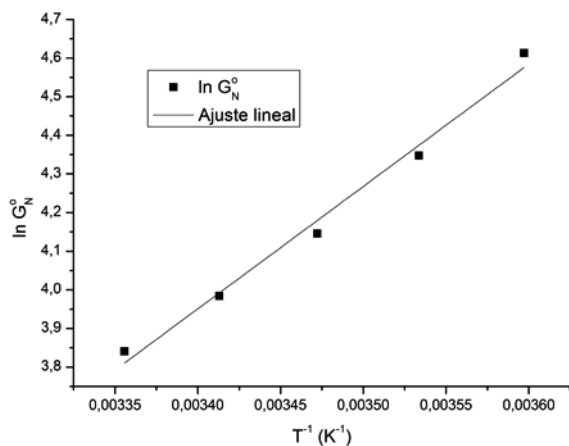


Figura 6. Dependencia del módulo plateau con la temperatura ajustada a una ecuación tipo Arrhenius.

La dependencia de la temperatura mostrada por el módulo plateau se ajusta a una ecuación tipo Arrhenius (Figura 6). En este caso, según la bibliografía, la energía de activación se refiere a la barrera a la oscilación que permite que se produzcan interacciones "permanentes" entre macromoléculas. Desde este punto de vista, la energía de activación se puede considerar como una medida de la fuerza de las asociaciones elásticas que tienen lugar en el interior de la suspoemulsión [28].

De esta forma, el ajuste lineal de la representación del logaritmo neperiano del módulo plateau frente a la inversa de la temperatura absoluta ha permitido determinar una energía de activación de $26,3 \pm 1,6$ kJ/mol para la suspoemulsión estudiada. Es interesante destacar que la energía de activación asociada a la respuesta elástica es claramente inferior a la correspondiente al flujo continuo en cizalla a bajas velocidades. Esto indica que la componente elástica de la suspoemulsión es más estable frente a un aumento de temperatura que su viscosidad aparente en ensayos de flujo, lo que es favorable para su estabilidad física.

A partir de la combinación de los valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas se puede calcular la viscosidad compleja, h^* (Pa s), definida por la ecuación:

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega}$$

En la Figura 7 se muestran, conjuntamente con la viscosidad compleja, los valores de la viscosidad aparente obtenidos en cizalla estacionaria. Los valores de la viscosidad compleja están limitados al intervalo de frecuencias angulares estudiado, más reducido que el de velocidades de cizalla por limitaciones técnicas. Se ha observado que independientemente de la temperatura de trabajo la suspoemulsión estudiada no sigue la regla Cox-Merz, que se formula matemáticamente como sigue:

$$\eta(\dot{\gamma}^*) = |\eta^*(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}^*}$$

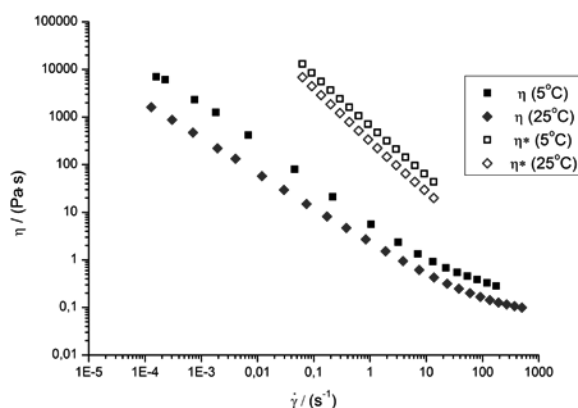


Figura 7. Dependencia de la viscosidad y de la viscosidad compleja con la velocidad de cizalla y frecuencia, respectivamente a 5 y 25°C.

Esta situación es típica de sistemas estructurados [29] y no constituye una sorpresa en este caso, considerando que el entramado estructural de una suspoemulsión es muy complejo ya que combina la existencia de interacciones partícula-partícula (con posible coagulación parcial), gota-gota (con posibles estructuras floculadas y algo de coalescencia), partícula-gota (heteroflóculos), partícula medio continuo y gota-medio continuo (interacciones hidrodinámicas). La comparación de las viscosidades aparentes y complejas permite evaluar el grado de modificación estructural causado como consecuencia de las elevadas deformaciones asociadas al flujo continuo de la suspoemulsión.

CONCLUSIONES

La suspoemulsión se caracteriza por presentar un comportamiento no newtoniano del tipo pseudoplástico, con una transición a newtoniano a las velocidades de cizalla más altas. Un aumento de temperatura entre 5 y 25°C provoca un descenso de sus propiedades no newtonianas y de las viscosidades newtonianas a alta velocidad de cizalla estimadas a partir del modelo de Sisko, que varían entre 188 y 65 veces la viscosidad del agua a 20°C. Los valores de la energía de activación asociados al proceso de flujo dependen de la velocidad de cizalla, disminuyendo de 43,0 kJ/mol para 0,1 s⁻¹ a 29,5 kJ/mol para 100 s⁻¹. Los ensayos viscoelásticos dinámicos de baja amplitud llevados a cabo permiten concluir que la suspoemulsión manifiesta propiedades viscoelásticas. El intervalo viscoelástico lineal es muy limitado y decrece con la temperatura. El espectro mecánico revela un predominio de la componente elástica y es típico de geles débiles. El módulo plateau disminuye con la temperatura siguiendo una ecuación tipo Arrhenius, con una energía de activación inferior a las calculadas para el proceso de flujo. Por tanto, la suspoemulsión mantiene mejor sus propiedades elásticas al aumentar la temperatura que la viscosidad. Las propiedades reológicas son adecuadas para presentar una buena estabilidad física y se corresponden con la formación de una dispersión de estructura compleja y sensible a la cizalla.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de los resultados obtenidos en el proyecto CTQ2007-66157-PPQ, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España y por la Comisión Europea (Programa FEDER). Se agradece a Bayer-Crop Science el envío de las muestras estudiadas.

