



Goma Gellan: Formulación de Geles Fluidos y de emulsiones de α -pineno en presencia de copolímeros.

Sevilla, Diciembre 2011

M^a Carmen García González.

Goma Gellan: Formulación de Geles Fluidos y de Emulsiones de α -pineno en presencia de copolímeros.

Memoria presentada por Dña. M^a Carmen García González, Licenciada en Química, para aspirar al Grado de Doctora con Mención Europea por la Universidad de Sevilla.

Sevilla, Diciembre 2011.

Fdo: M^a Carmen García González.

La presente memoria ha sido realizada en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla, siendo dirigida por los profesores Dr. D. José Muñoz y Dra. Dña. M^a Carmen Alfaro Rodríguez.

Dr. D. José Muñoz García

Dra. Dña. M^a Carmen Alfaro Rodríguez

Sevilla, Diciembre 2011.

Dr. D. Felipe Cordobés Carmona, Director del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla.

CERTIFICA:

Que la Tesis Doctoral que presenta D^a M^a Carmen García González ha sido realizada dentro del programa de doctorado "*Ingeniería de Fluidos Complejos*".

Sevilla, Diciembre 2011.

Fdo. Dr. Felipe Cordobés Carmona.

Esta Tesis Doctoral se ha realizado en el marco de los estudios financiados por el proyecto de investigación *Ingeniería del producto de suspoemulsiones estabilizadas por hidrocoloides* (CTQ2007-66157-PPQ) financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia, posteriormente Ministerio de Ciencia e Innovación y cofinanciado por fondos FEDER y con la concesión de una beca FPI asociada a este proyecto que ha financiado los trabajos de investigación. Se agradece la ayuda recibida por dicho Ministerio de Ciencia e Innovación.

Agradecimientos.

En primer lugar, me gustaría agradecerle a los profesores Dr. José Muñoz García y Dra. M^a Carmen Alfaro Rodríguez el haberme ofrecido la oportunidad de introducirme en el mundo de la Investigación, además de su dirección y sus sugerencias oportunas durante la realización de esta tesis.

También quisiera agradecer a Nuria y M^a Carmen el apoyo continuo que me han ofrecido siempre, sobre todo en los momentos difíciles. Gracias por animarme continuamente.

No podría olvidarme de agradecerle a Cecilio, Carlos, M^a Luisa, Víctor, Lidia y José Antonio cada uno los momentos que han dedicado a escucharme y a aconsejarme. Gracias por cada vez que me habéis dicho “Ánimo” y por todos los buenos momentos.

No pueden faltar en esta dedicatoria los miembros del P.A.S (Montse, Paco, Juan Carlos y Nieves) que siempre me han ayudado y apoyado en todo momento. Gracias por esos desayunos que hacen que el día empiece bien.

Me gustaría agradecer también al resto de miembros del Departamento de Ingeniería Química, profesores y becarios, por el buen ambiente creado durante todos estos años de duro trabajo.

Agradecer también al profesor Dr. Phil Cox por haberme permitido realizar una estancia de tres meses en su laboratorio en la Universidad de Birmingham, que hace que pueda optar al Doctorado Europeo.

Quisiera agradecerle al profesor Dr. José M^a Franco la oportunidad de poder realizar una estancia en la Universidad de Huelva, donde he podido continuar con el trabajo de investigación que se presenta en esta tesis. También me gustaría darle las gracias a todo su grupo, especialmente a Mirta, M^a Ángeles, Rubén, Rocío, Quique, Gema y Francisco, por su inestimable ayuda y por todos los momentos divertidos que pasamos juntos.

Debo de hacer mención especial a ellas, a mis amigas, las de toda la vida, M^a Ángeles y Alicia (y su pequeña Rocío) que están ahí desde siempre y para todo, y las que estáis desde la Universidad, Leti, Laura, Tamara y Tere. A todas, gracias porque sois las mejores.

Y por último, a los más importantes, mi familia, mis padres y mis hermanos, porque a ellos les debo lo que soy y siempre me han apoyado en todo lo que hago. Y sobre todo GRACIAS por vuestro cariño.

Muchas gracias a todos, pues sin vuestra ayuda este trabajo no hubiera sido posible.

*A mis padres, M^a Carmen y Juan.
A mis hermanos, Juan, Álvaro y Cristina.*

*“Lo más bello que podemos experimentar
es el lado misterioso de la vida. Es el sentimiento
profundo que se encuentra en la cuna del arte y
de la ciencia verdadera.”*

Albert Einstein

0. Índice

0. Indice.

1. Introducción.	3
2. Antecedentes Bibliográficos.	9
2.1. Conceptos básicos de reología	11
2.1.1. Introducción.	11
2.1.2. Clasificación reológica de los materiales.	11
2.1.3. Fluidos newtonianos.	12
2.1.4. Fluidos no newtonianos.	13
2.1.4.1. Comportamiento no dependientes del tiempo de cizalla.	13
2.1.4.2. Tixotropía y antitixotropía.	15
2.1.5. Viscoelasticidad lineal	15
a) Ensayos viscoelásticos dinámicos	15
b) Determinación del dominio viscoelástico lineal.	17
c) Espectros dinámicos	17
2.1.6. Ensayos transitorios.	19
a) Relajación del esfuerzo.	19
b) Fluencia o creep.	20
c) Ensayo de inicio al flujo ("Start-up at the inception of shear) o crecimiento del esfuerzo.	20
2.1.7. Viscoelasticidad no lineal.	20
2.2. Tensioactivos.	23
2.2.1. Introducción.	23
2.2.2. Características generales.	24
2.2.3. Clasificación de los tensioactivos.	26
A. Tensioactivos aniónicos.	27
B. Tensioactivos no iónicos.	28
C. Tensioactivos catiónicos.	34

D. Tensioactivos zwitteriónicos.	36
E. Otros tensioactivos.	
2.3. Gomas.	39
2.3.1. Propiedades generales.	39
2.3.2. Tipos gomas.	41
2.3.2.1. Pectinas.	41
2.3.2.2. Alginatos.	42
2.3.2.3. Carragenatos.	43
2.3.2.4. Agar.	43
2.3.2.5. Goma Arábica.	43
2.3.2.6. Goma Xantana.	44
2.3.2.7. Goma Gellan.	44
2.3.2.8. Goma Guar (Galactomanana).	44
2.4. Goma Gellan.	47
2.4.1. Producción.	47
2.4.2. Estructura.	48
2.4.3. Propiedades físico-químicas.	50
1. Hidratación.	50
2. Propiedades en disolución.	52
3. Gelificación.	53
4. Geles fluidos.	54
2.5. Emulsiones.	57
2.5.1. Emulsiones aceite en agua.	58
2.5.2. Propiedades de las emulsiones.	59
2.5.3. Formulación de emulsiones.	59
2.5.4. Procesado de emulsiones.	60
2.5.5. Caracterización estructural de emulsiones concentradas.	69

2.5.6. Estabilidad física de emulsiones. Efectos de envejecimiento.	70
2.5.7. Emulsiones agroquímicas.	73
2.5.8. Reología de emulsiones.	74
3. Resultados y Discusión.	83
3.1. Geles Fluidos de Goma Gellan.	85
3.1.1. Geles fluidos preparados con baja energía.	87
3.1.1.1. Materiales y Métodos.	90
3.1.1.2. Resultados y Discusión.	94
1. Microestructura de los geles fluidos de goma gellan de bajo acilo.	94
2. Determinación del tiempo de equilibrado antes de la caracterización Reológica.	95
3. Intervalo viscoelástico lineal y espectros mecánicos.	98
4. Determinación inicial para inicio del tratamiento mecánico de las disoluciones de goma gellan.	101
5. Ensayos de inicio a la cizalla y flujo interrumpido.	102
3.1.1.3. Conclusiones.	109
3.1.2. Influencia de la naturaleza y de la concentración del catión promotor de gel sobre las propiedades reológicas de los geles fluidos.	111
3.1.2.1. Materiales y Métodos.	111
3.1.2.2. Resultados y Discusión.	114
3.1.2.2.1. 0,15 goma gellan 75mM (0,041 %) de NaCl 0,1 azida sódica.	
Protocolo 3.1.	114
1. Determinación del dominio viscoelástico lineal.	114
2. Espectros mecánicos.	115
3.1.2.2.2. 0,15% gellan 1% (0,17mM) de NaCl 0,1 % azida sódica.	
Protocolo 3.1.	116
1. Determinación del dominio viscoelástico lineal.	116

2. Espectros mecánicos.	117
3.1.2.2.3. 0,125% gellan 0,15% CaCl ₂ 0,1% azida sódica. Protocolo 3.2.	118
3.1.2.2.4. Influencia de la concentración de iones Ca ²⁺ sobre la reología de geles fluidos con 0,2% de goma gellan. Protocolo 3.2.	118
1. Influencia de la concentración de Ca ²⁺ en la determinación del intervalo viscoelástico lineal.	119
2. Influencia de la concentración de Ca ²⁺ sobre los espectros mecánicos.	121
3. Influencia de la concentración de Ca ²⁺ sobre las curvas de flujo.	123
3.1.2.2.5. Influencia de la concentración de Na ⁺ sobre geles fluidos preparados. Protocolo 3.2.	134
1. Influencia de la concentración de Na ⁺ sobre la determinación viscoelástico lineal.	135
2. Influencia de la concentración de Na ⁺ sobre los espectros mecánicos.	137
3. Influencia de la concentración de Na ⁺ sobre las curvas de flujo.	139
3.1.2.2.6. Influencia de la concentración de Na ⁺ sobre las propiedades reológicas de los geles fluidos.	145
1. Influencia la determinación del dominio viscoelástico lineal.	146
2. Influencia sobre los espectros mecánicos.	148
3.1.2.3. Consideraciones finales.	149
3.1.3. Comportamiento de flujo transitorio de los geles fluidos de goma gellan.	153
3.1.3.1. Materiales y Métodos.	153
3.1.3.2. Resultados y Discusión.	155
A. Gel fluido formulado con 0,2% gellan 1,3% NaCl 0,1% azida sódica.	155
A.1. Determinación del tiempo de equilibrado.	155
A.2. Ensayo de fluencia- recuperación- fluencia.	156
B. Gel fluido formulado con 0,2% gellan 0,2% CaCl ₂ 0,1% azida sódica.	178
B.1. Determinación del tiempo de equilibrado.	178

B.2. Ensayo de fluencia- recuperación-fluencia.	178
3.1.3.3. Conclusiones.	200
3.2. Emulsiones de α -pineno y copolímeros anfifílicos	203
3.2.1. Emulsiones formuladas con una combinación de copolímeros anfifílicos (Atlas G-5000 y Atlox 4913).	205
3.2.1.1. Materiales y Métodos.	208
3.2.1.2. Resultados y Discusión.	211
3.2.1.2.1. Reproducibilidad de lotes.	211
1. Distribución de tamaños de gotas.	212
2. Determinación del intervalo viscoelástico lineal.	213
3. Espectros mecánicas.	216
3.2.1.2.2 Influencia de la combinación de copolímero anfifílico.	217
1. Distribución de tamaños de gotas.	218
2. Determinación del intervalo viscoelástico lineal.	219
3. Espectros mecánicos.	221
4. Curvas de flujo.	227
5. Otras técnicas.	228
3.2.1.3. Conclusiones.	238
3.2.2. Efecto de la adición de goma xantana sobre la reología y estabilidad de las emulsiones con Atlas G-5000, Atlox 4913 y goma gellan.	241
3.2.2.1. Materiales y Métodos.	243
3.2.2.2. Resultados y Discusión.	246
1. Distribución de tamaños de gotas.	246
2. Determinación del intervalo viscoelástico lineal.	247
3. Espectros mecánicos.	249
4. Curvas de flujo.	251
5. Otras técnicas.	253

3.2.2.3. Conclusiones.	261
3.2.3. Emulsiones formuladas con una combinación de copolímeros anfifílicos (Atlas G- 5000 y Atlox 4912).	263
3.2.3.1. Materiales y Métodos.	263
3.2.3.2. Resultados y Discusión.	268
A. Influencia de la combinación de copolímero anfifílicos en la determinación del dominio viscoelástico lineal.	268
B. Influencia de la combinación de copolímero anfifílico en el espectro mecánico.	270
C. Influencia de la combinación de copolímero anfifílico en los espectros mecánicos.	276
D. Influencia de la combinación de copolímero anfifílico en las curvas de flujo.	280
E. Estudio de envejecimiento.	282
F. Comparación de emulsiones con Atlox 4913 y Atlox 4912.	302
3.2.3.2. Conclusiones.	309
4. Conclusions.	311
5. Proyecciones de los resultados de la tesis	317
6. Anexos.	321
7. Influence of gellan gum concentration on the dynamic viscoelasticity and transient flow of fluid gels. Biochemical Engineering Journal	343
8. Bibliografía.	355

1. Introducción

Goma Gellan: Formulación de Geles Fluidos y de Emulsiones de α -pineno en presencia de copolímeros.

Gellan gum: Formulation of fluid gels and emulsions containing α -pinene and copolymers

INTRODUCTION

Gellan gum is a polysaccharidic biopolymer which is commercially manufactured by microbial fermentation from the bacteria *Sphingomonas elodea* (ATCC 31461). Its most popular field of application is as a food gum exhibiting excellent gelling properties at very low gum concentrations. The identification codes of gellan gum are E-418 (European code) and 418 (INS code). INS stands for “International numbering system for food additives”. It is interesting to note that gellan gum can be used as food additive, which opens up further applications in other fields. One of the more outstanding benefits of gellan gum relies on the fact that it forms aqueous solutions and gels with a wide range of functional and rheological properties. The properties of gellan systems depend a) on the chemical nature of the repeating unit (i.e. low-acyl or high-acyl form), gum concentration, ionic strength, valence, concentration of gel-promoting cations and b) on the processing conditions.

Gellan gum in the presence of a suitable cation can form strong gels after cooling a gum aqueous solution which has previously been heated up to reach temperatures of at least 80°C. Applying mechanical energy during the cooling process disturbs the formation of a strong gel such that a “flowable” dispersion exhibiting clear viscoelastic properties can be formed. These dispersions have been termed “fluid gels” and exhibit dominant elastic properties at the quiescent state. They find applications as suspension and emulsion stabilisers in the food industry at lower concentrations than classic stabilisers, such as xanthan, guar or locust bean gums. In addition, potential applications in biomedicine and for some paint formulations have been reported.

Despite the aforementioned applications of fluid gels, their rheology has not comprehensively been studied, according to the available literature. For this reason, the first goal of this Ph.D. Thesis was to gain a deeper insight into the shear rheology of gellan fluid gels prepared with different formulations and mechanical processing variables.

Preliminary results of this research demonstrated that mechanical spectra of gellan fluid gels obtained by dynamic viscoelastic tests could be manipulated to some extent as a function of the energy-input during the mechanical processing. With regards the

formulation of these fluid gels, the most sensitive variables turned out to be the concentration of gellan gum as well as the valence and concentration of the cation chosen to promote the gel formation.

The first chapter of this Ph.D. Thesis deals with the rheological characterization of gellan gum fluid gels formulated with Na^+ , as gel-promoting ion. To the candidate's knowledge, a new processing method based on a low-energy input is used for the first time. This implies a clear energy saving if compared with standard procedures. Essentially the key point of the method used consists of submitting the sample for a short time over a temperature range close to the threshold temperature for the onset of gelation at quiescent conditions.

The interpretation of rheological results has been supported by confocal scanning laser microscopy (CSLM), which has demonstrated the heterogeneous microstructure of fluid gels. This consists of a concentrated dispersion of gel-like domains in a polymer-depleted aqueous continuous phase.

Small amplitude oscillatory shear experiments show mechanical spectra corresponding to the so-called "plateau" or "rubber-like" relaxation zone. The response is typical of a gel-like material, with equilibrium modulus values which depend on gellan concentration according to the following scaling law ($G_e \sim C^{2.1}$). Interestingly, G_e values as low as 1Pa have been found, which explain the fact that fluid gels exhibit a low consistency, hence they can readily flow, although show important elastic properties.

Start-up at the inception of shear experiments have been used for samples free of thermo-mechanical history effects to monitor the fall in viscosity with shearing time. The kinetics of viscosity decay is fitted to the sum of two simple exponential equations plus a constant value to predict the steady-state viscosity. Furthermore, the overall effect of shearing time on viscosity at constant shear rate is analysed by the so-called "amount of overshoot" function, whose dependency on gellan gum concentration is also shown.

The recovery of viscosity after cessation of shear has been studied by means of a second start-up test after a controlled relaxation time. It has been calculated by a) the ratio of the amount of overshoot of the second start-up test to the corresponding value of the first and b) by the ratio of the second to the first peak viscosity. The level of recovery has been associated to the complexity of the fluid gel initial structure. In addition, the possible application of the Cox-Merz rule has been assessed by using different reference

viscosities in order to establish among other goals if the peak viscosity can be associated to a structural state close to that likely to be found under linear viscoelastic conditions.

The second chapter describes how the gellan gum concentration, the valence and concentration of gel-promoting ions (Na^+ or Ca^{2+}) as well as the processing variables can be “tuned” in order to obtain consistent batches of fluid gels with regards to their dynamic viscoelastic properties. The starting point of this study was to choose an intermediate gellan concentration within the range studied in the previous chapter, but reducing the Na^+ (NaCl) concentration. The choice of an intermediate gellan concentration can be justified by taking into account that it could provide a reasonable balance between a) linear viscoelastic properties as well as peak viscosities and b) an acceptable degree of recovery after cessation of shear.

This chapter also illustrates the influence of Ca^{2+} and Na^+ concentrations on the mechanical spectra and flow curves of gellan fluid gels. Mechanical spectra show an intermediate behaviour between those typical of strong and weak gels, as a consequence of the microstructure of fluid gels, which consists of a dispersion of microgel domains in a fluid-like continuous phase.

The steady shear flow properties of gellan fluid gels can be classified as “very shear thinning”. This allows an apparent yield stress value to be clearly estimated. Flow curves as a function of Ca^{2+} and Na^+ are shown but fitting to standard rheological equations, such as those of Sisko, Herschel-Bulkley, power-law etc, is challenged by the heterogeneous microstructure of these materials.

Interestingly, results shown in this chapter demonstrate that quite similar mechanical spectra can be obtained regardless of using either Ca^{2+} or Na^+ as gel-promoting ions. It is just a matter of choosing a suitable concentration of each salt.

The third chapter investigates the applications of creep/recovery/creep series of experiments at different shear stress to a) determine the real steady-state shear flow properties and b) assess the thixotropic recovery of fluid gels.

At very low shear stress value the response of fluid gels under constant stress is governed by their viscoelastic properties and it is qualitatively similar when either Ca^{2+} or Na^+ are used as gel-promoting ions. As the shear stress chosen to do these tests is greater and greater they become a useful tool to accurately determine both the apparent yield stress and the onset of a significant shear rate, associated to a “very shear thinning” flow behaviour. In addition, the comparison of the transient viscosity of the

second creep test to that of the first one seems to be an attractive approach to monitor the thixotropic behaviour when a controlled-stress rheometer is used. However, the results obtained support that the occurrence of inertial effects must be considered with caution.

The fourth chapter deals with the applications of gellan gum as stabiliser of model emulsions based on a green solvent such as α -pinene. These model emulsions may be considered as the foundations of commercial emulsions which may be used in agrochemical formulations. The motivation relies on the fact that many agrochemicals must be reformulated due to their high content in aromatic chemicals, such as xylene, nafta, deodourized kerosene, trimethylbenzene, etc. The use of these materials in agrochemical formulations and others is being progressively banned by the European Commission, which in turn is causing that many commercial products must be shortly withdrawn from the market.

α -pinene is a readily biodegradable solvent which may be obtained from renewable raw materials such as pine resins and other conifers, as well as from essential oils of plants like juniper, rosemary and eucalyptus. Combinations of two non-ionic amphiphilic copolymers exhibiting different (high and intermediate) hydrophilic-lipophilic balance (HLB) values have been used in order to enhance steric interactions, which in turn must improve the physical stability of emulsions.

The specific goal of this study was to analyse the effect of a change in the mass ratio of both copolymers on the properties of α -pinene emulsions. These emulsions were prepared by means of a protocol in series based on rotor-stator, high-pressure valve and again rotor-stator homogenisation. A concentrated gellan gum solution was used as stabiliser better than a gellan gum fluid gel, since the coarse heterogeneous microstructure of the latter challenged its efficiency as stabiliser. In fact, oil droplets could readily flow through the polymer microgel-depleted regions of the continuous phase.

Laser diffraction, rheology, multiple light scattering and microscopy have been used to characterise the α -pinene emulsions prepared paying attention to the reproducibility of batches. Laser diffraction measurements, made on 2-days aged emulsions, show that the mean diameters of droplets decrease as the relative concentration of the copolymer exhibiting intermediate HLB increases. However, the presence of the amphiphilic copolymer of high HLB is essential for the emulsion formation and in addition improves the emulsion rheology. Mechanical spectra reveal that all the emulsions

studied exhibit viscoelastic properties with the elastic component being dominant over the viscous one and with a poor “plateau” relaxation zone which becomes more and more developed with the relative concentration of the most hydrophilic copolymer. The same trend is found for the zero-shear Newtonian viscosity estimated from the Carreau-Yasuda equation. Multiple light scattering is the technique of choice to detect at short aging time the occurrence of destabilization problems in emulsions and other dispersions. It is a non-intrusive technique which can check the existence of creaming, sedimentation or flocculation/coalescence well before the human eye can observe phase separation. Using a low concentration of the most hydrophilic copolymer initially results in creaming. On the other hand, if its concentration is increased, while at the same time the concentration of the copolymer with intermediate HLB is reduced, coalescence becomes the dominant destabilization mechanism. In other words, the high HLB copolymer works well to prevent creaming, while the intermediate HLB copolymer does its best against coalescence. Polarising microscopy has supported the trend of the intermediate HLB copolymer to be mainly located around the oil droplet interface.

Chapter five undertakes a comparative study of the performance of xanthan gum, as stabiliser of reference, to that of gellan and a blend of both polysaccharides. The results obtained by laser diffraction and microscopy show that the same droplet size distribution (DSD) is achieved regardless of the stabiliser used. Conversely, mechanical spectra turn out to be quite sensitive to the hydrocolloids used and clearly support the occurrence of thermodynamic incompatibility between gellan and xanthan gum. This fact is also indicated by the negative synergistic effect observed in the flow curves at low shear rate, when a blend of both hydrocolloids is used. Flow curves fit the Carreau-Yasuda equation and the corresponding estimated value of the zero-shear viscosity is higher when gellan gum alone is used as stabiliser. Multiple light scattering tests were consistent with the lack of creaming but they were able to detect coalescence since a very short aging time. The time-dependent evolution of coalescence has been modelled, thanks to the fall of the backscattering percentage, by an exponential equation plus a constant factor.

Last but not least, the last chapter deals with the effect of substituting the copolymer of intermediate HLB for a copolymer with a lower HLB value. The hypothesis put forward is that a more hydrophobic copolymer could adsorb itself better at the oil interface and improve its mechanical strength. This could slow down the kinetics of destabilization by

coalescence. This research was carried out by the candidate during her stay in the University of Birmingham. Even though the formulations studied were relatively similar (just one copolymer was substituted) to those studied in chapter four, the key factor is that the homogenisers used were those available in the University of Birmingham.

The optimum droplet size distribution is achieved by emulsions formulated with a ratio of the most hydrophilic copolymer concentration to that of the lowest HLB equal to 2.

The mechanical spectra obtained are consistent with the DSD, G' as well as G'' values decreasing as the ratio of the high HLB copolymer mass percentage over that of the low HLB copolymer goes down. It will be demonstrated that a marked decrease in such ratio leads even to a change in the shape of mechanical spectra and accordingly in the relaxation spectra. Upon analysing the SAOS (small amplitude oscillatory shear), CSLM and DSD results it is clear that emulsions formulated with a copolymer alone are prone to undergo coalescence, whereas those formulated with both copolymers have to face flocculation and creaming destabilization mechanisms.

From a formal point of view, this Thesis is organised on the basis of this general introduction and a state-of-the-art review, followed by six chapters. These are presented as independent issues, such that at the end of each of them a section on conclusions will be offered. Finally, the general conclusions of the Thesis and several annexes will be presented.

This Ph.D. Thesis has been carried out in the frame of research supported by the Project “Ingeniería del producto de suspoemulsiones estabilizadas por hidrocoloides” (Product engineering of suspoemulsions stabilised by hydrocolloids) (CTQ2007-66157-PPQ). This project was funded by the Ministerio de Educación y Ciencia/Ministerio de Ciencia e Innovación and by the FEDER programme. The fact that this project was awarded with a FPI fellowship, which provided financial support to the candidate must be acknowledged in this introduction.

2. Antecedes Bibliográficos

2.1.- Conceptos básicos de Reología.

2.1.1.- Introducción.

La Reología es la ciencia de la deformación y el flujo de los materiales en respuesta a la aplicación de una fuerza mecánica. El control reológico es fundamental para la fabricación y manipulación de numerosos materiales y productos como puede ser alimentos, cosméticos, plásticos, pinturas, etc.

Para entender el concepto de propiedades reológicas de un material es necesario entender correctamente la deformación por cizalla y esfuerzo.

El esfuerzo es una magnitud que se define como una fuerza por unidad de superficie, teniendo, por tanto, unidades de presión. El esfuerzo al que se somete externamente un material puede aplicarse de distintas formas: como una compresión o como un esfuerzo cortante o de cizalla.

La deformación es el desplazamiento relativo de los puntos de un cuerpo. Se puede dividir en dos tipos: flujo y elasticidad. El flujo es una deformación irreversible; cuando se deja de aplicar el esfuerzo el material no vuelve a su forma original. Esto quiere decir que el trabajo se convierte en calor. La elasticidad es una deformación reversible, el material deformado vuelve a su forma original y el trabajo aplicado se recupera en parte. Los materiales viscoelásticos muestran ambos comportamientos (Kirk-Othmer, 2011).

2.1.2.- Clasificación reológica de los materiales.

Los materiales se clasifican reológicamente atendiendo a la relación entre esfuerzo y deformación o velocidad de deformación:

SÓLIDO	Sólido rígido de Euclides	$\gamma = 0$
	Sólido elástico lineal de Hooke	$\sigma = G \gamma$
	Sólido elástico no lineal	$\sigma = G(\gamma) \cdot \gamma$
	MATERIAL VISCOELÁSTICO	$\sigma = f(\gamma, \dot{\gamma}, t)$
LÍQUIDO	Fluido viscoso no lineal (no newtoniano)	$\sigma = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}$
	Fluido viscoso lineal (newtoniano)	$\sigma = \eta \dot{\gamma}$
	Fluido no viscoso de Pascal	$\sigma = 0$

2.1.3.- Fluidos newtonianos.

En muchos fluidos, el esfuerzo y la velocidad de deformación son directamente proporcionales, independientemente de los valores de dichas magnitudes, cumplen la Ley de Newton y, por tanto, se llaman fluidos Newtonianos:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

donde la constante de proporcionalidad, η , es una propiedad reológica del material denominada viscosidad. La viscosidad es una medida de la intensidad de disipación de energía necesaria para mantener la deformación continua de un fluido. Indica la resistencia al flujo: a mayor viscosidad, la resistencia será mayor (Macosko, 1994). La viscosidad es constante a una temperatura y presión dadas y tiene unidades de N s m^{-2} (o Pa s). Para algunas aplicaciones ingenieriles se hace referencia a la viscosidad cinemática, μ (viscosidad/densidad).

Este comportamiento se da en fluidos de estructura sencilla y de bajo peso molecular.

2.1.4.- Fluidos no newtonianos.

Existen muchos fluidos en los que el cociente entre esfuerzo y velocidad de deformación por cizalla (de aquí en adelante se usará la denominación velocidad de cizalla) no es constante, sino que depende de la velocidad de cizalla, e incluso en ocasiones, del tiempo. Son los fluidos no Newtonianos, que no cumplen la Ley de Newton. Para este tipo de fluidos es posible realizar medidas de esfuerzos y velocidades de cizalla en estado estacionario, y se puede definir el cociente entre estas magnitudes como una característica reológica análoga a la viscosidad newtoniana: la viscosidad aparente.

La dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación es provocada por una variación en la estructura del fluido cuando existe un cambio en la velocidad de cizalla.

2.1.4.1 Comportamientos no dependientes del tiempo de cizalla.

Los fluidos no Newtonianos se pueden clasificar atendiendo a la forma en la que τ varía con $\dot{\gamma}$ (curva de flujo) o en términos de la variación de η con $\dot{\gamma}$ (curva de viscosidad) (Darby, 1976). De aquí en adelante se hablará de curva de flujo en ambos casos y la viscosidad aparente se denominará simplemente viscosidad. En la figura 1 se ven las curvas de flujo y viscosidad de los distintos tipos de fluidos no newtonianos.

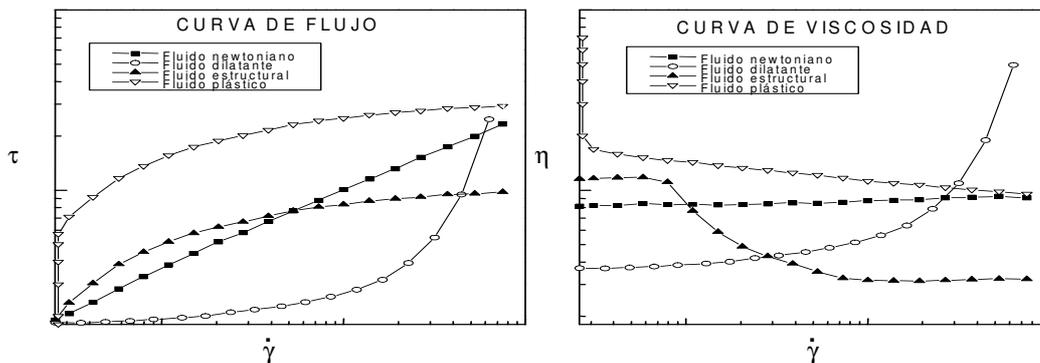


Figura 1. Curvas de flujo y viscosidad.

a) Fluidos pseudoplásticos ("Shear thinning").

Estos sistemas muestran una disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla. Este comportamiento es el más habitual entre los fluidos no newtonianos, presentándose en fluidos de alto peso molecular, disoluciones poliméricas concentradas y sistemas dispersos de alto contenido en fase dispersa. Puede explicarse considerando las

interacciones moleculares: en reposo las moléculas poliméricas dispersadas se encuentran entrelazadas unas con otras y las partículas en suspensión ocupan posiciones distribuidas al azar; cuando el sistema fluye, las partículas se orientan en la dirección del flujo y las cadenas poliméricas se desenredan y se estiran orientándose paralelas a la dirección del flujo. Todo ello da lugar a un descenso de la fricción interna y, por tanto, de la viscosidad del sistema.

Muchos materiales que presentan características de pseudoplasticidad, realmente presentan un comportamiento estructural relacionado con un cambio en la estructura del material al aumentar $\dot{\gamma}$. Este comportamiento está caracterizado por tres zonas bien diferenciadas (Reiner, 1960). El comportamiento es newtoniano a bajas velocidades de deformación con una viscosidad constante en la primera zona. La zona intermedia posee características de pseudoplástico y a altas velocidades de nuevo presenta carácter newtoniano.

b) Fluidos dilatantes (“Shear thickening”).

Estos sistemas muestran un aumento de la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Este comportamiento aparece en suspensiones concentradas de partículas sólidas, proteínas y ciertas disoluciones de polímeros y detergentes (Ferguson y Kembrowski, 1991). A baja velocidad de cizalla, la fricción entre las partículas es relativamente baja porque el líquido actúa como lubricante. Sin embargo, a alta velocidad de cizalla, el movimiento de unas partículas respecto a las otras aumenta la fricción entre las partículas.

c) Fluidos plásticos.

Estos sistemas se caracterizan por necesitar un valor de esfuerzo, τ_0 (esfuerzo umbral/“yield stress”), para que empiecen a fluir. A altas concentraciones de la dispersión, la interacción entre las partículas dispersadas puede conducir a la formación de una estructura tridimensional suficiente para soportar cualquier esfuerzo de cizalla inferior a τ_0 sin deformarse, comportándose como un sólido elástico. Una vez sobrepasado dicho valor límite, tiene lugar la destrucción de la estructura mencionada y la sustancia empieza a fluir pudiendo darse dos tipos de respuestas: análogo al de un fluido newtoniano (fluido plástico de Bingham) o comportamiento no lineal. Como ejemplo de este comportamiento se encuentran pastas, gomas naturales, grasas, cosméticos y el chocolate.

No obstante, hoy en día, se acepta que el comportamiento plástico puede ser una realidad práctica a efectos de algunos procesos pero es más que discutible desde el punto de

vista científico. En realidad, muchos productos considerados históricamente como “fluidos plásticos” se ha comprobado, al usar reómetros de esfuerzo controlado, que más bien se comportan como fluidos estructurados con una elevada viscosidad newtoniana inicial con una fuerte pendiente de caída de viscosidad que ocurre en un intervalo de esfuerzo de cizalla estrecho. Es decir, correspondería a lo que se denomina comportamiento “very shear thinning”.

2.1.4.2.- Tixotropía y antitixotropía.

Existen sistemas en los que la viscosidad no sólo depende de la velocidad de deformación sino que también varía con el tiempo.

En ocasiones la viscosidad disminuye con el tiempo de cizalla pero al finalizar la cizalla la viscosidad recupera su valor inicial, denominándose este fenómeno tixotropía. Se presenta en sistemas dispersos en que la fase dispersa está formada por partículas agregadas. Si una vez cesada la cizalla, no se recupera completamente la viscosidad inicial con el tiempo, el fenómeno se denomina reodestrucción; y cuando no se produce recuperación de viscosidad alguna se llama tixotropía irreversible.

Cuando la viscosidad aumenta con el tiempo de cizalla y al cesar ésta recupera su valor inicial se denomina antitixotropía o reopexia. Es típico de suspensiones de partículas altamente concentradas, pero menos frecuente que la tixotropía.

Las estrategias clásicas de estudio de tixotropía y antitixotropía, consistentes en determinar los ciclos de histéresis que aparecen al realizar curvas de flujo en sentido ascendente de $\dot{\gamma}$ y luego descendente, no se pueden considerar adecuadas actualmente. Una caracterización exhaustiva requiere, generalmente, la realización de ensayos reo-cinéticos de disminución de viscosidad con el tiempo de cizalla hasta alcanzar el estado estacionario (viscosidad de equilibrio) como cinéticos de recuperación de viscosidad tras el cese del flujo.

2.1.5.- Viscoelasticidad lineal.

La caracterización de las propiedades reológicas depende del tipo específico de fluido. Así, para un fluido newtoniano, a una presión y temperatura dadas, únicamente es necesario conocer un parámetro, la viscosidad, y por tanto, una sola medida es suficiente. Sin embargo, en el caso de un fluido no newtoniano se debe obtener una curva de flujo, es decir, la dependencia entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla. El estudio se complica si el fluido es

tixotrópico, pues habría que realizar medidas a lo largo de un cierto tiempo. Además, para caracterizar reológicamente un fluido viscoelástico se puede contar con una batería de ensayos complementarios entre sí. El ensayo más ilustrativo consiste en aplicar cizalla oscilatoria en condiciones no destructivas, consiguiéndose información sobre la componente elástica (mediante el módulo de almacenamiento, G') y la componente viscosa del producto (módulo de pérdida, G'').

a) Ensayos viscoelásticos dinámicos.

Los ensayos dinámicos son una herramienta fundamental para obtener propiedades viscoelásticas. También se conocen como ensayos oscilatorios. Consisten en aplicar una deformación por cizalla o un esfuerzo de cizalla que se hace variar sinusoidalmente a lo largo del tiempo en que se realiza el ensayo. Si la amplitud de la función estímulo es suficientemente pequeña para que el ensayo se realice en el dominio viscoelástico lineal y los fenómenos de inercia no son significativos, la respuesta (deformación por cizalla o esfuerzo de cizalla, respectivamente) dependerá del tiempo siguiendo también una función sinusoidal a la misma frecuencia pero con una amplitud y un ángulo de desfase característicos. Las respuestas elástica y viscosa se pueden calcular independientemente y compararlas. Al trabajar en el dominio viscoelástico lineal se puede considerar el ensayo como no destructivo. Así, los resultados obtenidos se pueden relacionar con la estructura de la muestra, siendo muy sensibles a cambios de la misma.

La caracterización viscoelástica mediante estos ensayos requiere la determinación del denominado espectro mecánico, es decir de la influencia de la frecuencia del movimiento oscilatorio sobre los valores de al menos dos funciones viscoelásticas, que permitan conocer tanto la respuesta elástica como la viscosa de un material.

La deformación por cizalla aplicada sobre el material se puede expresar en función del tiempo según:

$$\gamma = \gamma^0 \text{sen} \omega t$$

Siendo γ^0 la amplitud de la onda correspondiente al movimiento armónico simple, ω la frecuencia y t el tiempo de aplicación del ensayo.

La respuesta del material viscoelástico lineal en términos de esfuerzo viene dada por:

$$\sigma = \gamma^0 G'(\omega) \text{sen} \omega t + \gamma^0 G''(\omega) \text{cos} \omega t$$

donde $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ son funciones viscoelásticas dependientes de la frecuencia, que se conocen como módulo elástico o de almacenamiento y módulo viscoso o de pérdidas, respectivamente. La componente elástica es directamente proporcional a la energía media almacenada en un ciclo de deformación por unidad de volumen y la componente viscosa lo es a la energía disipada en un ciclo de deformación por unidad de volumen (Macosko, 1994).

Otra función viscoelástica dinámica muy utilizada, también dependiente de la frecuencia es la tangente de pérdidas o tangente del ángulo de desfase ($\text{tg } \delta$), que indica la relación entre las componentes elástica y viscosa que presenta el material.

$$\text{tg } \delta = \frac{G''}{G'}$$

A veces, se emplea también el módulo complejo G^* , que se define de la siguiente manera:

$$|G^*| = \sqrt{|G'|^2 + |G''|^2}$$

Otra forma de analizar los resultados dinámicos consiste en utilizar la viscosidad dinámica, especialmente en materiales viscoelásticos de predominante carácter fluido.

b) Determinación del dominio viscoelástico lineal.

Para asegurar las condiciones no destructivas durante la experimentación es necesario trabajar en condiciones viscoelásticas lineales. Por tanto, hay que seleccionar un valor de la función estímulo: la amplitud de la onda, bien de la deformación por cizalla o del esfuerzo de cizalla, (según se trabaje con un reómetro de deformación controlada o de esfuerzo controlado), que garantice la no destrucción irreversible de la estructura del material en el intervalo de frecuencias en que se realice el ensayo. Se debe cumplir que las componentes elástica y viscosa sean independientes de la amplitud de la onda de deformación por cizalla y de la amplitud de la onda del esfuerzo de cizalla.

c) Espectros mecánicos.

La caracterización viscoelástica lineal de un material implica conocer la dependencia de los módulos de almacenamiento y de pérdidas con la frecuencia en un intervalo de frecuencias lo más amplio posible, lo que se conoce como espectro mecánico (figura 2).

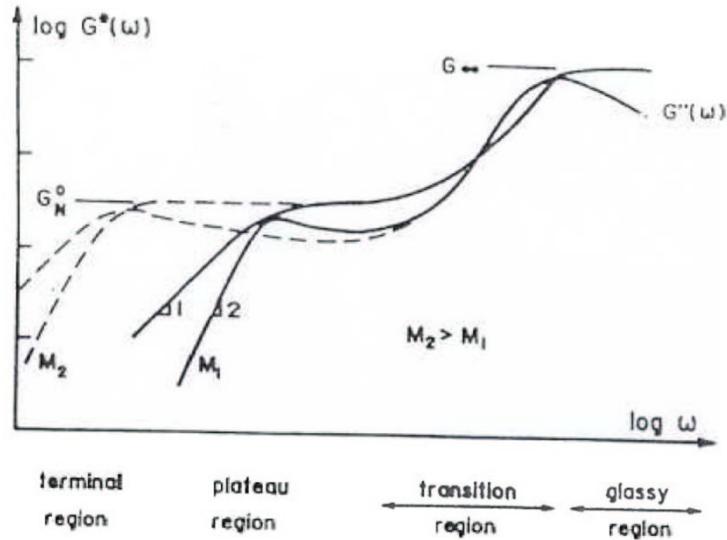


Figura 2. Representación esquemática de un espectro mecánico.

A las frecuencias más bajas se observa la respuesta característica de la zona de relajación terminal. La representación doblemente logarítmica de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ presenta una respuesta predominantemente líquida ya que $G'' > G'$. En estas circunstancias, en la escala de tiempo de las medidas se producen movimientos moleculares bastante rápidos, de manera que las cadenas macromoleculares recuperan su configuración de equilibrio sin que existan interacciones específicas entre ellas. Ejemplos de sistemas que muestran este comportamiento son las disoluciones diluidas de polímeros, de emulsionantes de bajo peso molecular y suspensiones diluidas.