BIBLIOGRAFIA

1. Tadros, Th.F., *Colloids in agrochemicals*, Wiley-VCH, Weinheim. 183 (2009).
2. Pons, R.; Rossi, P.; Tadros, Th.F.; *Investigation of the Interaction between Emulsions and Suspensions (Suspoemulsions) Using Viscoelastic Measurements*, J. Phy. Chem., 99, 12624 (1995).
3. Tadros, Th.F., *Disperse systems in pesticidal formulations*. Adv. Colloid Interface Sci., 32, 205 (1990).
4. Mulqueen, P.J.; Paterson, E.S; Smith, G.W., *Recent Development in Suspoemulsions*. Pesticide Science, 29, 451 (1990).
5. Frank, R., *Product Design and Engineering: Best Practices. Vol.2: Raw Materials, Additives and Applications*. Bröckel, U., Meier, W. & Wagner, G. (Eds). Wiley-VCH, Weinheim. 661 (2007).
6. Hill, R.L., *Handbook of Detergents. Part E. Applications*. Zoller, U. (Ed). CRC Press. 301 (2009).
7. Tadros, Th.F., *Use of viscoelastic measurements in studying interations in concentrated dispersions*. Langmuir, 6, 28 (1990)
8. Tadros, Th.F., Liang, W., Costello, B., Luckham, P.F., *Colloids Surf.*, 79, 105 (1993).
9. Faers, M.A. et al., *Syneresis and rheology of weak colloidal particle gels*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects., 288, 170-179 (2005)
10. Macosko, C.W., *Rheology: Principles, measurements and applications*, Wiley-VCH (1994).
11. Sisko, A.W., *The flow of lubricating greases*, Industrial and Engineering Chemistry, 50, 1789-1792 (1958).
12. Mezger, T.G., *The Rheology Handbook*, 2nd edition, Vicentz. Hannover (2006).
13. Hyun, K. et al., *Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids*, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 107, 51-65 (2002).
14. Pal, R., *Non-idealities in the rheological behavior of suspoemulsions*, Chemical Engineering Communications, 121, 81-97 (1993).
15. Moreno, J. et al., *Chemical and rheological properties of an extracellular polysaccharide produced by the cyanobacterium Anabaena sp ATCC 33047*. Biotechnology and Bioengineering, 67, 283-290 (2000).
16. Morris, ER, Nishinari, K, Rinaudo, M., *Gellation of Gellan - A review*. Food Hydrocolloids. 28, 378-411 (2005).
17. Song, K.W., Kuk, H.Y., Chang, G.S., *Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Oscillatory shear flow behavior*. Korea-Australia Rheology Journal. 18, 67-81 (2006).
18. Claro, C. et al., *Surface tension and rheology of aqueous dispersed systems containing a new hydrophobically modified polymer and surfactants*. International Journal of Pharmaceutics. 347, 45-53 (2008).
19. Calero, N. et al., *Rheological Behavior and Structure of a Commercial Esterquat Surfactant Aqueous System*. Chemical Engineering and Technology. 33, 481-488 (2010).
20. Álvarez, M.D. et al., *A rheological characterisation of mashed potatoes enriched with soy protein isolate*. Food Chemistry. 133, 1274-1282 (2012).
21. Hussain, I. et al., *Effects of gelation temperature on Mozzarella-type curd made from buffalo and cows' milk. 1: Rheology and microstructure*. Food Chemistry. 134, 1500-1508 (2012).
22. Muñoz, J. et al., *Rheological behaviour of spray-dried egg yolk/xanthan gum aqueous dispersions*. Rheological Acta 40, 162-175 (2012).
23. Krstonosic, V. et al., *Effects of xanthan gum on physicochemical properties and stability of corn oil-in-water emulsions stabilized by polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate*. Food Hydrocolloids. 23, 2212-2218 (2009).
24. Biassutti, M. et al., *Rheological properties of model dairy emulsions as affected by high pressure homogenization*. Innovative Food Science & Emerging Technologies. 11, 580-586 (2010).
25. Meza, B.E. et al. *Rheological characterisation of cake batters generated by planetary mixing: Comparison between untreated and heat-treated wheat flours*. Journal of Food Engineering. 104, 592-602 (2011).
26. Fernández, V.E. et al. *Rheological properties and stability of low-in-fat dressings prepared with high-pressure homogenized yeast*. Journal of Food Engineering. 111, 57-65 (2012).
27. Wu, S. *Chain structure and entanglement*. Journal of Polymer Science Part B – Polymer Physics. 27, 723-741 (1989).
28. Sworn, G.; Kasapis, S., *The use of Arrhenius and WLF kinetics to rationalise the mechanical spectrum in high sugar gellan systems*, Carbohydrate Research, 309, 353-361 (1998).
29. Muñoz, J. et al., *Rheological properties and surface tension of Acacia tortuosa gum exudate aqueous dispersions*, Carbohydrate Polymers, 70, 198-205 (2007).