Si aumentara la concentración de la dispersión de polímeros o el peso molecular medio del polímero, por ejemplo la forma del espectro va cambiando de modo que G' supera a G'' a frecuencias progresivamente menores. La frecuencia a la que se produce el cruce entre G' y G'' permite estimar un tiempo de relajación terminal característico del material ($\lambda = 1/\omega$). Este comportamiento se asocia al desarrollo de una zona plateau, que cuando está totalmente desarrollada se caracteriza por valores de G' casi constantes con la frecuencia, característico de un comportamiento quasielástico. La componente elástica es predominante en esta zona. La justificación estructural de este comportamiento se basa en la existencia de entrelazamientos entre las unidades responsables del flujo en el material que en muchas ocasiones son de naturaleza transitoria, tendiendo a deshacerse y reformarse continuamente. G'' puede presentar un mínimo, a una frecuencia que permite estimar el denominado módulo plateau (G_N^0), que coincide con el valor de G' a dicha frecuencia. G_N^0 es un parámetro relacionado con la densidad de entrelazamientos entre las unidades responsables del flujo.

Los espectros mecánicos de sistemas estructurados como geles débiles, emulsiones y suspensiones concentradas se caracterizan, en los intervalos de frecuencia usuales de trabajo de los reómetros actuales (10^{-2} a 100 rad/s), por la aparición exclusiva de la zona plateau.

Sistemas más estructurados, como geles verdaderos, presentan valores de G' de al menos dos órdenes de magnitud superiores a los de G'' y una pendiente respecto a la frecuencia prácticamente nula.

Aunque la viscoelasticidad lineal es muy apropiada para la obtención de información sobre las estructura y organización del material, la mayoría de las operaciones de procesado de alimentos: extrusión, bombeo, envasado y mezclado, implican deformaciones grandes y rápidas que hacen necesario obtener información sobre las propiedades de flujo en función de velocidad de cizalla o de esfuerzo de cizalla en el mayor intervalo posible de valores, obteniéndose los datos de la dependencia de la viscosidad de la muestra en función de la velocidad o esfuerzo de cizalla, (Muñoz et al, 2001), existiendo diversos modelos matemáticos que permiten ajustar los resultados experimentales.

2.1.6.- Ensayos transitorios.

La conversión de resultados viscoelásticos dinámicos en términos del espectro de relajación permite interpretar las propiedades viscoelásticas en el dominio del tiempo en lugar del dominio de la frecuencia. Esta conversión requiere del uso de modelos analógicos y métodos matemáticos complejos.

a) Relajación del esfuerzo.

En los experimentos de relajación del esfuerzo la muestra es sometida a una deformación fija por un espacio de tiempo y se mide la variación del esfuerzo con el tiempo. La deformación debe controlarse estrictamente para asegurar una respuesta viscoelástica lineal (no destructiva). Se define el módulo de relajación en cizalla, $G(t)$:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma}$$

Se mide el tiempo de relajación que experimenta la muestra después de haberse aplicado un esfuerzo. En el caso de un sólido elástico, para mantener una deformación determinada se requiere un esfuerzo constante y, por tanto $G(t)$ no varía con el tiempo. Un fluido viscoso puro relaja instantáneamente.

b) Fluencia o creep.

El ensayo de fluencia consiste en aplicar un esfuerzo constante a un material inicialmente en reposo y medir como varía la deformación con el tiempo. El esfuerzo debe ser suficientemente pequeño para asegurar una respuesta lineal. La función viscoelástica obtenida en este ensayo es la capacitancia $J(t)$:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma}$$

Un sólido elástico alcanzaría una capacitancia de equilibrio J_e constante con el tiempo. Para un fluido viscoso puro, la deformación aumentaría linealmente con el tiempo y, por tanto, también la capacitancia, según la expresión:

$$J(t) = \frac{t}{\eta}$$

Los materiales viscoelásticos presentarán un comportamiento intermedio entre estos dos extremos.

c) Ensayo de inicio al flujo (“Start-up at the inception of shear”) o de crecimiento del esfuerzo.

Estos ensayos consisten en imponer súbitamente una velocidad de cizalla y seguir como respuesta la evolución de la viscosidad en función del tiempo. Si la velocidad de cizalla es lo suficientemente pequeña como para garantizar un comportamiento viscoelástico lineal (comportamiento no destructivo) la viscosidad va aumentando con el tiempo hasta alcanzar el estado estacionario. Si el producto no tiene componente elástica alguna, alcanza instantáneamente un valor constante de viscosidad, siempre que se esté dentro del intervalo viscoelástico lineal.

2.1.6.- Viscoelasticidad no lineal.

Cuando la deformación o el esfuerzo aplicados superan un determinado valor, aparecen desviaciones significativas del comportamiento viscoelástico lineal y la relación entre el esfuerzo aplicado a un material y la deformación producida es función de la magnitud del esfuerzo o viceversa.

Para este caso, más cercano a las modificaciones estructurales que estos fluidos experimentan durante su procesado o uso, las funciones estructurales viscoelásticas descritas con anterioridad no son válidas.

Ensayos no lineales son, por ejemplo, las curvas de flujo, tanto en estado estacionario como transitorio, relajación o fluencia viscosa cuando las funciones son dependientes del valor del esfuerzo o deformación aplicados o la medida de esfuerzos normales.

Las ecuaciones constitutivas integrales no lineales deben reflejar la influencia del valor del esfuerzo o deformación.

En algunos casos existe la posibilidad de desglosar el módulo de relajación no lineal en dos funciones distintas, una dependiente de la deformación y otra del tiempo:

$$G(\gamma, t) = G(t) \cdot h(\gamma)$$

Siendo $G(\gamma, t)$ el módulo de relajación no lineal y $h(\gamma)$ la función amortiguación, “damping”, que representa a los efectos no lineales. En este caso la ecuación constitutiva que predice el esfuerzo resulta:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t')h(\gamma)\dot{\gamma}(t,t')dt'$$

Que es la forma genérica de la ecuación K-BKZ característica por la factorización del módulo de relajación no lineal y que en cizalla simple coincide con la denominada ecuación de Wagner.

2.2.- Tensioactivos.

2.2.1.- Introducción.

Un tensioactivo es una sustancia que se añade a un líquido para aumentar su difusividad o sus propiedades humectantes mediante la reducción de su tensión superficial. Es un componente esencial para la formulación de la mayoría de los productos agroquímicos. También son muy usados en detergencia.

La molécula de tensioactivo consta de dos partes, un grupo hidrófilo que posee afinidad por el agua (puentes de hidrógenos o polaridad con las moléculas de agua) y un grupo hidrófobo que está constituido por al menos una cadena hidrocarbonada cuya permanencia en agua es sólo posible si está unida a un grupo fuertemente hidrófilo (Davidsohn and Mildwidsky, 1978).

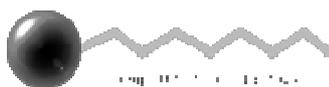


Fig.2.2.1: Molécula de tesioactivos.

Cuando un tensioactivo se adsorbe desde una solución acuosa en una superficie hidrófoba, normalmente la cola hidrófoba se orienta hacia la superficie, mientras que la parte hidrófila se orienta hacia el medio acuoso. La superficie adquiere propiedades hidrófilas y, como resultado, la tensión interfacial entre la superficie y el agua se reduce.

La parte hidrófoba de un tensioactivo está constituida por al menos una cadena hidrocarbonada ramificada o lineal, cuya permanencia en agua es solo posible si está unida a un grupo fuertemente hidrófilo. La existencia de una cadena lineal mejora la biodegradabilidad del tensioactivo en comparación con una cadena ramificada. El grupo hidrófilo posee afinidad por el agua debido a su capacidad para formar puentes de hidrógenos, a su capacidad de ionización o su polaridad por las moléculas de agua. La longitud de la cadena suele estar entre 8 y 18 átomos de carbonos. El grado de ramificación de la cadena, la posición del grupo hidrófilo y la longitud de la cadena hidrocarbonada son parámetros importantes para las propiedades físico-químicos de los tensioactivos.

La parte hidrófila del tensioactivo puede ser iónica, no iónica o anfótera, y la elección de dicho grupo determina en gran medida las propiedades de los tensioactivos.

La fuerza impulsora que permite que el tensioactivo quede adsorbido en la interfase es

la baja energía libre que hay en el límite de fase. La energía por unidad de área, tensión interfacial, es el trabajo necesario para ampliar la interfase. Cuando la interfase es cubierta por moléculas de tensioactivo disminuye la tensión interfacial (tensión superficial para líquido-gas). Cuanto más denso es el recubrimiento de tensioactivo en la interfase, mayor es la reducción de tensión superficial.

La tendencia a acumularse en la interfase es una propiedad fundamental de los tensioactivos. En principio, cuanto mayor es esa tendencia mejor es el tensioactivo. El grado de concentración de tensioactivo en la interfase depende de la estructura del mismo y de la naturaleza de las dos fases. Un buen tensioactivo debe tener una baja solubilidad en el seno de ambas fases. Algunos tensioactivos solamente son solubles en la interfase aceite-agua. Tales componentes son muy eficientes reduciendo la tensión interfacial (Holmberg, 2002).

Otra de las características fundamentales de los tensioactivos es su tendencia a formar agregados en equilibrio dinámico en disolución, micelas. La formación de micelas, o micelización, puede considerarse un mecanismo alternativo para evitar el contacto de los grupos hidrofóbicos con el agua, de tal modo que se reduce la energía libre del sistema. En una micela directa, el grupo hidrófobo se dirige hacia el interior de dicha estructura de asociación, mientras que el grupo de cabeza se dirige hacia el disolvente acuoso. La micela, por lo tanto, es un agregado polar o no, con una gran solubilidad en agua y sin mucha superficie activa (Holmberg, 2002).

La concentración a la cual empieza a formarse la micela se denomina Concentración Micelar Crítica, cmc, y es una característica importante de los tensioactivos.

2.2.2.- Características generales.

Entre las funciones más importantes de los tensioactivos, en el campo agroquímico, se pueden enumerar las siguientes:

- **Agente humectante:** Los tensioactivos pueden mejorar la humectabilidad de polvos en agua bajando la tensión superficial e interfacial de manera que se pueden hacer premezclas concentradas.

El agua en contacto con una superficie sólida normalmente forma un ángulo de contacto. Para superficies difíciles de mojar dicho ángulo es mayor de 90° . El ángulo de contacto se determina por el balance entre tres tensiones de superficies: tensión aire-sólido, tensión aire-agua y tensión agua-sólido. La relación entre tensiones interfaciales se conoce como ecuación de Young's. El mojado espontáneo puede ocurrir en presencia de tensioactivos

si éstos reducen la tensión líquido-sólido y la tensión líquido-aire hasta que sean menores que la tensión sólido-aire.

Un agente humectante se puede definir como una sustancia que cuando se añade a un líquido aumenta el poder de penetración reduciendo la tensión interfacial entre el líquido y la superficie en la cual se está difundiendo. El ángulo de contacto entre la gota líquida y la superficie se reduce hasta mojar completamente el sólido si el ángulo de contacto llega a ser cero. Por tanto, los agentes humectantes se usan en formulaciones agroquímicas por dos funciones principalmente:

- Para aumentar la velocidad de de mojado de los polvos en agua durante el procesado y manufactura de concentrados líquidos solubles o suspensiones concentradas.
- Para reducir el tiempo de mojado de polvos mojables y mejorar la penetración del agua dentro de gránulos dispersables en agua, durante el mezclado de productos con agua en un tanque.

La difusión de tensioactivo a la superficie es muy importante, y por tanto, los tensioactivos de bajo peso molecular son mejores agentes humectantes que lo alto peso molecular.

- Agente dispersante: También ayudan en el proceso de dispersión de las partículas debido a que se absorben en la superficie recién formada y previenen la reagregación. Un agente dispersante se define como una sustancia que se adsorbe en la superficie de partículas y ayuda a preservar el estado de dispersión de las partículas y prevenir la reagregación de éstas. Se añaden a formulaciones agroquímicas para facilitar la dispersión y suspensión durante la fabricación, y asegurar la redispersión de las partículas dentro del agua.

Los tensioactivos que se utilizan como agentes dispersantes se adsorben fuertemente a la superficie de las partículas y proporcionan una barrera cargada o estérica a la reagregación de partículas. Por lo tanto, son una parte esencial del mecanismo de estabilización de suspensiones concentradas. En la práctica, los agentes dispersantes son muy diferentes a los humectantes. Las moléculas de los dispersantes son más grandes, proporcionan muchos puntos de anclajes a la superficie de las partículas. La eficiencia de las propiedades dispersantes de los tensioactivos depende de la polaridad de la superficie del sólido a dispersar.

Como la mayoría de las partículas sólidas tienen carga negativa en agua, los tensioactivos más comunes para las dispersiones son los aniónicos, los no iónicos o mezcla de los dos tipos.

▪ Agente emulsionante: un emulsionante es una sustancia que estabiliza una suspensión de gotas de un líquido en el seno de otro líquido. Sin el emulsionante los dos líquidos se separarían en dos líquidos inmiscibles. Por lo tanto, es un ingrediente esencial en la formulación de materia activa oleosa líquida y solvente que necesitan ser emulsionados en agua.

El diseño de un sistema emulsionable depende de las propiedades polares de la materia activa, del disolvente empleado y de los aditivos adicionales requeridos.

▪ Agente solubilizante: en algunos casos, puede aumentar la concentración de ingrediente activo por solubilización de material en las micelas de tensioactivos. Las micelas son capaces de disolver o solubilizar materiales insolubles en agua por la cara hidrofóbica de la micela.

La apariencia de la solución es la misma que antes de añadir el aceite, y los sistemas son estables y no se separan cuando están quietos. La cantidad de material insoluble que es capaz de solubilizar aumenta con el aumento del tamaño de la micela. Los tensioactivos no iónicos dan mayor grado de solubilización que los tensioactivos aniónico (Reekmans, 1998).

▪ Biomejora (bioenhancement).

Los tensioactivos algunas veces se usan, solos o con otros aditivos tales como aceites vegetales o minerales, como coadyuvante para mejorar la funcionalidad biológica de la materia activa de acuerdo a su objetivo. Por lo tanto, hay una tendencia creciente a introducir tensioactivos en la formulación para mejora dicha actividad biológica.

El tipo de tensioactivo que se usa para este fin depende de la naturaleza y modo de acción de la materia activa (Reekmans, 1998).

2.2.3.- Clasificación de los tensioactivos.

Hay un amplio rango de tensioactivos disponibles para que un formulador pueda elegir la mejor opción para una determinada formulación. Una primera clasificación se hace en función de la carga que adquiere el grupo hidrófilo en agua, según la cual los tensioactivos se clasifican en:

- Aniónicos.
- No iónicos.
- Catiónicos.
- Zwitteriónicos (anfóteros).

A. Tensioactivos aniónicos.

Los tensioactivos aniónicos son los más usados en la formulación de detergentes y los que dan mejor detergencia son los de cadena de alquílica y alquilarílica en el rango de C_{12} - C_{18} . Junto con los no iónicos son los más empleados en productos agroquímicos.

Los grupos polares que se encuentran comúnmente en este tipo de tensioactivos son carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos.

La mayoría de los tensioactivos aniónicos tienen como contraión sodio, potasio, amonio, calcio y varios alquil aminas protonadas. El sodio y el potasio proporcionan solubilidad en agua, mientras que el calcio y el magnesio en aceite. Las sales aminas y alcanol aminas dan solubilidad en ambas fases.

Los *alquilbencenos sulfonatos (LAS)* han sido tradicionalmente los tensioactivos más sintetizados. Estos han sido usados tanto en detergentes como en una gran variedad de aplicaciones industriales. Se obtienen por sulfonación de alquilbencenos. Frecuentemente se ha utilizado el trióxido de azufre como agente sulfonante, pero también se usan otros como el ácido sulfúrico, oleum ($H_2SO_4 \cdot nSO_3$) y ácido clorosulfónico ($ClSO_3H$) o ácido amidosulfónico (H_2NSO_3H).

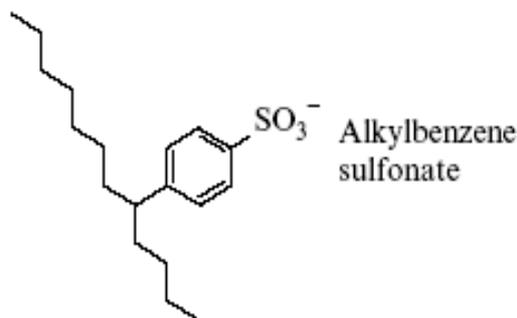


Fig2.2.2.- Molécula de Alquilbenceno sulfonato.

Otro tipo de tensioactivo aniónico son los *alquil ésteres sulfonatos de ácidos grasos*, particularmente los derivados del metilo. Este grupo de tensioactivo es llamado *metil ésteres sulfonatos (MES)*. Son derivados de una variedad de metil ésteres de alimentos procedentes de fuentes renovables.

Los *alquil sulfatos* constituyen otro importante grupo de tensioactivos aniónicos muy usados en formulación de compuestos agroquímicos.

Los factores más importantes de los tensioactivos aniónicos son:

- Son los más numerosos.
- Generalmente no son compatibles con los tensioactivos catiónicos, aunque existen

importantes excepciones.

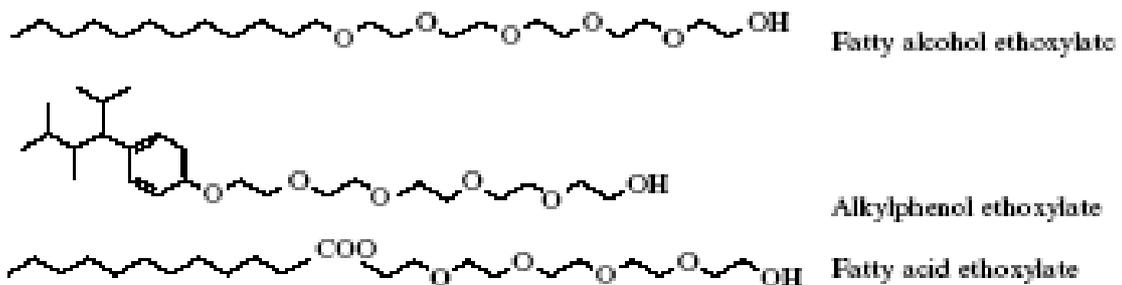
- Son sensibles a la dureza del agua.
- Una cadena larga de polioxietilada entre el grupo aniónico y el hidrocarburo mejora la solubilidad en disolventes orgánicos (pero puede reducir la velocidad de biodegradación).
- Los sulfatos son rápidamente hidrolizados por ácidos en un proceso autocatalítico. Los demás tipos son estables en condiciones menos extremas. (Holmberg, 2002)

B. Tensioactivos no iónicos.

Debido al desarrollo de nuevos tejidos, y la sustitución de fosfatos en los detergentes, los tensioactivos no iónicos han alcanzado gran importancia a lo largo de las últimas décadas. (J. Falbe, 1987). Junto con los anteriores son los más usados en agroquímica.

Estos tensioactivos contienen poliéter o polihidroxil como grupo polar. La mayoría contienen un poliéter con unidades de oxietileno, obtenidos por polimerización de óxido de etileno. Normalmente contienen entre cinco y diez unidades de oxietileno en la cadena polar. La etoxilación se lleva a cabo bajo condiciones alcalinas. Muchos materiales contienen un hidrógeno activo que puede ser etoxilado.

Como ejemplo de polihidroxil se puede nombrar a los *ésteres de sacarosa, ésteres de sorbitano, alquil glucósidos o ésteres de poliglicerol*, actualmente se usan combinaciones de tensioactivos de polioliol y poliéter. Los tensioactivos de polioliol también pueden ser etoxilados. Un ejemplo común lo constituyen los ésteres de ácido graso de sorbitan (Atlas) y los correspondientes productos etoxilados (Tween). Los cinco miembros de la estructura del anillo de sorbitano se forman por deshidrogenación del sorbitol durante su fabricación. Los tensioactivos de *glicoles acetilénicos* constituyen un tipo especial de tensioactivos cuya base es el grupo hidroxilo, el cual se usa como agente antiespumante.



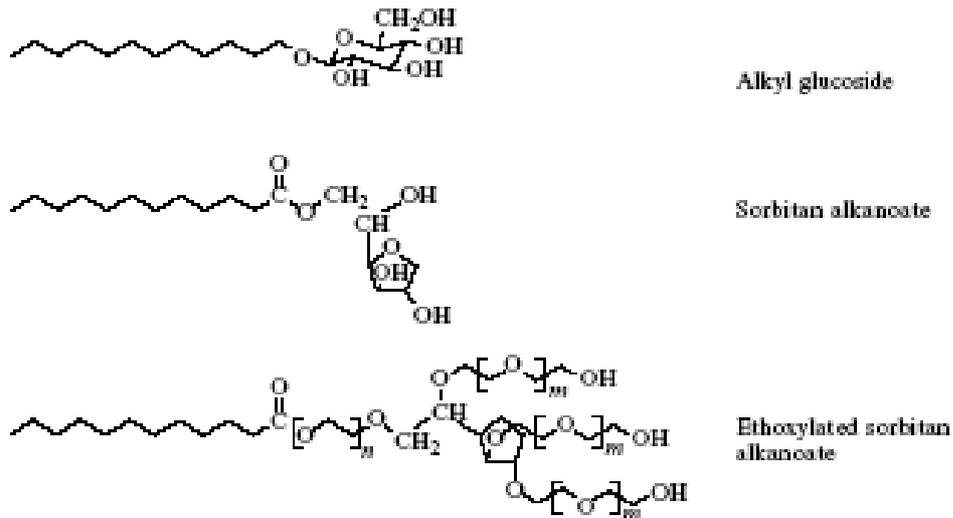


Fig.2.2.3: Estructuras representativas de tensioactivos no iónicos.

Los tensioactivos etoxilados se pueden preparar con una gran precisión respecto al número promedio de unidades de óxido de etileno añadidos a un grupo hidrófobo específico, por ejemplo un alcohol graso. De cualquier modo, la etoxilación da una amplia distribución de longitudes de cadena.

Entre las características más importantes de los tensioactivos no iónicos se encuentran los siguientes:

- Son el segundo tipo de tensioactivos más numeroso.
- Normalmente son compatibles con otros tipos de tensioactivos.
- No son sensibles a la dureza del agua.
- Al contrario de los tensioactivos iónicos, sus propiedades físico-químicas no son afectadas por electrolitos.
- Tienen facilidad para ajustar el balance hidrófilo-lipófilo de la molécula de tensioactivo (HLB).
- Las propiedades físico-químicas de los componentes etoxilados son muy dependientes de la temperatura. Al contrario que los iónicos, llegan a ser menos solubles en agua (más hidrofóbicos) a altas temperaturas. Los no iónicos basados en azúcares muestran una dependencia normal con la temperatura, es decir, su solubilidad aumenta con la temperatura (Holmberg, 2002).

Todas las ventajas de los tensioactivos no iónicos se encuentran también en los **tensioactivos poliméricos**. En la práctica, se reconoce que los tensioactivos poliméricos son mejores generando las condiciones necesarias para que la estabilización estérica sea efectiva; esto incluye:

- Una cobertura total de la superficie, impidiendo el contacto entre zonas que no están protegidas.
- La no desorción de las cadenas ancladas durante colisiones de partículas.
- Un máximo número de configuraciones posibles para estabilizar cuando se producen colisiones.
- Buena solvatación de las cadenas estabilizadoras en la fase continua.

Para permitir una cobertura total y que no se produzca desorción durante colisiones, se requiere que la energía de adsorción de la molécula estabilizadora sea grande. Esto se logra mejor con polímeros debido al gran número de puntos de contactos con las moléculas; esto hace que la energía total de absorción neta sea alta aunque los contactos individuales sean débiles. También, es más fácil desorber una molécula que se une a través de múltiples puntos de anclajes que una que sea a través de un único anclaje (Reekmans, 1998).

No todos los materiales poliméricos se comportan como efectivos estabilizadores estéricos. Los oligómeros, homopolímeros y los copolímeros al azar normalmente son inadecuados, particularmente si son solubles en la fase continua y no tienen puntos fuertes de anclaje a la fase dispersa; en estas condiciones, no se pueden establecer cadenas suficientemente extendidas o bucles y no pueden lograr adherirse fuertemente a la superficie. La estructura molecular preferida incluye copolímeros de bloque de tipo A-B o A-B-A, o copolímero de graft (injerto), los cuales contienen grupos que se anclan a las partículas de la fase dispersa, y cadenas estabilizadoras solvatadas que se extienden dentro del medio continuo. Esto lo cumplen las moléculas anfifílicas que contiene fracciones insolubles (de anclajes) y solubles (estabilizadoras) en la fase continua. Las características de cada uno de los grupos individuales requeridos se discuten a continuación: (Reekmans, 1998).

- *Fracción estabilizadora.* El principal requerimiento de la parte estabilizadora es que sea muy soluble en la fase continua. Esto se puede explicar intuitivamente, las cadenas de estabilización deben evitar que las partículas se acerquen demasiado, y eso se logra mejor si tienen más afinidad por el medio continuo que por otras cadenas similares adsorbidas en otras partículas de la fase dispersa. De hecho, algo de interpenetración de capas estabilizadoras provocará que se difundan moléculas de disolvente en la región superpuesta, de ahí que la floculación tenga lugar inevitablemente si la atracción entre las cadenas prevalecen (Reekmans, 1998).

- *Fracción de anclaje.* Debido a su afinidad por la fase continua, parte soluble no puede ser adsorbida suficientemente en la superficie de las partículas de la fase dispersa para

asegurar que no se produzca desorción o desplazamiento en colisiones. Por lo tanto, estos grupos de anclaje deben estar presentes en la molécula estabilizadora.

Un método utilizado convencionalmente para lograr esto es copolimerizar bloques o graft (injertos) en una cadena principal que es soluble en la fase continua. La fuerza de adhesión de las partículas dispersas surgen de la propia insolubilidad, o de interacciones débiles (Van de Waals, momento dipolar, enlaces de puentes de hidrógeno) o, dependiendo de la naturaleza de la fracción de anclaje y de las partículas dispersas, de las interacciones más sólidas, como ácido-base o enlaces covalentes.

Cuando la fase dispersa es un líquido, el grupo de anclaje, así como es insoluble en el medio continuo, debe ser completamente soluble o al menos compatible con la fase dispersa (Reekmans, 1998).

Puntos de anclajes. A demás de ser soluble, la molécula estabilizadora debe contener un número suficiente de puntos de anclaje y el mecanismo de adhesión debe permitir el esfuerzo que se espera para el sistema estabilizado. Por otra parte, la evidencia obtenida sobre la estabilización a través de anclaje ácido-base sugiere que la parte insoluble debe tener un cierto peso molecular mínimo, de otro modo, las moléculas dispersantes tienden a formar copolímeros random (copolímeros al azar) con pocas o ninguna propiedad estabilizante. Para estructuras de bloque de ...A-B-A-B... de tipo e anclaje a través de interacciones ácido-base, se ha demostrado que es necesario un peso molecular mínimo sobre 500 para una estabilización efectiva (Reekmans, 1998).

Tipos de tensioactivos poliméricos. Tres tipos parecen ser los más relevantes: "random" (al azar), ordinate (ordenado) y de peine (comb) (Reekmans, 1998).

- Estructura polimérica random. Estos productos son redes tridimensionales sintetizadas a partir de polialquilen glicoles, polioles, ácido carboxílicos alifáticos, ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos o anhídridos. Un ejemplo de este tipo de tensioactivo polimérico es Atlox 4914 (HLB= 6). Las interacciones hidrofílicas son debidas a las partes polar múltiples tales como grupos éter o éster. Las interacciones hidrofóbicas son debidas a cadenas de hidrocarburos de alto peso molecular que se solvatan bien por hidrocarburos de alta y baja polaridad. Tales tensioactivos de bajo HLB pueden ser utilizados para estabilizar emulsiones agua en aceite (W/O). Las emulsiones aceite en agua (O/W) se pueden estabilizar por combinación de copolímeros de bloque de alto HLB de tipo A-B o A-B-A.

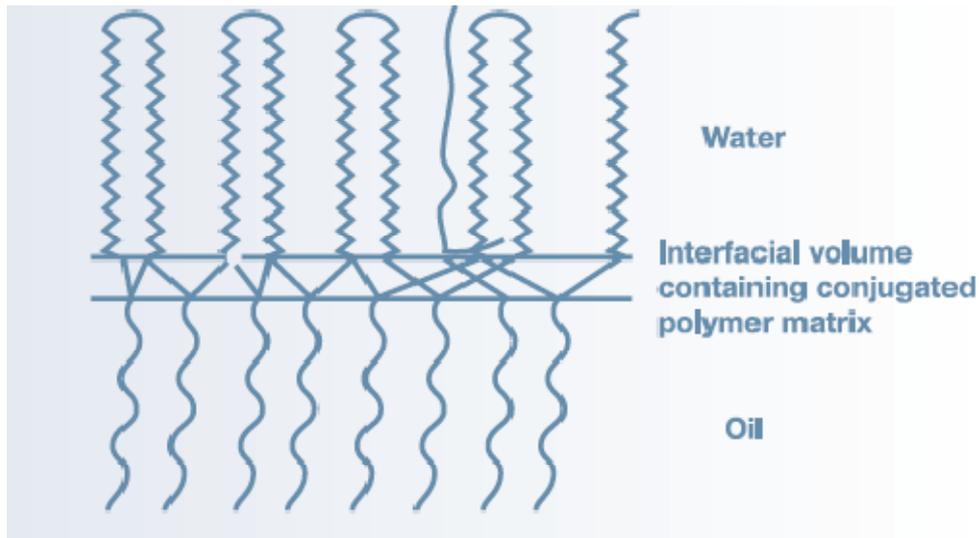


Fig. 2.2.4. Conformación de Atlox 4914 en una interfase aceite-agua.

- Estructura polimérica ordenada (ordenate). Estas moléculas son copolímeros de bloques A-B-A. Los tensioactivos no iónicos clásicos de este tipo son los copolímeros de bloque EO-PO-EO. Aunque estas estructuras son emulsionantes y dispersantes para formulaciones agroquímicas, sus usos tienen algunas desventajas. La desventaja más significativa es que la desorción de los tensioactivos de la interfase ocurren frecuentemente debido a la similitud de polaridad y solubilidad de grupos de óxido de alquileo. Adicionalmente, la solvatación de unidades de óxido de etileno es independiente a la fuerza iónica del medio y de la temperatura. Una desventaja más es que las unidades de óxido de propileno tienen baja solubilidad en hidrocarburos, especialmente en hidrocarburos alifáticos.

Un tensioactivo representativo de estos tensioactivos poliméricos es Atlox 4912 que se obtienen por esterificación de poli(ácido de 12-hidroxiesteárico) PHS (A), polialquilen glicoles (B) para dar un copolímero de bloque de tipo A-B-A. Debido a su estructura, tensioactivos poliméricos de tipo ordenado son extremadamente adecuados como emulsionantes. Atlox 4912 (HLB = 5.5) no sólo es un emulsionante agua en aceite muy efectivo, sino también se puede usar para estabilizar emulsiones aceite-agua cuando se combina con copolímeros de bloque de alto HLB de tipo A-B, por ejemplo, Atlas G- 5000 (HLB= 16.9). En emulsiones concentradas aceite en agua, las cadenas hidrofílicas de PHSA actúan como grupos de anclaje dentro de la fase orgánica, y la hidrofílica, polietilenglicol central proporciona la estabilidad de la fase acuosa externa. La extensión de las cadenas laterales hidrofóbicas del interior de la fase orgánica pueden ser varias veces superior que un convencional éster C_{18} -sorbitan (Reekmans, 1998).

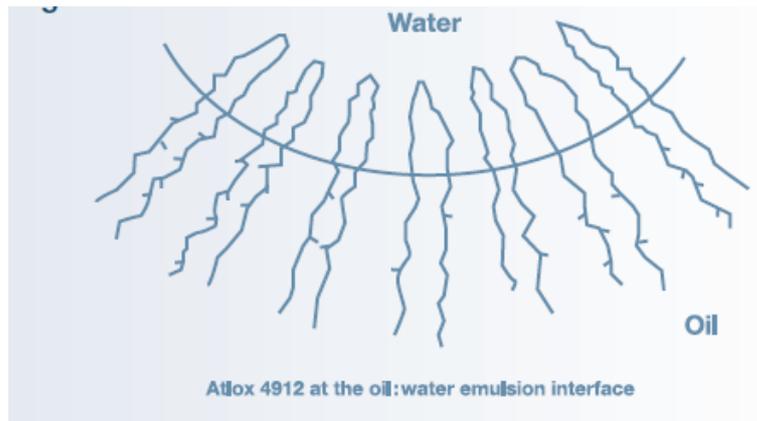


Fig. 2.2.5. Atlox 4912 en una interfase aceite-agua.

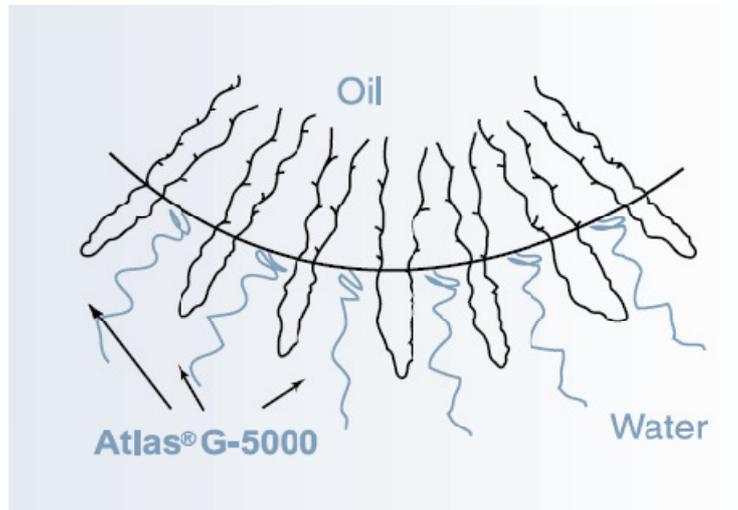


Fig. 2.2.6. Atlox 4912 + Atlas G- 5000 empaquetados en la interfase.

- Estructura polimérica de peine. Los copolímeros de peine o graft son polímeros estructurados que comprende una cadena principal polimérica continua en los que los segmentos solubles en agua se combinan con los dientes de un peine. La adsorción de la cadena principal continua en la superficie de una partícula es más fuerte y está menos afectada por la tendencia de las porciones solubles en agua a alejarse de la superficie de las partículas que los polímeros random. La composición de la cadena polimérica principal, que es insoluble en la fase continua, asegura una fuerte adsorción en la superficie, mientras que las cadenas de óxido de polietileno solubles en agua extendidas dentro del medio acuoso aseguran la estabilización por propiedades estéricas. Por lo tanto, la adhesión a las partículas dispersas surge de su propia insolubilidad o, dependiendo de la naturaleza de la fracción de anclaje o de las partículas dispersas, surgen de interacciones más fuertes tales como ácido-base o

enlaces covalentes.

Un tipo de tensioactivo de peine es el Atlox 4913, que consiste en una cadena principal de ácido polimetacrílico y acrilato como fracción de anclaje y cadenas de polioxietileno de longitud adecuada como fracción estabilizador (Reekmans, 1998).

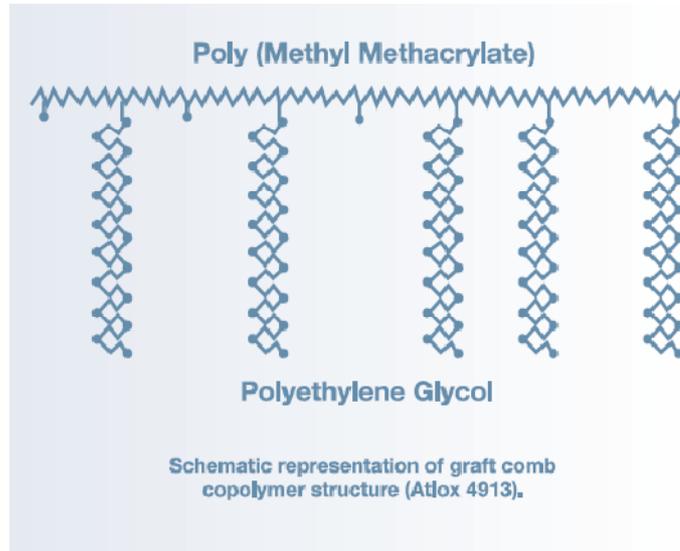


Fig. 2.2.7. Esquema representativo de Atlox 4913.

C. Tensioactivos catiónicos.

La mayoría de los tensioactivos catiónicos están basados en una cadena que lleva la carga positiva en un átomo de nitrógeno. Los más comunes son las aminas y los productos basados en amonios cuaternarios. Las aminas sólo funcionan como tensioactivo en estado protonado; por lo tanto, no se pueden usar a pH alto. Los compuestos por amonios cuaternarios, "quats", no son sensibles al pH. Los catiónicos no cuaternarios son también mucho más sensibles a los aniones polivalentes. Las aminas etoxiladas poseen características comunes a los tensioactivos catiónicos y no iónicos. Cuanto más larga es la cadena de polioxietileno más no iónico es el carácter del tensioactivo.

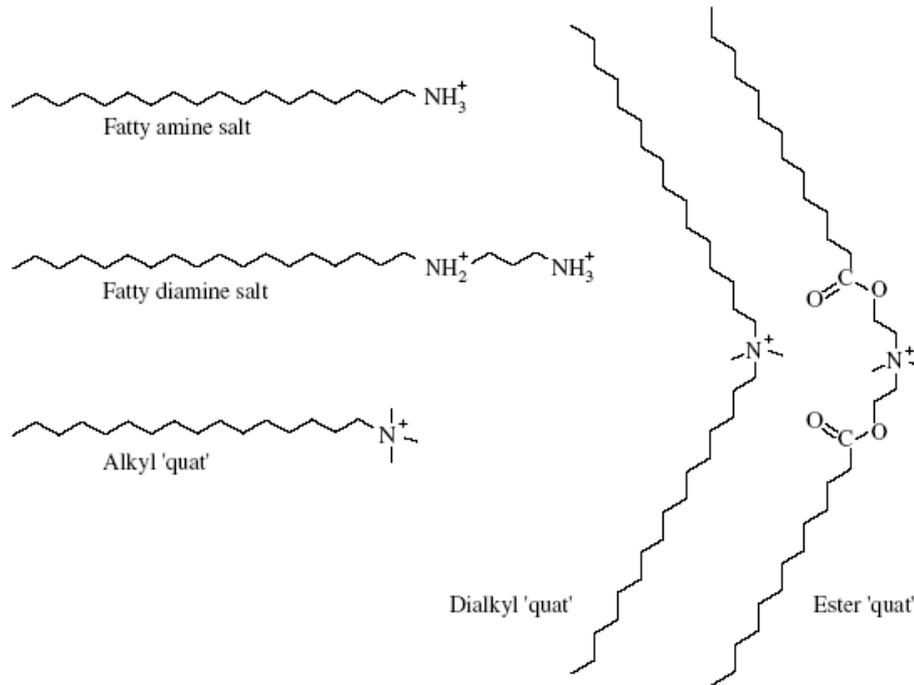


Fig.2.2.8: Estructuras representativas de tensioactivos catiónicos.

El proceso principal para sintetizar tensioactivos de amonio cuaternario es la ruta del nitrilo. Un ácido graso reacciona con una molécula de amonio a altas temperaturas para producir el nitrilo correspondiente.

Los tensioactivos que contienen ésteres de amonio cuaternario, “éster quats”, se preparan por esterificación de un ácido graso (o derivado de ácido graso) con un alcohol amino seguido por una N-alquilación.

Los compuestos basados en nitrógeno constituyen una amplia mayoría de tensioactivos catiónicos. También existen tensioactivos que contienen fosfonio PH_4^+ , sulfonio S_3^+R y sulfoxonio S^+OR_3 .

La mayoría de las superficies, metales, minerales, fibras, membranas celulares, etc., están cargadas negativamente. El primer uso de los tensioactivos catiónicos está relacionado con la tendencia a adsorberse en estas superficies. Por ello, otorgan unas características especiales a la superficie.

Características importantes de los tensioactivos catiónicos:

- Es el tercer grupo de tensioactivos más numerosos.
- Generalmente no son compatibles con los tensioactivos aniónicos, salvo algunas excepciones.
- Los catiónicos hidrolíticamente estables demuestran una toxicidad acuática más

alta que el resto de los tipos de tensioactivos.

- Se adsorben fuertemente a más superficies y sus aplicaciones principales están relacionadas con la modificación la superficie *in situ*.

D. Tensioactivo zwitteriónicos.

Este tipo de tensioactivos contiene dos grupos cargados de diferente signo. Mientras que la carga positiva se debe casi siempre a su grupo amonio, la carga negativa puede variar, aunque suele corresponder a un carboxilato. Este tipo de tensioactivos suele confundirse con los tensioactivos anfóteros que se comportan como catiónico o aniónicos dependiendo del pH, pero sólo contienen una de las cargas. El cambio de carga con el pH de los tensioactivos anfóteros afecta a propiedades tales como poder espumante, mojado, detergencia, etc.

Los tipos de tensioactivos zwitteriónicos más comunes son los derivados de N-alquil derivados de ácidos aminos, tales como *glicina* ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), *betaína* ($(\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) y el ácido amino propanóico ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Normalmente, se prepara mediante la reacción de una cadena amina con cloroacetato de sodio o un derivado de ácido acrílico, dando una estructura con uno o dos átomos de carbonos, respectivamente, entre el nitrógeno y el grupo carboxilato.

Otro tipo común de tensioactivo zwitteriónico son la *imidazolina*, que se sintetiza mediante reacción de un ácido graso con aminoetilenetanolamina seguido de un tratamiento con cloroacetato.

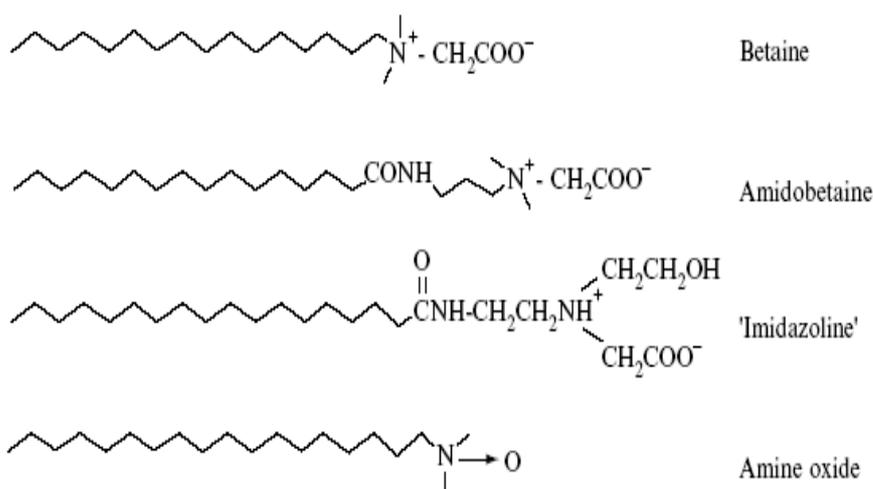


Fig.2.2.9: Estructura representativa de tensioactivos zwitteriónicos.

Características importantes de los tensioactivos zwitteriónicos:

- Constituyen el tipo de tensioactivo menos usado debido a su alto precio.
- Son compatibles con todos los tipos de tensioactivos.
- Son generalmente estables en medio ácido y básico.
- La mayoría muestra baja irritación en los ojos y la piel. Son usados en champú y otros productos de cuidado personal.

E. Otros tensioactivos.

Un tipo de tensioactivo más es el tensioactivo *gemi*. Este puede considerarse como un tensioactivo dímero, es decir, que contiene dos moléculas anfifílicas conectada por un espaciador. Estos tensioactivos se conocen también como tensioactivos gemelos, tensioactivos diméricos o bis-tensioactivos.

La cadena espaciadora, que puede ser hidrófoba o hidrófila, rígida o flexible, debe unir las dos mitades juntas, o cerrar la proximidad, de los grupos de cabeza. Cuando los dos tensioactivos están unidos por el final de la cadena hidrófoba se les conoce como tensioactivos “bolaform”, cuyas propiedades físico-químicas son muy diferentes a las de los tensioactivos *gemi*. La mayoría de los tensioactivos están constituidos por dos mitades iguales, pero también se sintetiza los *gemi* asimétricos, que pueden tener diferentes grupos polares, diferentes colas hidrofóbicas o ambos.

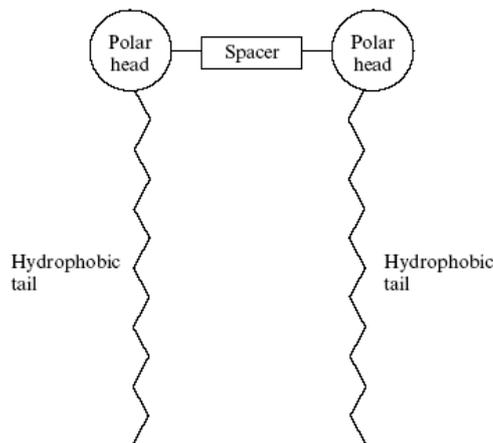


Fig.2.2.10: Esquema de la estructura de tensioactivos *gemi*

Recientemente se han sintetizado grandes oligómeros de tensioactivos solos, es decir, tri-tensioactivo, tetra-tensioactivo, etc.

Los tensioactivos *gemi* todavía no han conseguido una gran difusión en el mercado.

Actualmente, estos tensioactivos son de mucho interés en investigación, y se pueden prever sus interesantes propiedades: eficiencia, bajos valores de concentración micelar crítica y la pronunciada subida de la viscosidad con el aumento de concentración, encontrarán un uso práctico. La alta eficacia del tensioactivo y los bajos valores de cmc han justificado la realización de estudios para evaluar sus aplicaciones como solubilizantes de varios tipos. También es interesante su uso como agente lubricante como resultado del alto grado de empaquetamiento de su superficie.

Se están dedicando muchos esfuerzos a estudiar la geometría específica de los tensioactivos gemini para crear estructuras de geometría bien definida. La forma de los tensioactivos gemini en las fases de vesículas y líquido cristalina en un amplio intervalo de concentraciones es una propiedad que puede ofrecer ventajas. Un ejemplo puede ser la preparación de tamices moleculares mesoporosos. Se emplea un tensioactivo gemini, se obtienen como plantillas, materiales con una geometría cúbica y con la dimensión del poro bien definido. Las estructuras de mesoporos se obtienen a partir de tensioactivos de cristal líquido. (Holmberg, 2002).

2.3.- Gomas.

Este término es utilizado para sustancias que forman soluciones viscosas, dispersiones moleculares o geles en un disolvente adecuado. Algunos son sustancias químicas y otros son materiales que contienen varios componentes. En la industria, este término se emplea para polímeros naturales o modificaciones de polímeros naturales que se usan como espesante o para formar geles en agua a baja concentración. Más específicamente, el término de goma, en la mayoría de los casos, se refiere a polisacáridos solubles en agua y derivados de polisacáridos.

Las gomas de polisacáridos pueden ser extraídas de los tejidos de grandes plantas o de algas marinas; pueden ser exudados de árboles o arbustos; pueden ser obtenidos de microorganismos, o pueden ser modificaciones de polisacáridos solubles en agua, como los derivados de la celulosa. (Kirk-Othmer, 2011).

2.3.1. Propiedades generales.

Las soluciones de gomas de polisacáridos exhiben las características de soluciones de moléculas de polímeros hidratados, debido a interacciones intermoleculares que son comúnmente asociaciones de moléculas de polímeros. Su utilidad en la industria está basada en estas propiedades. Su característica más común es la habilidad de modificar las propiedades de flujo de los sistemas acuosos y su capacidad de retener agua. La mayoría de las soluciones de gomas son no-Newtonianas. Una goma determinada también puede transmitir otras propiedades funcionales, y su elección para una aplicación particular depende de estas otras propiedades (Kirk-Othmer, 2011).

Los polisacáridos en la naturaleza son heterogéneos con respecto al tamaño molecular, por eso las obtenidas desde algunas fuentes poseen moléculas con un amplio rango de pesos moleculares. Los polisacáridos se pueden despolimerizar fácilmente por hidrólisis ácida catalizada por encima de los enlaces de monómeros por tratamiento con oxidante seguido por una base, y a veces por fenómenos físicos, tales como la aplicación de cizalla (Kirk-Othmer, 2011).

La viscosidad de las disoluciones de gomas es función del tamaño y de la forma del polímero disuelto. Los procesos de obtención de gomas reducen el peso molecular medio y, con ello, su capacidad espesante. Las gomas industriales, normalmente, están disponibles dentro de un rango de viscosidades para sus diferentes aplicaciones. Si espesar es su principal objetivo, se usa una goma que consiga altas viscosidades a bajas concentraciones. De cualquier

forma, si se desea empaquetar, formar películas o formar un gel firme, se usa una goma del tipo de baja viscosidad a grandes concentraciones.

Las propiedades físicas de las gomas, que determinan sus propiedades funcionales, dependen de la naturaleza química de las moléculas de la goma, la naturaleza y cantidad de solvente y su tendencia a interactuar con otras moléculas. Otras variables a controlar que afectan a las propiedades que las gomas transmiten al sistema acuoso, incluyen a la concentración, la velocidad de cizalla durante la dispersión, la velocidad de cizalla durante el uso y la temperatura.

La reología de las disoluciones de gomas es función del tamaño, forma, flexibilidad, facilidad de deformación y solvatación de las moléculas o agregados de moléculas de ésta, y de la presencia y magnitud de cargas. La mayoría de las disoluciones de gomas industriales muestran un comportamiento pseudoplástico, ocasionalmente, tixotrópico. Las variables que afectan a su reología son la estructura del polímero, peso molecular, concentración, velocidad de cizalla, temperatura, pH y la concentración de sales, otros solutos y secuestrantes. Los factores que afectan a la dispersión y disolución son el pH, presencia de sales, presencia de otros solutos, tipo de goma, tamaño de partícula, forma física de las partículas, velocidad de cizalla, y el método de dispersión (mezclado eficiente).

Las propiedades de las gomas son manifestaciones de sus estructuras químicas y de la forma de sus moléculas o de agregados que contienen moléculas de goma en varios estados de solvatación. Todas las aplicaciones de las gomas dependen de las propiedades proporcionadas por las moléculas de sus polímeros por sí solas, o por interacción entre ellas u otras sustancias. Debido a esto, las propiedades funcionales se determinan por el tamaño, la forma y por las propiedades físicas de sus moléculas hidratadas o grupos de moléculas, y porque estos parámetros son funciones de ambos, de su estructura química y de su pesos moleculares. Se pueden producir varios tipos funcionales de algunas gomas controlando el origen de las gomas, el proceso de preparación, el método de derivación, y algunas secuencias de tratamientos y modificaciones.

Ya que todas las gomas son espesantes y modificadores de la reología de sistemas acuosos, la elección de una goma para una aplicación particular frecuentemente depende de sus otras características como los que proporciona al seno de los sistemas que permiten formar geles, absorber agua, para ser utilizados como recubrimiento, como adhesivo, como agente quelatantes, inhibidores de la cristalización, emulsionantes, estabilizadores de emulsiones, encapsulación de materiales, formadores de películas, agentes floculantes,

estabilizadores de espuma, humectantes, protectores coloidales, agentes de suspensión, estabilizadores de suspensiones, inhibidores de la sinéresis y otros.

Las disoluciones de polisacáridos completamente lineales y polisacáridos lineales de cadena corta son mucho más viscosas que las soluciones de polisacáridos ramificados con el mismo peso molecular y con la misma concentración. Esencialmente, los polisacáridos lineales también tienen propiedades reológicas más deseables, tales como la pseudoplasticidad, y son mejor formadores de película.

Las gomas son insípidas, inodora e incolora. Todas las gomas son objeto de ataques microbiológicos y, por tanto, biodegradables (Kirk-Othmer, 2011).

2.3.2. Tipos de gomas.

2.3.2.1. Pectina.

La pectina representa un biopolímero muy heterogéneo cuya funcionalidad sigue siendo en gran medida desconcertante. El enlace entre la estructura de la pectina y sus propiedades funcionales se están estudiando continuamente.

La pectina representa una compleja familia de polisacáridos presentes en las paredes celulares de las plantas que juegan un papel importante en el crecimiento y desarrollo de la planta y también en la ciencia de los alimentos. La heterogeneidad del polímero depende de la su origen botánico, de la etapa de desarrollo de la planta y de su localización exacta en la pared celular y en la planta. Hasta la fecha abarca los componentes homogalacturonana, rhamnagalacturonana-I y rhamnagalacturonana-II. Excepto la rhamnagalacturonana-II, estas galacturonanas no tienen una estructura estable definida. En general, la pectina está compuesta por ambas homogalacturonanas y nucleos de rhamnagalacturonana-I y por último, ramificado con cadenas laterales de azúcares neutras. Un modelo alternativo indica que la estructura principal de la pectina es rhamnagalacturonana-I, mientras que homogalacturonana y rhamnagalacturonana-II son cadenas laterales.

Las características de calidad, la textura y las propiedades estructuras específicamente de muchos alimentos basados en plantas depende en gran medida de su contenido en pectina y la composición en combinación con el tipo de tratamiento de después de la cosecha y de los pasos previos de procesado aplicados.

La pectina exhibe un amplio rango de propiedades funcionales que son importante son tecnología alimentaria, propiedades nutricionales y farmacéuticos. Esto depende de los cambios estructurales y los estados de transición involucrados durante el procesado y

tratamiento. La relación entre estos parámetros con las condiciones del sistema (pH, sólidos disueltos, iones metálicos específicos fuerza iónica temperatura, etc) influyen fuertemente en su funcionalidad debido a la diversidad de mecanismos de asociaciones moleculares. La relación estructura-función mejor conocida y más explotada es la de la participación de homogalacturonana en la formación de geles mediante iones calcio, que se utiliza como agente espesante, gelificante y agente texturizante. Entre las aplicaciones más comunes, la pectina se usa como ingrediente en mermeladas, en confitería, postres y yogures. (Sila et al., 2009).

2.3.2.2. - Alginatos.

Los alginatos son polisacáridos lineales y aniónicos con estructura de bloque de copolímeros. En la preparación comercial se les llama normalmente alginatos e incluyen al ácido algínico, sus sales y derivados.

Los alginatos son extraídos de algas marrones. El polímero se extrae por tratamiento marino con una solución de carbonato sódico. Se recupera del extracto por precipitación como ácido algínico o como sales de calcio, ambas insolubles en agua. Posteriormente, la sal de calcio es secuencialmente convertida en ácido algínico. Dicho ácido, se trata con una base para convertirlo en una sal soluble, o se neutraliza parcialmente el ácido algínico para tratarlo con óxido de propileno para convertirlo en éster de propilén glicol parcialmente soluble (Kirk-Othmer, 2011).

En la industria alimentaria sus aplicaciones están basadas principalmente en su potencial para formar soluciones fuertemente viscosas con propiedades para suspender y estabilizantes. También se deben a su estabilidad a alta temperatura y alto pH. Su reactividad con iones calcio le permite formar geles que poseen alta estabilidad térmica.

Una de las aplicaciones de los alginatos fuera de la industria alimentaria es el tratamiento de agua de caldera. El calcio es floculado como alginato de calcio y no precipita. Para esta aplicación, se usa pasta de alginato que no necesita ser refinado en gran medida como en el caso de aplicaciones alimentarias. En la última década, los alginatos han sido usado en biotecnología para inmovilizar células bioactivas y purificar enzimas (Ullmann's, 2011).

2.3.2.3. Carragenatos.

Los carragenatos pertenecen a una familia de largas cadenas polidispersas de galactanas. Los carragenatos se extraen principalmente de algas rojas, y poseen la propiedad de formar geles con agua y leche (Kirk-Othmer, 2011).

Los carragenatos se construyen por unidades de 1,3 b-galactosa y 1,4 a-galactosa alternativamente, que pueden ser parcialmente esterificados con ácido sulfúrico.

Las principales aplicaciones de estas gomas se encuentran dentro del campo de la medicina. Fueron muy usados en ensayos clínicos como agentes anti-inflamatorios por su habilidad para inducir al llamado edema de pata de rata (rat-paw). Recientemente han sido considerados como un agente antiviral potencial.

En otros campos se usan como fertilizantes, estimulantes del crecimiento y reproducción y para simular mecanismos de defensa de las plantas (Ullmann's, 2011).

2.3.2.4. Agar.

También llamado agar-agar. Es el polisacárido que más se conoce para formar geles. Se extrae de ciertas algas marinas roja de la clase Rhodophyceae. Actualmente, ha llegado a ser una sustancia indispensable en laboratorios microbiológicos, biotecnológico y de salud pública, y un importante coloide en otras industrias. Se emplea también como agente gelificante, estabilizante y espesante en aplicaciones alimentarias (Marinalg International, world association of seaweed processors, Paris, www.marinalg.org).

El agar es insoluble en agua fría, poco soluble en agua caliente y fácilmente soluble en agua hirviendo. En alimentación o preparaciones técnicas con un alto contenido de sólidos, el agar debe ser solubilizado por separado antes de añadir los otros ingredientes de la formulación. El agar, por lo tanto, es incompatible con procesos industriales en continuo (Ullmann's, 2011).

2.3.2.5. Goma arábica.

La goma arábica es un exudado seco obtenido del tallo y las ramas de árboles de acacia. Para la producción comercial los árboles se golpean o taladran. Después se seca al aire, las sustancias exudadas se cosechan y se transporta a la estación central de recolección donde se ordenan por tamaño, color y contaminación con impurezas. En Estados Unidos se usan principalmente para sazonar emulsiones. Su habilidad para emulsionar y estabilizar, en

combinación con su uso en altas concentraciones, hace que la goma arábica sea muy atractiva para aplicaciones farmacéuticas y cosméticas (Ullmann's, 2011).

2.3.2.6. Goma xantana.

Es un heteropolisacárido extracelular, de alto peso molecular producido por la fermentación aeróbica de la *Xanthomonas campestris* (Ullmann's, 2011).

Las soluciones de goma xantana son extremadamente pseudoplásticas y poseen altos valores de esfuerzo para inicio al flujo, por lo que son casi ideales para estabilizar dispersiones acuosas, suspensiones y emulsiones (Kirk-Othmer, 2011).

Las aplicaciones de la goma xantana se basan específicamente en el comportamiento viscoso y las propiedades estabilizantes de este hidrocoloide. En la industria, la goma xantana se usa en la estabilización de emulsiones y para suspender materia activa en insecticidas y sprays herbicidas. También es utilizado en la estabilización de pigmentos y en la consistencia de pinturas (tixotropía en emulsiones de pinturas) (Ullmann's, 2011).

Las soluciones de goma xantana son extremadamente pseudoplásticas y poseen altos valores de esfuerzo para inicio al flujo, por lo que son ideales para estabilizar dispersiones acuosas, suspensiones y emulsiones (Kirk-Othmer, 2011).

3.2.7. Goma gellan.

La goma gellan es producida por una bacteria llamada *Pseudomonas elodea*. Ha sido utilizada en aplicaciones alimentarias. Es un polisacárido lineal compuesto por unidades de repetición de tetrasacáridos acetilados. Se puede variar el grado de acetilación, lo cual permite productos con mayor rango de texturas disponibles. Los productos más desacetilado pueden formar geles fuertes. La goma gellan tiene una gran estabilidad térmica. Las soluciones de gellan forman geles cuando hay cationes en el medio, siendo los cationes divalentes los más efectivos. Las soluciones de gellan diluida tienen la propiedad de suspender (Kirk-Othmer, 2011).

Este polisacárido es muy usado como agente gelificante, ya que es compatible con muchos sistemas alimentarios y procesos de fabricación los mismos (Ullmann's, 2011).

3.2.8. Goma Guar (galactomanana).

Actualmente es la galactomanana más importante. Es derivada de la semilla de la planta guar. Forma geles parcidos a gomas. Es muy utilizada en alimentación. La goma guar o goma

guar modificada es estabilizada es pastas textiles, como agente espesantes o gomas para explosivos (Kirk-Othmer, 2011).

2.4.- Goma Gellan.

La goma gellan es un polisacárido extracelular secretado por un microorganismo, *Sphingomonas elodea*, referidos como *Pseudomonas elodea*. Es un polímero aniónico lineal con una secuencia de repetición de tetrasacáridos (Jansson et al, 1983; O'Neill et al, 1983), que consiste una unidad de repetición de tetrasacárido sobre la base de D-glucosa, D-glucurónico y L-ramnosa en una relación molar 2:1:1 (Lapasin, 1995). Su forma nativa contiene dos sustituyentes de, O-acetil y O-L gliceril (Kuo, 1986). Para su comercialización, se obtienen mediante fermentación. Esta goma está disponible en dos formas, alto acilo (HA) y bajo acilo (LA). La goma gellan forma geles a bajas concentraciones cuando las soluciones calientes de dicha goma se enfrían en presencia de cationes que promueven el gel (Sworn, 2009).

2.4.1.- Producción.

La goma gellan se produce comercialmente mediante inoculación en *Sphingomona elodea* en un proceso de fermentación especialmente formulado en el medio. Dicho medio contiene una fuente de carbono tal como la sacarosa, fuentes de nitrógeno, orgánico e inorgánico, y un gran número de sales inorgánicas. La fermentación se produce bajo condiciones estériles con un estricto control de la sobre-agitación, la temperatura y el pH. Cuando se completa la fermentación, el caldo viscoso resultante, se pasteuriza para matar todas las células viables antes de la recuperación de la goma. Este caldo puede recuperarse por caminos diferentes para obtener dos tipos diferentes de goma gellan (Figura 2.4.1). Si la goma gellan se recupera directamente usando precipitación con alcohol, conservará su forma original, estructura química de alto acilo (A). Las soluciones de goma gellan de alto acilo son viscosas y sus geles exhiben una naturaleza cohesiva y elástica. Alternativamente, la goma se puede tratar con alcalinos para eliminar el componente acilo, creando la estructura desacetilada (B). Esta goma desacetilada da lugar a soluciones de bajas viscosidades, mientras que sus geles son bastantes fuertes y quebradizos. La desacetilación se puede controlar, de manera que se puede obtener productos con niveles de acilo intermedios, pero dichas gomas normalmente no se comercializan.

La goma gellan desacetilada, opcionalmente, puede clarificarse para eliminar los desechos celulares antes de la precipitación con alcohol (Valli and Miskiel, 2001).

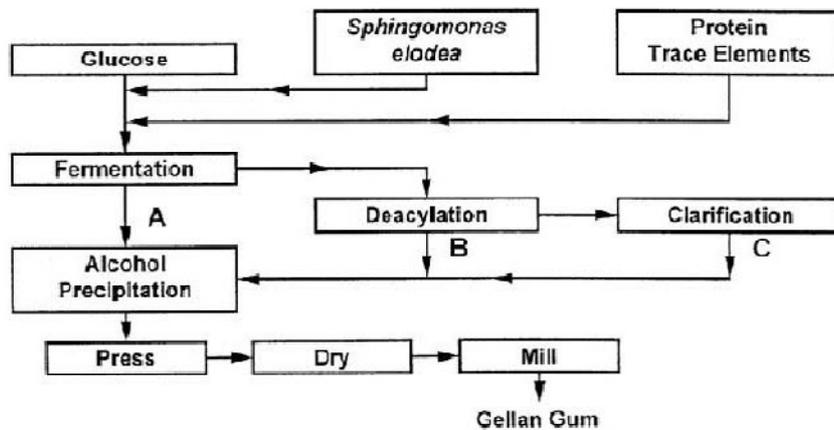


Figura 2.4.1.- Proceso de fabricación de la goma gellan. (A) Goma gellan de alto acilo no clarificada, (B) goma gellan de bajo acilo no clarificada y (C) goma gellan de bajo acilo clarificada.

2.4.2.- Estructura.

La goma gellan es un polisacárido lineal aniónico con unidades de repetición de tetrasacárido de glucosa, ácido glucurónico y ramnosa en una relación molar de 2:1:1 (1,3- β -glucosa, 1,4- β -D-ácido glucurónico, 1,4- β -D-glucosa, 1,4- α -L-ramnosa). En su forma nativa, hay aproximadamente 1,5 O-acilo por unidad de repetición. Los grupos O-acilo se han identificado como O-acetilo y O-L-glicerato. Existe un acetato por cada dos unidades de repetición, mientras que el glicerato aparece en cada unidad de repetición.

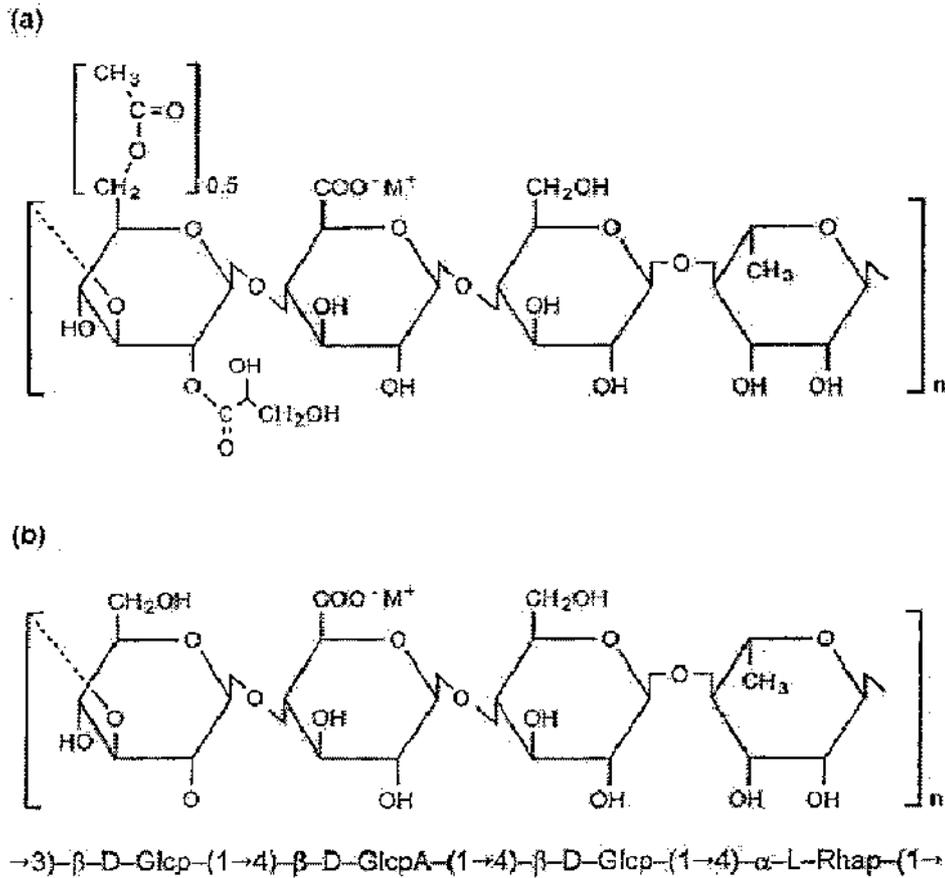


Figura 2.4.2.- Estructura primaria de gomas gellan: (a) goma gellan nativa o de alto acilo; (b) goma gellan de bajo acilo (Kelcogel, Gelrite).

Por medio de difracción de rayos X de la goma gellan de bajo acilo, se ha demostrado que el polímero existe en estado sólido como una doble hélice. La modelización por ordenador de la estructura de alto acilo concluyó que los sustituyentes acetato deben posicionarse en la parte de fuera de la doble hélice. Posteriores estudios de rayos X, proponen que la estructura resulta ser hélices estabilizadas por asociaciones entre cadenas que involucran a los grupos gliceratos, con el sustituyente acetilo posicionado en la periferia de la hélice (Sworn, 2009).

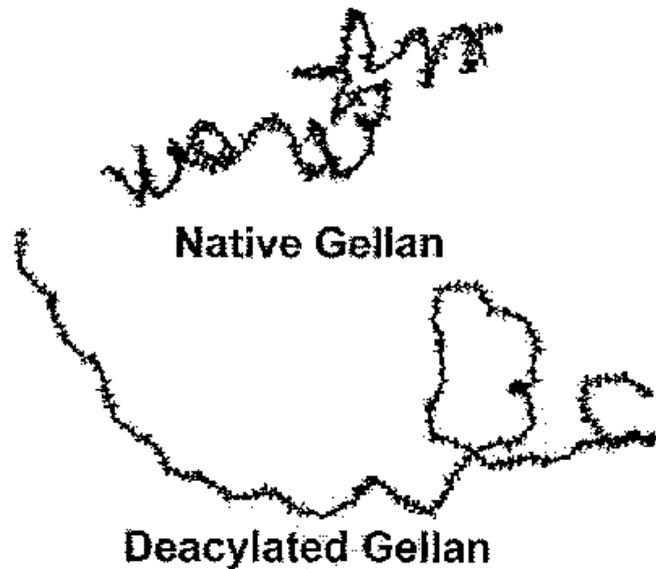


Figura 2.4.3.- Extensión relativa de la goma gellan nativa y la desacilada determinada por modelización molecular computacional.

2.4.3.- Propiedades físico-químicas.

Las propiedades físicas de la goma gellan están fuertemente influenciada por la presencia y los niveles de cadenas laterales de grupos de acilo. La goma gellan puede presentar un amplio rango de propiedades basadas en el contenido de acilo y en la relación de acetato a glicerato en las cadena laterales. En este capítulo se tratará con detalles las propiedades de la goma gellan de bajo acilo, puesto que es con la que se ha trabajado.

1. Hidratación.

Una sal pura de sodio de goma gellan desacetilada se disuelve a temperatura ambiente en agua desionizada. La presencia de sales divalentes en la formas comercialmente disponibles de goma gellan desacilada inhibe la hidratación de goma. En agua fría desionizada, la goma gellan comercial sólo se hidrata parcialmente. La hidratación además se inhibe por la presencia de iones divalentes presentes en la mayoría de las aguas suministradas. La supresión de la hidratación frecuentemente es útil para una buena dispersión y eliminación de los grumos que pueden formarse en hidrocoloides fácilmente solubles. En aguas blandas, las técnicas de dispersión tales como mezclas secas con otros ingredientes y usando una buena agitación mejora la dispersión.

Los iones monovalentes también suprimen la hidratación, pero en menor grado que los iones divalentes. Mientras que niveles de 180 ppm de iones divalentes son suficientes para inhibir la hidratación, incluso a ebullición, la goma se hidrata en una solución al 1% de iones de sodio a aproximadamente 90⁰ C. En sistemas alimentarios, los iones monovalentes no son muy usados para inhibir la hidratación.

Para alcanzar la hidratación completa, la dispersión de la goma gellan debería hacerse en agua caliente. En agua desionizada, la hidratación tiene lugar al alrededor de los 70⁰ C, pero a mayores niveles de calcio se requiere mayores temperaturas para completar la hidratación. Al igual que al añadir niveles de calcio la temperatura de hidratación aumenta, al eliminar calcio mediante el uso de secuestrantes conlleva la disminución de la temperatura de hidratación. Los secuestrantes tales como citrato potásico, citrato sódico y fosfatos, se unen al calcio en un equilibrio competitivo con la goma gellan. Los secuestrantes pueden eliminar calcio tanto del agua como de la misma goma. Al aumentar la concentración de secuestrante, la cantidad de calcio que inhibe la hidratación se elimina del sistema y, consecuentemente, cae la temperatura de hidratación. Con secuestrante suficiente, la goma gellan desacetilada puede ser hidratada a temperatura ambiente incluso con aguas relativamente duras. Ya que los niveles de secuestrante necesarios para la hidratación son normalmente menores al 0,3%, los iones de sodio y potasio añadidos no son suficientes para inhibir la hidratación. A niveles prácticos, la temperatura de hidratación de la goma gellan desacetilada puede estar desde por debajo de temperatura ambiente a por encima de 100⁰ C por control de los niveles de iones divalentes.

La goma gellan muestra una hidratación pobre en sistemas ácidos (pH> 4,0). Cuando el pH está por debajo de 4,0, la temperatura de hidratación empieza a aumentar drásticamente y el efecto de los iones monovalentes y divalentes llega a ser más pronunciado. Usando cuidadosamente los secuestrantes, la goma puede ser hidratada incluso a bajo pH, pero si el pH es 3,2 o inferior, la hidratación de la goma gellan se inhibe completamente.

La presencia de sólidos solubles pueden también inhibir la hidratación de goma gellan. En una solución que contiene más del 45% de sacarosa, la hidratación de la goma se inhibe y el efecto de los iones llega a ser mayor. Los secuestrantes deben usarse con cuidado ya que el efecto de la adición de sodio procedente del secuestrante no es ya trivial. Normalmente, los niveles de secuestrantes reducen a 0,1% o inferiores cuando hay mucho sólido. La fuente de los sólidos solubles es importante tenerlo en consideración (Valli and Miskiel, 2001).

Una vez que la goma ha sido hidratada, la adición de iones a la solución caliente, siempre que la temperatura se mantenga por encima de la temperatura de gelificación, evitará que el gel se forme (Sworn, 2009).

2. Propiedades de las disoluciones.

Cuando un polisacárido aniónico como la goma gellan se disuelve en agua, los cationes disueltos en el seno de la solución, se comportan como contraiones de los grupos cargados de las cadenas de polímero. La concentración efectiva de estos iones cargados positivamente en el seno de la solución se reduce (Katchalsky, 1971; Manning, 1969 (a,b))or la atracción electrostática con las cadenas de polímeros cargadas negativamente.

Las soluciones de goma gellan hidratadas en agua fría con secuestrantes son muy viscosas. Con una concentración del 1% (w/v), la goma gellan es menos pseudoplástico o shear-thinning que la goma xantana pero más pseudoplástico que el alginato sódico de alto peso molecular (Gibson, 1992). La viscosidad es muy dependiente de la temperatura, disminuye en gran medida cuando la temperatura aumenta. Un cambio de viscosidad refleja un cambio conformacional en la molécula de gellan, ya que se transforma de manera ordenada de forma no agregada de doble hélice a bobina al azar (Robinson et al., 1987). El cambio conformacional es reversible y la temperatura de transición, que depende del tipo de ión que existe en el medio, normalmente tiene lugar entre 25⁰ C y 50⁰ C. La dependencia de la viscosidad de la temperatura permite utilizar gomas a una alta concentración sin tener problemas de manejo por alta viscosidad.

En agua desionizada, la goma gellan muestra un comportamiento Newtoniano a concentraciones por debajo de 0,9% pero comportamiento plástico por encima de 1,0% a 25⁰ C, con un esfuerzo umbral de 10 dyn/cm² (1 Pa). La gelificación tiene lugar durante el enfriamiento en soluciones que tienen una concentración por encima de 0,8%. Sin calcio añadido, los geles se funden cuando son recalentados. Con la adición de calcio (6mM CaCl₂), los módulos dinámicos de una solución de gellan al 0,2% muestran altos valores a bajas temperaturas y experimentan un aumento con un aumento de temperatura de aproximadamente 80⁰ C, entonces disminuye rápidamente, exhibiendo una temperatura de fusión más alta con el calcio (Tako et al., 1989).

Bajo condiciones neutras, las soluciones de goma gellan son muy estables, capaz de soportar hasta 80⁰ C durante varias horas sin degradación de ésta (Sanderson, 1997). Si a las

altas temperaturas le acompaña condiciones ácidas, se produce una degradación hidrolítica que da lugar a una pérdida secuencial de la fuerza del gel. Mientras se encuentra sujeta a degradación ácida, la goma gellan es más estable que muchas gomas tales como el carragenato y el agar.

3. Gelificación.

El paso inicial de gelificación de la gellan tiene lugar a través de la formación de dobles hélices, seguida por una asociación inducida por sus iones (Gibson, 1992). Calentando y enfriando soluciones de goma gellan permite que las fibrillas formen con moléculas vecinas una doble hélice (Gunning, 1990). En presencia de iones, estas fibrillas se agregan para formar una estructura tridimensional, formando un gel Figura 2.4.4.

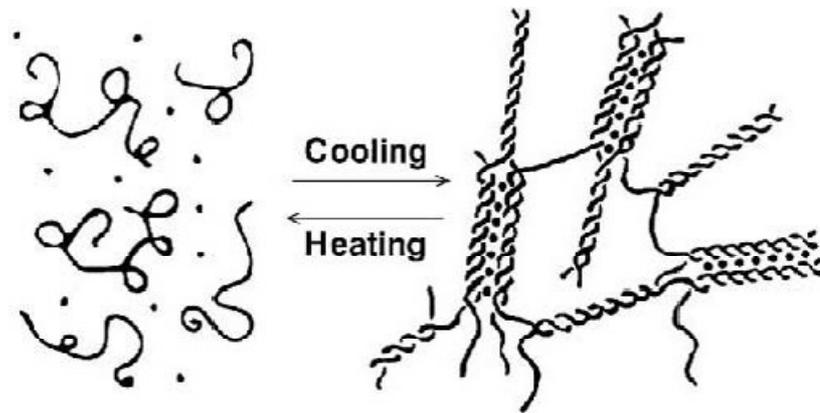


Figura 2.4.4. Mecanismo modelo propuesto para la gelificación de la gellan.

Ya que la goma gellan se puede hidratar en frío con el uso de secuestrantes, la adición controlada de iones divalentes se puede usar para formar geles. Presumiblemente, las fibrillas de goma gellan nunca se funden al azar y sólo requieren iones para inducir la agregación. Los geles estables más coherentes se pueden hacer por calentamiento y enfriamiento de goma gellan en presencia de iones que inducen la formación del gel. Lo más óptimo es calentar la disolución y añadir los cationes antes de ésta se enfríe. Existe una amplia variedad de cationes con las que la goma gellan de bajo acilo forma geles, como son el calcio, el magnesio, el sodio y el potasio, así como protones. Los iones divalentes son más eficientes en la promoción de la gelificación de la goma gellan de bajo acilo. La fuerza del gel aumenta con la concentración de cationes hasta alcanzar un máximo. La adición de más iones da lugar a la disminución de la fuerza del gel debido a la sobre conversión de la goma gellan con el exceso de iones. La concentración de iones para una formación óptima de gel generalmente es

independiente de la concentración de goma pero se reduce cuando aumenta niveles de azúcar en el medio.

4.- Geles fluidos.

Los geles fluidos de goma gellan son dispersiones con una estructura basada en la existencia de agregados poliméricos gelificados (partículas gelificadas), que pueden presentar propiedades intermedias entre las de los geles fuertes y débiles, pero más cercanas a estos últimos. Muestran un esfuerzo umbral aparente, es decir, un esfuerzo finito que debe ser excedido para que el sistema fluya a una velocidad de cizalla significativa. Ciertos geles fluidos han demostrado ser muy eficaces para suspender partículas, siempre que el esfuerzo ejercido por la acción de la gravedad sobre las partículas sea menor que el esfuerzo umbral (CP Kelco, 2002).

Para explicar la producción-formación de geles fluidos, Norton et al. (2000), consideraron un modelo de partículas de microgel esféricas en suspensión. El proceso de formación de las partículas es de nucleación y crecimiento, donde la viscosidad aumenta con la evolución de la estructura. El tamaño y número de partícula dependen de la velocidad de cizalla empleada en el proceso de fabricación y de la concentración. Por tanto, las propiedades de los geles fluidos dependen de la concentración de biopolímero y del proceso de preparación (velocidad de cizalla). (Norton, 2000). El efecto de la cizalla es menos evidente a altas concentraciones de biopolímero, seguramente debido a que a estas concentraciones, incluso a las velocidades de cizalla más altas empleadas, se produce un número de partículas tales que están próximas a la fracción de máximo empaquetamiento (Norton, 2000).

Para obtener un gel fluido de goma gellan, los sistemas deben formularse para una gelificación débil, bien controlando la concentración y tipo de iones que promueven el gel o la concentración de goma gellan, o bien, controlando la cizalla aplicada durante o después de punto de transición de fase sol a fase gel. (Sworn, 1995).

Los geles fluidos se difieren de los geles débiles por tener espectros mecánicos con una gran dependencia de G' y G'' de la frecuencia y una separación entre ellos más pequeña, pero la principal distinción en la respuesta al esfuerzo unidireccional (curvas de flujo o creep).

En estado desordenado, las dimensiones de ovillo de polielectrolitos tales como gellan se expanden por repulsión electrostática intramolecular. Al aumentar la concentración de los cationes alcalinos añadidos las repulsiones son apantalladas por aniones y cationes simples,

con un consecuente descenso en las dimensiones de los ovillos de polielectrolito, lo cual conduce a la reducción de la viscosidad y de los módulos G' y G'' . El descenso de la viscosidad intrínseca con el aumento de la concentración de sal ha sido usado para caracterizar la rigidez del polielectrolito (Smidrød and Haug, 1971). Sin embargo, cuando el polímero está en una conformación ordenada, resistente a la contracción, la carga apantallada por la sal de cationes alcalinos añadida tiene un efecto opuesto de la mejora de la reología, por supresión de la repulsión entre las estructuras ordenadas y facilitando así la agregación. Tal comportamiento ha sido observado con la adición de KCl a goma gella Na^+ al 1 wt % en el estado desordenado y estado ordenado. (Nishinari, 1996;Nishinari, 1998).

Se ha conseguido la formación de geles estables a una temperatura superior a 100°C con la adición una baja concentración de Ca^{2+} a goma gellan comercial (Gibson and Sanderson, 1997). No se muestra diferencia de la fuerza del gel entre los geles preparados con los cationes del Grupo II (alcalino-terreos), aunque los metales divalente Zn^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} , formaron geles más fuertes(Grasdalen y Smidsrød, 1987). Sin embargo, Tang, Tung and Zeng (1996), que los geles de gellan preparados con Ca^{2+} son entre 1,1 y 1,4 veces más fuertes que los que se forman con Mg^{2+} .

Está bien establecido que la concentración de cationes divalentes requerido para la gelificación de goma gellan es mucho más baja que la de cationes monovalentes, y que el gel resultante tiene mayor estabilidad térmica (Gibson y Sanderson, (1997); Grasdalen y Smidsrød, (1987); (Milas and Rinaudo, 1996); (Miyoshi et al., 1994a); (Miyoshi et al., 1995); (Miyoshi et al., 1994b). En realidad, el contenido de cationes divalentes en goma gellan comercial normalmente es suficiente para dar geles fuertes y estables sin la adición extra de sal. Sin embargo, cuando cationes divalentes y monovalentes están presentes juntos, como ocurriría si sales con CaCl_2 o MgCl_2 se añaden a la disolución de gellan en forma de una sal monovalente o mezclada, los procesos de gelificación y de fusión, y las propiedades del gel pueden ser complejos y difíciles de interpretar.

Las aplicaciones de los geles fluidos son resultado de sus propiedades reológicas coloidales. Estas les confiere, sin la presencia de un aceite, un comportamiento de yield stress controlado (Norton, 2000). Su flujo altamente pseudoplástico proporciona suspensiones muy eficientes combinado con una baja viscosidad a altas velocidades de cizalla. Estos resultados de baja viscosidad, hace que sea muy eficiente suspendiendo pulpa de fruta en bebidas y mermeladas. Otras propiedades importantes de los geles de fluidos de goma gellan son la temperatura de gelificación (setting temperatura), el grado de estructura y la estabilidad

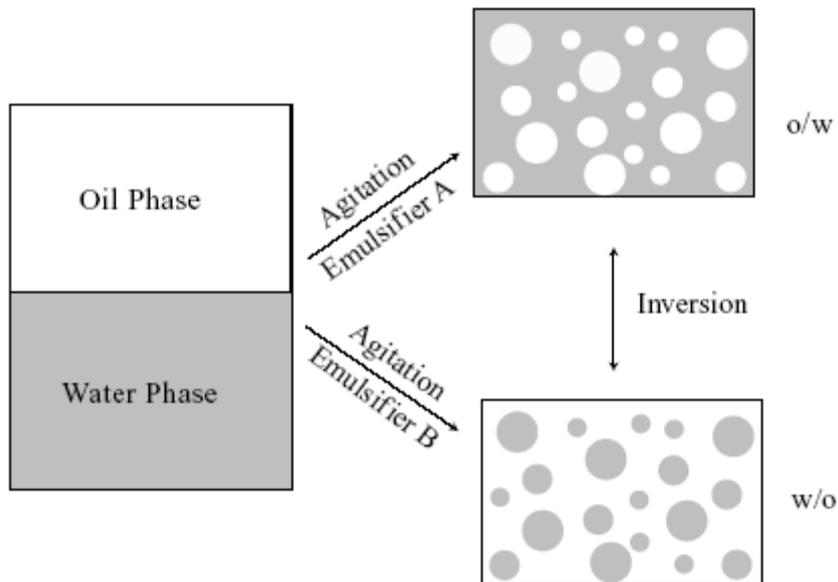
térmica. Todas estas propiedades son, como en los geles normales sin cizallar, dependientes de la concentración de goma gellan y del tipo y concentración de los iones que promueven la gelificación. (CP Kelco, 2002).

2.5. Emulsiones.

Una emulsión es una dispersión de una fase en otra en la cual es inmisible, normalmente en presencia de otro componente llamado emulsionante. Una de las fases se encuentra suspendida en forma de gota, fase dispersa, en la otra, fase continua, habiendo una capa interfacial entre ambas ocupada necesariamente por algún material tensioactivo. El tamaño de las gotas suele estar comprendido entre 0,1 y 100 μm (Walstra 1996a, b) (Morrison and Ross, 2002). En alimentación se pueden destacar tres tipos de emulsiones:

- Emulsiones aceite en agua (O / W), donde las gotas de aceite están dispersas en la fase continua acuosa. Las propiedades de este tipo de emulsión se puede controlar variando el emulsionante usado y cambiando los componentes presentes en la fase continua.
- Emulsiones agua en aceite (W / O), como la mantequilla y la margarina. Su estabilidad depende más de las propiedades de la fase oleosa y del emulsionante que de la fase acuosa.

Mediante calentamiento es posible la inversión de una emulsión O / W en otra W/O.



- Emulsiones agua-aceite-aceite (W / O / W), las cuales son emulsiones O / W, cuyas gotas contienen gotas de agua. En este tipo de emulsiones es más difícil de controlar la estabilidad, porque las gotas de aguas contenidas en las gotas de aceites deben estar estables

y, a su vez, estas últimas deben ser estables dentro de la fase continua (Morrison and Ross, 2002).

2.5.1.- Emulsiones aceite en agua.

El aceite y el agua no pueden coexistir debido a la energía superficial creada en la interfase aceite- agua (energía libre de Gibbs). Debido a dicha tensión interfacial entre el aceite y el agua, se intenta minimizar esta energía haciendo el área de interfase lo más pequeña posible. En ausencia de tensioactivos, se produce coalescencia, que da lugar a la separación de capas de aceite y de agua. La presencia de moléculas de tensioactivos adsorbidas en la interfase disminuye la tensión interfacial entre la fase oleosa y la acuosa, de manera que se reduce la fuerza impulsora para producir coalescencia. Muchos emulsionantes, como las proteínas no reducen la tensión interfacial pero inhiben la coalescencia alterando las propiedades viscoelásticas de la interfase. El material adsorbido puede prevenir también el acercamiento de gotas de aceite próximas debido a la formación de superficies cargadas que hace que se repelan unas a otras o, creando una capa de gran extensión que prohíbe el acercamiento entre gotas. Así, aunque las emulsiones son termodinámicamente inestables, se puede controlar la cinética de desestabilización y producir emulsiones con tiempos de vida largos. (Dalglish, 2004).

El comportamiento funcional de las emulsiones alimentarias aceite en agua está relacionado con su estabilidad y se controla por las tres fases de la emulsión.

- Fase dispersa: la fase oleosa afecta la funcionalidad de la emulsión, principalmente en el grado de cristalinidad o de su habilidad para cristalizar.
- Fase continua: las gotas oleosas que forman parte de la estructura de la emulsión interacción de alguna manera con otros componentes que estén presentes en la fase continua. Estas interacciones pueden tener lugar entre las propias gotas de aceites produciendo gelificación o floculación, pero también son posibles otros tipos de interacciones. Si los componentes que están presentes en la fase acuosa tienden a formar geles, las gotas de la fase dispersa actúan simplemente como partículas de relleno. Por otro lado, la capa interfacial de las gotas de la emulsión pueden interaccionar con los componentes de la fase acuosa para gelificarse.

Parece que las interacciones entre las gotas de emulsión y los demás componentes del alimento pueden ser complejas y que la estructura de la emulsión puede depender de los componentes y del procesado (relación tiempo de adición y temperatura).

- Emulsionante: es una especie química que ocupa la región interfacial entre la fase continua y las gotas de aceite. Son moléculas anfifílicas que poseen un grupo hidrófilo y otro hidrófobo, que proporcionan afinidad por ambas fases. Los estabilizadores de emulsión son moléculas poliméricas de alto peso molecular, que forma una capa de protección estérica alrededor de las gotas dispersas. (Kirk Othmer, 2011).

Las emulsiones estudiadas en este trabajo contienen como emulsionantes tensioactivos poliméricos, que se describen más detalladamente en el capítulo 2.2.

2.5.2. Propiedades de las emulsiones.

Para caracterizar una emulsión las variables más estudiadas son:

- El tipo de emulsión que se está estudiando, es decir, O/W o W/O.
- Distribución de tamaño de gotas. Tanto el tamaño de las gotas dispersas como la amplitud de la distribución de tamaño repercuten de un modo importante en la estabilidad física. Las gotas más pequeñas constituyen generalmente emulsiones más estables. El tamaño de gota dependerá de la energía y la cantidad de emulsionante necesarias para producir la emulsión. (Walstra, 2000).
- Composición y grosor de la capa superficial en torno a la gota. La región interfacial sólo es una fracción significativa, a efectos de tamaño, en una emulsión con un tamaño de gota inferior a 1 μm (McClements, 2005). Determina la tensión interfacial, las fuerzas coloidales, la estabilidad, etc.
- La composición de la fase continua, que determina las relaciones entre el disolvente y el emulsionante y, por tanto, las interacciones coloidales. (Walstra, 2000).

2.5.3. Formulación de emulsiones.

La mayoría de las emulsiones son mucho más complejas que un sistema de tres fases (oleosa, acuosa y emulsionante). La fase acuosa suele contener una gran variedad de componentes solubles, como azúcares, sales, ácidos, bases, tensioactivos, proteínas y carbohidratos; la fase oleosa contiene normalmente una mezcla de varios componentes solubles lipídicos; y la región interfacial puede contener una mezcla de varios componentes con actividad superficial, como son proteínas, fosfolípidos y tensioactivos. Por lo tanto, las emulsiones son materiales complejos en composición y estructura, con una gran variedad de factores que influyen en sus propiedades.

Los ingredientes de la emulsión son, por lo tanto, decisivos en la elaboración del producto, pero no sólo el tipo de ingredientes, sino el orden de adición. El protocolo de preparación es muy importante y se debe tener un control estricto del mismo. Las características organolépticas (en el caso de emulsiones alimentarias) y reológicas de las emulsiones son sensibles a la estructura del material, que podría cambiar según se prepare de una manera u otra. Además, las propiedades de los ingredientes a menudo varían de un lote a otro, por lo que hay que estudiar como se comportan bajo distintas condiciones para ajustar las operaciones de procesado con el fin de que la emulsión final tenga las propiedades requeridas (McClements, 2005).

En la formulación de emulsiones alimentarias es conveniente asegurar la óptima funcionalidad de cada ingrediente, de modo que se consiga la textura y apariencia deseadas. (Dickinson and Stainby, 1987).

2.5.4. Procesado de emulsiones.

Para conseguir mejorar la calidad de las emulsiones, desarrollar productos nuevos y disminuir los costes de producción, se necesita conocer por completo los procesos físicos que tienen lugar durante la formación de las mismas. Por lo tanto, las condiciones de procesado, al igual que los ingredientes y el protocolo experimental, influyen en las propiedades físico-químicas y organolépticas (en caso de emulsiones alimentarias) de la emulsión. (McClements, 2005).

La formación de una emulsión puede implicar una única etapa o un número consecutivo de etapas, dependiendo de la naturaleza del material del que se parte y del método utilizado para su formación. Primero es necesario dispersar cada ingrediente en la fase en la que es más soluble. La intensidad y duración del proceso de mezclado depende del tiempo requerido para disolver y distribuir uniformemente los ingredientes (McClements, 2005).

Para obtener una emulsión a partir de dos líquidos inmiscibles es necesario llevar a cabo una homogenización o emulsificación, que tiene lugar en un homogeneizador (Loncin and Merson, 1979). La reología de ambos líquidos es una variable crítica en el proceso de emulsificación. Es también importante la tensión interfacial, ya que es necesario estabilizar las gotas tan pronto como se formen. Esto se debe a que los estabilizadores de alto peso molecular no son emulsionantes eficientes durante la formación de la emulsión. El aumento de

la concentración de emulsionante disminuirá el tamaño de las gotas hasta el punto adecuado donde la hidrodinámica del sistema se convierte en un factor importante.

Cuando los líquidos se colocan en un recipiente, tienden a adoptar el estado más favorable termodinámicamente, que consiste en una capa de aceite encima de la capa de agua. Esto es así, debido a que se minimiza el área de contacto entre los dos líquidos inmiscibles. Para promover la emulsión, es necesario aportar energía con el fin de romper y entremezclar las dos fases, favoreciéndose por un mecanismo de agitación (Walstra, 1993). Inmediatamente después de la agitación, la emulsión formada es opaca debido a la luz dispersada por las gotas de la fase dispersa de la emulsión (Farinato and Rowell, 1983). Las gotas de aceite formadas durante la agitación mecánica están constantemente moviéndose alrededor y colisionando frecuentemente, coalesciendo con las gotas vecinas (Walstra, 1993). Como el proceso continúa, las gotas grandes formadas se mueven hacia la parte superior del recipiente debido a la gravedad y se unen con otras para formar una capa separada. Como consecuencia, el sistema vuelve a su estado inicial. Para formar una emulsión que sea estable por un periodo de tiempo razonable, debe evitarse la unión de las gotas después de haberse formado. Esto se puede mejorar teniendo presente una concentración adecuada de emulsionante durante el proceso de homogeneización. El emulsionante se adsorbe en la superficie de las gotas durante la homogeneización, formando una membrana protectora que impide que las partículas se acerquen lo suficiente para coalescer. El tamaño de gota producido durante la homogeneización depende de la generación inicial de las gotas de menor tamaño y de la rápida estabilización de estas gotas frente a la coalescencia una vez formadas.

Muchas de las propiedades fisicoquímicas y de las emulsiones dependen del tamaño de gotas que contienen. Uno de los objetivos de la homogeneización es producir una emulsión en la que la mayoría de las gotas de la fase dispersa estén dentro de un intervalo óptimo. Por tanto, es importante conocer cuáles son los factores que determinan el tamaño de las gotas durante el proceso de homogeneización. Fabricar gotas es fácil, romperlas en otras más pequeñas es difícil.

El tamaño de las gotas producidas en la homogeneización depende de un balance entre dos procesos físicos opuestos: la ruptura de las gotas y la coalescencia (Figura 1). El tamaño de las gotas producidas durante la homogeneización depende de un balance entre el tiempo para que el emulsionante se adsorba en la superficie de una gota y el tiempo en el que colisionan las gotas más próximas.

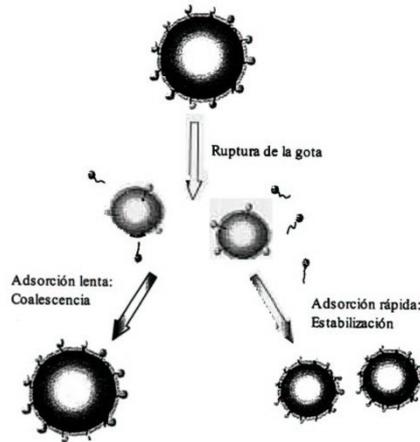


Figura 1. Formación y tamaño resultante de las gotas dependiendo de la velocidad de adsorción del tensioactivo.

Se produce un balance entre las fuerzas interfaciales, que tienden a mantener las gotas juntas y las fuerzas de ruptura generadas por el homogeneizador (Walstra, 1996b):

- Fuerzas interfaciales

Las gotas de una emulsión tienden a ser esféricas, ya que esa forma minimiza el contacto desfavorable energéticamente entre las áreas de las fases oleosa y acuosa. Si la gota cambia de forma o se rompe en gotas más pequeñas, se aumenta el área de contacto y por lo tanto requiere un aporte de energía (McClements, 2005). La fuerza interfacial responsable de mantener una gota en su forma esférica se relaciona con la *Presión de Laplace* (ΔP), que actúa a través de la interfase aceite-agua hacia el centro de la gota para que la presión sea mayor dentro de la misma que fuera de ella:

$$\Delta P = \frac{2\Gamma}{r}$$

donde Γ es la tensión interfacial y r el radio de la gota. La presión requerida para romper una gota aumenta al aumentar la tensión interfacial o al disminuir el tamaño de gota por ello, las gotas pequeñas son más difíciles de romper. Aquí se comprueba que el emulsionante, al reducir la tensión superficial, disminuye la energía requerida para romper la gota. Para deformar y romper la gota durante la homogeneización es necesario aplicar una fuerza externa significativamente mayor que la fuerza interfacial (Walstra, 1996b).

- Fuerzas de ruptura

Las fuerzas de ruptura que actúan en una gota durante la homogeneización dependen de las condiciones de flujo (laminar, turbulento o cavitacional) y del tipo de homogeneizador utilizado (Phipps, 1985). Para que una gota se rompa durante la homogeneización, las fuerzas de ruptura deben superar a las fuerzas interfaciales, y su duración debe ser mayor que el tiempo requerido para deformar la gota (Karbstein and Shubert, 1995). La susceptibilidad de una gota a la ruptura es caracterizada por el número de Weber (We), que es una relación entre las fuerzas de ruptura y las fuerzas interfaciales (Walstra, 1983). El número de Weber también se conoce como número capilar:

$$We = \frac{\gamma \eta_c d}{2\Gamma}$$

donde $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla, Γ es la tensión interfacial, η_c es la viscosidad de la fase continua y d es el diámetro de la gota.

Para un sistema determinado es posible definir un número de Weber crítico, valor para el cual, las gotas son estables antes de romperse. Si una emulsión tiene un número de Weber por encima de su valor crítico, las gotas se romperán. El número de Weber depende de las características físicas de las fases oleosa y acuosa.

La facilidad con la que una gota puede ser rota durante la homogeneización aumenta al disminuir la tensión interfacial, por lo que es posible producir gotas de tamaños menores por la presencia del emulsionante, que reduce la tensión interfacial (Walstra, 1993). Existen otros factores que determinan la efectividad de un emulsionante en la reducción del tamaño de las gotas. Hay que considerar la velocidad de adsorción del emulsionante en la superficie de las gotas. Inmediatamente después de su formación, las gotas tienen baja concentración de emulsionante adsorbido en su superficie por lo que son más difíciles de romper (por su alta tensión interfacial). Al acumularse el emulsionante en la superficie, disminuirá la tensión interfacial y facilitará la ruptura de las gotas. Por lo tanto, a mayor rapidez de adsorción del emulsionante en la superficie de las gotas durante la homogeneización, menor tamaño de gotas se conseguirá.

Las emulsiones son sistemas altamente dinámicos en los que las gotas se mueven y frecuentemente colisionan con otras. Las colisiones entre gotas son muy rápidas durante la agitación mecánica. Si las gotas no están protegidas por una membrana de emulsionante suficientemente fuerte serán propensas a coalescer cuando colisionen unas con otras (Walstra, 1997). Inmediatamente después de la ruptura de una gota de la emulsión es necesario formar

una membrana lo suficientemente concentrada de emulsionante alrededor de la nueva superficie formada antes de que pueda colisionar con otras gotas y así, prevenir la coalescencia. El tamaño de las gotas producidas en la emulsión dependerá entonces de la relación entre el tiempo de adsorción del emulsionante en la superficie (τ_{ads}) y el tiempo de colisión entre dos gotas (τ_{col}), que depende del perfil de flujo que experimentan las gotas y de la naturaleza del emulsionante. Durante el procesado de las emulsiones se debe minimizar la coalescencia durante la homogeneización asegurando que $\tau_{ads}/\tau_{col} \ll 1$.

Las gotas pueden llegar a estar cubiertas por el emulsionante y pueden encontrarse unas con otras, colisionar y coalescer. Esto suele ocurrir durante el paso de la emulsión a través de una válvula o durante la agitación en un recipiente. Entonces, las gotas no están suficientemente cubiertas por el emulsionante antes de colisionar. Realmente, la situación durante la emulsificación es más complicada. Las gotas se rompen en otras más pequeñas, éstas a su vez en otras más pequeñas, etc. Durante este proceso las condiciones cambian, el tamaño disminuye y la concentración de emulsionante en la fase continua decrece marcadamente porque aumenta la superficie de interfase. Especialmente al final del proceso de formación, las gotas son propensas a recalescer cuando colisionan, a medida que la relación τ_{ads}/τ_{col} es mayor para un menor tamaño y una menor concentración de emulsionante (también para una mayor fracción de fase dispersa) (Walstra, 1997).

El tamaño de gota producido durante la homogeneización depende de un gran número de características del emulsionante: la relación de emulsionante en la fase dispersa, debe haber el suficiente emulsionante para cubrir completamente la superficie de las gotas formadas; el tiempo requerido para trasladar el emulsionante de la fase continua a la superficie de las gotas, a mayor tiempo de adsorción menor tamaño de gota; la probabilidad de que una molécula de emulsionante sea adsorbida en la superficie de las gotas durante un choque, mejorará la eficiencia de la adsorción y el tamaño de gota será menor; la reducción de la tensión interfacial por el emulsionante, con la reducción óptima, el tamaño de gota será menor; la efectividad de la membrana de emulsionante para proteger a la gota frente a la coalescencia, a mejor protección menor tamaño de gota.

1. Mezcladores de alta velocidad.

Los mezcladores de alta velocidad son los más utilizados para la homogeneización directa de las fases acuosa y orgánica (Fellows, 1988). Los líquidos a mezclar se colocan en un recipiente de volumen variable (figura 2), y son agitados por un rotor o rodete que gira a altas velocidades (entre 20 y 20000 rpm). La rápida rotación de la hélice genera una combinación de

gradientes de velocidad longitudinal, rotacional y radial en el líquido que rompe la interfase entre agua y aceite, entremezclando los líquidos y rompiendo las gotas grandes en otras más pequeñas (Fellows, 1988). La agitación generalmente implica un aumento de la temperatura en la emulsión debido a la transformación de energía mecánica en calor por disipación viscosa, por ello es necesario controlar la temperatura del recipiente durante el proceso de emulsificación.

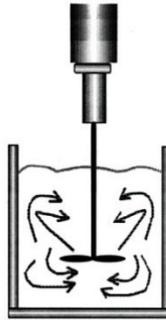


Figura 2. Mezclador de alta velocidad

2. Molinos Coloidales.

Este tipo de homogeneizadores es muy apropiado para el tipo de emulsiones viscosas como las que se estudian en este trabajo, ya que consiguen tamaños de gotas de varias micras (figura 3). Los líquidos a mezclar se alimentan al molino, bien directamente, o bien en forma de una emulsión grosera ya existente, ya que el equipo es más eficiente reduciendo el tamaño de las gotas de una emulsión preexistente (homogeneización secundaria) que la homogeneización de las dos fases por separado (homogeneización primaria). Para producir esta “pre-emulsión” sería necesario el uso de un mezclador de alta velocidad de capacidad adecuada. La alimentación al molino fluye a través de una separación estrecha entre dos discos: el rotor (disco que gira) y el estator (disco fijo). La rápida rotación del rotor genera un esfuerzo de cizalla en el hueco existente entre los discos que rompe las gotas grandes en gotas más pequeñas. Se puede variar la intensidad del esfuerzo de cizalla mediante la variación del espacio entre los discos, la velocidad de rotación o utilizando superficies de disco rugosas o dientes intercalados. La ruptura de las gotas puede mejorarse aumentando el tiempo de residencia en el molino o recirculando la emulsión por el equipo más de una vez. Suele ser necesario tener algún enfriador como parte del equipo para evitar el aumento de temperatura causado por la fricción.

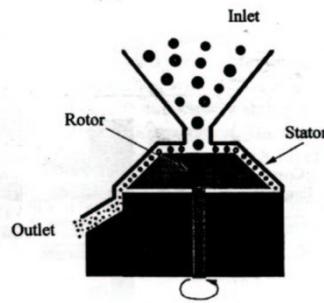


Figura 3. Molino coloidal

3. Homogeneizadores de alta presión.

Los homogeneizadores de válvula a alta presión son los más utilizados para la producción de emulsiones finas. Para ello, una pre-emulsión se prepara normalmente utilizando un agitador de alta velocidad y se alimenta directamente al interior del homogeneizador de válvula a presión. El homogeneizador tiene una bomba que impulsa la preemulsión a una cámara en su movimiento hacia atrás y la fuerza a pasar a través de una estrecha válvula hacia el final de la cámara en su movimiento hacia delante. Al pasar la preemulsión por la válvula, experimenta una combinación de fuerzas de cizalla en condiciones de flujo turbulento y cavitacional, lo cual provoca que las gotas mayores se rompan en gotas más pequeñas (Phipps, 1985). Se han diseñado una gran variedad de válvulas para diferentes aplicaciones. Los homogeneizadores comerciales utilizan válvulas que permiten modificar el orificio por el que debe pasar la emulsión (normalmente entre 15 y 300 μm). Al disminuir la distancia se incrementa la presión en la gota al pasar por la válvula, favoreciendo la rotura. Por otro lado, estrechando la distancia aumenta la energía requerida para formar la emulsión, de este modo aumenta el costo de procesado. Los experimentos han demostrado que existe una aproximación lineal entre el logaritmo de la presión de homogenización y el logaritmo del diámetro de la gota (Walstra, 1983; Phipps, 1985). Se pueden utilizar ecuaciones empíricas para predecir la presión de homogeneización requerida en la preparación de una emulsión con un tamaño de gota dado. La producción con homogeneizadores industriales varía entre 100 y 20000 l h^{-1} , mientras que la presión de homogenización varía entre 3 y 20 MPa.

Algunos equipos comerciales utilizan un proceso de homogeneización de “dos etapas”, en el cual la emulsión es forzada a pasar por dos válvulas consecutivas. La primera válvula es a alta presión y es responsable de la rotura de las gotas, mientras que la segunda válvula es a baja presión y es responsable de la rotura de cualquier flóculo que se haya formado durante la primera etapa (Phipps, 1985).

Los homogeneizadores de válvulas de alta presión son adecuados para materiales de viscosidad media y baja, especialmente cuando se requiere un tamaño de gota pequeño. La fase acuosa y oleosa han sido mezclada antes de la homogeneización. Si la emulsión requerida debe ser muy fina, es necesario pasarla varias veces por el homogeneizador. Emulsiones con tamaño de gota del orden de 0.1 μm pueden formarse utilizando este método. El aumento de temperatura en un homogeneizador de válvula a alta presión es pequeño, pero puede ser apreciable si se recircula la emulsión o se utilizan presiones extremadamente altas. En este caso es necesario mantener la emulsión fría utilizando una carcasa de agua que atempere el homogeneizador.

- **Energía suministrada.**

Otra variable a tener en cuenta en la emulsificación, es la energía aplicada al sistema. Cuanto mayor sea dicha energía, menor es el tamaño de gota que se obtiene. Sin embargo, en ocasiones, un aumento de la energía aplicada por encima de un valor crítico puede producir el efecto contrario debido a un calentamiento excesivo de la emulsión. Esto es especialmente relevante en el caso de emulsiones estabilizadas por proteínas y emulsionantes de bajo peso molecular que tienden a formar una estructura tipo gel en el medio continuo, en los que una agitación excesiva puede destruir esta estructura (Gallegos et al., 1996). Por otro lado, el exceso de energía de emulsificación favorece el proceso de recoalescencia de las gotas que se produce simultáneamente a la ruptura de gotas durante el proceso de emulsificación (Franco et al., 1998). Para modificar la energía suministrada se juega con los cambios en la velocidad de agitación y el tiempo de duración del proceso.

- **Temperatura.**

La temperatura de emulsificación es otra variable que influye en la formación de la emulsión. A mayor temperatura se pueden generar tamaños de gotas menores si aumenta la solubilidad del emulsionante, disminuyendo así la tensión interfacial. No obstante, un exceso puede producir el efecto contrario ya que puede favorecer la recoalescencia de gotas ya formadas (Sánchez et al., 2000), debido a la disminución de la viscosidad de ambas fases y el aumento de la movilidad de las gotas. Además, en emulsiones estabilizadas con proteínas, un aumento de la temperatura podría inducir un cierto grado de desnaturalización de las proteínas favoreciendo la adsorción de las mismas en la interfase.

- **Las propiedades de ambas fase.**

La composición y las propiedades físico-químicas de la fase acuosa y oleosa influyen en el tamaño de gota obtenido durante la emulsificación. Las propiedades reológicas de dichas fases juegan un papel decisivo en los mecanismos de flujo implicados durante la emulsificación, así como en la facilidad con que las gotas se rompen como consecuencia de una deformación aplicada por el emulsificador (McClements, 2005). Por otra parte, la tensión interfacial depende tanto del tipo de aceite, como de la composición de la fase acuosa, que puede contener una amplia variedad de componentes.

- **Tipo y concentración de emulsionante.**

La presencia de emulsionantes en el medio durante la emulsificación, favorece la ruptura de las gotas y conduce, generalmente, a un descenso del tamaño de gota de las emulsiones, ya que hace descender la tensión interfacial y previene la recoalescencia de gotas. Estos fenómenos están determinados por las características y el tipo de emulsionante empleado.

La efectividad de un emulsionante en reducir el tamaño de gota, está determinada fundamentalmente por dos propiedades: su velocidad de adsorción en la interfase (Schubert y Armbruster, 1992) y la resistencia a la coalescencia de la capa interfacial que forma, que depende de sus propiedades estructurales y físico-químicas (Walstra, 1983, McClements, 2005).

- **Método de preparación.**

El protocolo de preparación de la emulsión influye en el proceso de emulsificación. Se ha demostrado que se consiguen mejores resultados si la fase orgánica se añade de lentamente y de forma intermitente.

- **Fracción en volumen de fase dispersa.**

Es la relación entre la concentración de emulsionante y la fracción en volumen de fase dispersa. Esta variable influye en el proceso de emulsificación y, por tanto, en las propiedades de la emulsión formada.

- **Tiempo de emulsificación.**

Un aumento de la duración de la emulsificación provoca un descenso del tamaño de gota (Franco et al., 1995b) pero la velocidad a la que esto ocurre desciende rápidamente. Esto es debido a que bajo unas determinadas condiciones de emulsificación, existe un cierto tamaño de gota que no puede reducirse, por lo que prolongar la emulsificación durante más

tiempo puede deteriorar la película interfacial y provocar un descenso de la estabilidad de la emulsión recién formada.

- **Tendencias e innovación en los equipos de emulsificación.**

Aparte de los mezcladores, molinos coloidales (sistemas rotor-estator) y homogeneizadores a presión, nuevas técnicas se están introduciendo, incluso a nivel industrial. Por ejemplo, los emulsificadores basados en ultrasonido, por membranas, tecnología “opposing jet”, dispersores a chorro, emulsificadores de válvula simple, doble o de diseño (Shuchmann y Karbstein, 2007).

2.5.5. Caracterización estructural de emulsiones concentradas.

En las emulsiones la distribución de las dos fases tiene un impacto importante en la estabilidad y la textura del producto. La distribución de la fase orgánica, el tamaño de las gotas, así como las interacciones entre ellas, influyen en las propiedades finales de la emulsión. Con el objetivo de controlar dichas propiedades, factores como la cantidad y la distribución del emulsionante, el tamaño de las gotas y la viscosidad de la fase acuosa son parámetros muy importantes en la producción de emulsiones (Langton et al., 1999).

El tamaño de las gotas varía según el producto, aunque también puede variar para un mismo producto. Esto significa que las gotas se encuentran en diferentes niveles estructurales, coloidales y microestructurales. Hay un límite teórico, de 74% de fase orgánica contenido en la emulsión, para formar gotas de igual tamaño: a mayor contenido de fase dispersa las gotas pueden ser deformadas, o bien puedan formarse muchas gotas pequeñas, que se pueden localizar entre las grandes gotas esféricas (Krog et al, 1985; Stauffer, 1996).

La distribución de tamaño de gotas (DTG) es el parámetro más importante para la caracterización de una emulsión. Dos emulsiones pueden tener el mismo diámetro de gota medio y exhibir comportamiento bastante diferente debido a la diferencia de su distribución de diámetros. Estabilidad, resistencia al cremado, reología, y reactividad química son algunos fenómenos en los que influye el tamaño y distribución de tamaños (Orr, 1996).

La concentración de gotas de las emulsiones y su distribución de tamaños determinan la mayoría de sus propiedades fisicoquímicas más importantes, incluyendo su caducidad, textura, apariencia y características organolépticas (McClements, 2005).

En el caso de que los tamaños de las gotas pudieran ser iguales se hablaría de una emulsión monodispersa. El tamaño de gotas de una emulsión monodispersa se caracterizaría

por un único parámetro, el radio o diámetro de las gotas. Sin embargo, la mayoría de las emulsiones son polidispersas, presentando un intervalo de tamaños de gotas y su caracterización es más compleja. Una caracterización completa implica conocer el tamaño medio y la distribución de tamaños de gota.

La caracterización completa de las emulsiones necesita de una amplia gama de técnicas experimentales, tales como estudios interfaciales, de difracción láser, de varios tipos de microscopía, ultrasonido, conductimétricos, reológicos, de dispersión de luz y retrodispersión, centrifugación y otros (Morrison y Ross, 2002; Schramm, 2005; McClements, 2005).

2.5.6. Estabilidad física de emulsiones. Efectos de envejecimiento.

Una emulsión es estable cuando el número, tamaño y distribución de tamaño de las gotas varía de forma imperceptible con el tiempo. Como ya se ha comentado, las emulsiones son inestables termodinámicamente debido fundamentalmente a la diferencia de densidad de las fases y al gran área superficial que presentan. En el seno de las fases existen mecanismos que tienden a agregar las gotas espontáneamente y destruir la estructura. Se puede estabilizar cinéticamente una emulsión dificultando la fusión de las gotas y la formación de agregados, mediante la modificación y optimización de las propiedades del emulsionante y/o la adición de agentes estabilizantes de la emulsión.

Se puede hablar de inestabilidad física cuando se produce una alteración en la distribución espacial u organización estructural de las moléculas. La velocidad a la que una emulsión se desestabiliza depende del mecanismo con el que lo hace, de su composición y de su microestructura, además de las condiciones a las que ha estado sometida durante su tiempo de vida. Pero también se debe tener en cuenta la inestabilidad química, cuando se produce una alteración de la estructura química de las moléculas y la inestabilidad microbiológica.

A. Factores que afectan a la estabilidad de emulsiones.

La estabilidad de una emulsión, en general, depende de las fuerzas entre partículas, de la reología de la fase continua, y de la distribución de tamaños de gota.

- Las fuerzas interparticulares en emulsiones surgen principalmente debido a tres tipos de interacciones: atractivas, repulsivas y estéricas (Rahalkar, 1992). Si las fuerzas atractivas superan a las interacciones repulsivas se agregan las gotas produciéndose la

floculación y la coalescencia. Además, la fuerza y naturaleza de las interacciones entre las gotas depende del tipo y concentración de emulsionante utilizado.

Las *interacciones atractivas* más comunes son las Fuerzas de Van der Waals, que aparecen debido a efectos de orientación, inducción y dispersión. Una pequeña cantidad de Fuerzas de van der Waals conduce a una atracción débil entre las gotas, dando lugar a la formación de una estructura reticular deseable para la estabilidad. Sin embargo, fuerzas de van der Waals fuertes conducen a la formación de agregados individuales, pudiendo llevar a la floculación.

Las *fuerzas repulsivas* surgen debido a una doble capa de iones que rodean la gota. Las interacciones repulsivas se pueden clasificar en interacciones de esfera rígida y de esfera blanda. Cuando la doble capa es fina y está pobremente desarrollada, la emulsión puede considerarse como formada por esferas rígidas. En este caso cuando las gotas se aproximan unas a otras hay poca variación en la energía de interacción hasta que las separaciones son muy pequeñas y aparecen fuerzas repulsivas fuertes y la energía de interacción aumenta hasta hacerse infinita. Las emulsiones, normalmente, tienen una doble capa bien desarrollada y predomina la interacción de esferas deformables. En este caso la interacción no se produce entre las esferas rígidas sino entre las dobles capas.

Las fuerzas de *interacción estérica* están presentes cuando las gotas poseen una capa adsorbida de emulsionante, caracterizado éste por las zonas hidrófilas de sus moléculas, que son capaces de extenderse apreciablemente hacia la fase continua, estructurando agua a su alrededor. La presencia de estabilizantes estéricos en la interfase conduce a un aumento de la extensión de la doble capa, aumentando las interacciones estéricas. Así, las gotas no se acercan lo suficiente como para que se produzca la floculación. Por tanto, la estabilización estérica tiende a minimizar las interacciones atractivas (Rahalkar, 1992).

- Tamaños de gota pequeños y una distribución de tamaños estrecha favorecen la estabilidad frente al cremado ya que la velocidad de sedimentación es una función del diámetro de gota.

B. Tipos de inestabilidad.

Las emulsiones pueden sufrir distintos tipos de cambios físicos (figura 4).

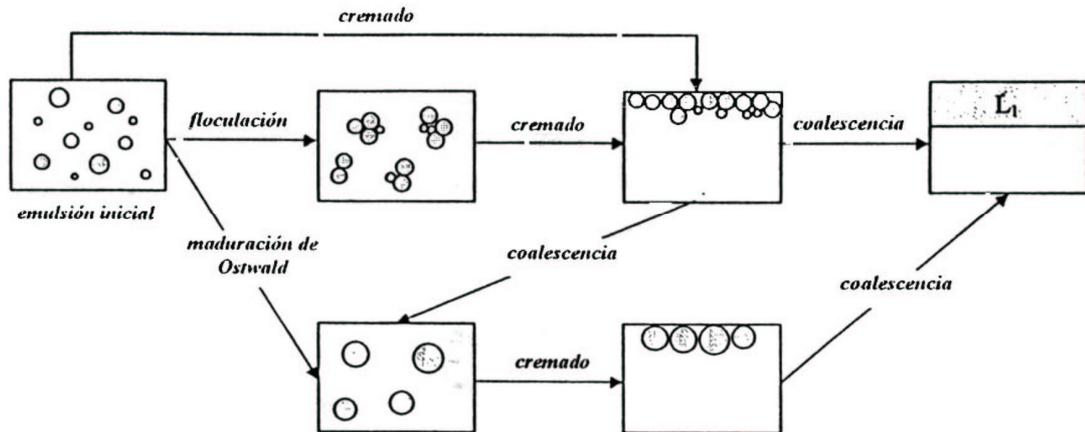


Figura 4. Cambios físicos en las emulsiones.

- Separaciones gravitacionales. El *cremado* y la *sedimentación* son formas de separación por gravedad. El *cremado* describe el movimiento de subida de las gotas debido a que tienen menor densidad que el líquido que las rodea (emulsiones O/W) mientras que la *sedimentación* describe el movimiento de bajada de las gotas que tienen mayor densidad que el líquido que las rodea (emulsiones W/O). No tiene asociado cambio de tamaño de las gotas. La velocidad de separación aumenta en el mismo sentido que la diferencia de densidad entre las fases y el diámetro de gota, y cuando disminuye la viscosidad.
- La *floculación* es una agregación de gotas, causada por las fuerzas atractivas interparticulares, sin cambio de tamaño en las gotas. No existe ruptura de la capa interfacial y puede ser un proceso reversible si no es demasiado intensa.
- La *coalescencia* también es una agregación de gotas, pero en este caso sí que se rompen las capas interfaciales, uniéndose las gotas y aumentando su tamaño. Generalmente ocurre tras una *floculación*, pero la *coalescencia* es irreversible.
- La *inversión de fase* es el proceso por el cual una emulsión aceite-en-agua se convierte en una emulsión agua-en-aceite o viceversa, a través de un cambio de temperatura o bien de concentración de uno de los componentes, o por adición al sistema de un nuevo componente.
- La *maduración de Ostwald* es el crecimiento de las gotas grandes a expensas de otras pequeñas. Cuanto menor es el diámetro de las gotas pequeñas mayor es la velocidad de maduración. Sólo ocurre cuando existe cierto grado de miscibilidad entre la fase acuosa y la oleosa. Por tanto, si las fases son totalmente inmiscibles, este comportamiento no se produce.

2.5.7. Emulsiones Agroquímicas.

Las formulaciones de productos de uso agroquímico dependen de las aplicaciones y de las propiedades físico-química de la materia activa. Entre las formulaciones típicas que se encuentran en el mercado se pueden destacar las emulsiones concentradas. Este tipo de productos son importante en agricultura para formular sistemas basados en disolventes orgánicos más respetuosos medioambientalmente. El disolvente debe ser estable (no cristalizar) a todas las temperaturas a las que se pueda ser sometidos durante la producción y el almacenamiento del producto (Mulqueen, 2003).

Una emulsión concentrada puede contener entre 30% y 50% de un líquido o de un ingrediente activo de bajo punto de fusión y 40% de agua como fase externa. Para garantizar una buena estabilidad de la emulsión para este tipo de sistemas acuosos durante un periodo de tiempo prolongado, tanto a temperaturas elevadas como a temperatura de congelación, las demandas de tensioactivo son muy importantes. Para producir emulsiones concentradas estables, se requieren anclajes irreversibles a las gotas de la fase oleosa y fuerte repulsiones estéricas entre las partículas (Reekmans, 1998).

Se pueden prevenir fenómenos de floculación irreversible creando una barrera energética que es suficiente para evitar que las gotas se acerquen unas a otras. Para ello, la estabilización estérica producida por tensioactivos no iónicos o poliméricos (copolímeros de bloque o de injerto) es la más eficiente. Usando tensioactivos macromoleculares, tales como gomas, proteínas o polímeros sintéticos, como por ejemplo copolímeros de bloque de tipo A-B o copolímero de injerto de tipo A-B-A, se produce películas muy estables y se reduce la coalescencia porque los grupos B (puntos de anclajes) se adsorben fuertemente dejando las cadenas A (puntos de estabilización, solvatadas fuertemente por el medio) en la solución para proporcionar la fuerte barrera estérica que se requiere para evitar la coalescencia.

Los tensioactivos poliméricos como Atlox 4912 (HLB= 5,5) y Atlox 4914 (HLB=6) son apropiados para mejorar la estabilidad física de la emulsión durante un tiempo prolongado. Estos tensioactivos o copolímeros anfifílicos deben combinarse con un copolímero de bloque de alto HLB de tipo A-B, como Atlas G-5000 (HLB =16,9), para alterar el HLB del sistema tensioactivo a favor de la formulación de una emulsión aceite en agua. Los disolventes típicos utilizados en este tipo de formulaciones, son disolventes aromáticos o isoparafinas. En una emulsión concentrada aceite en agua, las cadenas hidrofóbicas tales como PHSA, actúan como puntos de anclaje a la fase oleosa interna, mientras que la hidrofílica, un polientilenglicol de alto peso molecular proporciona la estabilidad de la fase acuosa externa. Como punto de

partida para una formulación, se recomienda entre 1% y 2,5% en peso de la formulación final. En Atlox 4912 es un copolímero de bloque de tipo A-B-A de alto peso molecular. Este peso molecular asegura la rápida difusión a la interfase de la emulsión. La extensión de las cadenas hidrofóbicas laterales en el interior de la fase orgánica puede ser varias veces mayor que un convencional éster C₁₈ sorbitan (Reekmans, 1998).

Los tensioactivos también afectan positivamente a la reología: el efecto adicional de estabilización inducida por los tensioactivos poliméricos permite reducir la cantidad mínima necesaria de espesante, que se traduce en emulsiones concentrada que fluye fácilmente y muestra una autodispersibilidad aceptable (Reekmans, 1998).

La fase orgánica usada en esta tesis como fase dispersa, es un disolvente respetuoso con el medio ambiente (green solvent), α -pineno. Es un disolvente terpénico que se puede producir a partir de la corteza de pinos o por destilación. Existe otro isómero, el β -pineno, que es más común en las resinas de pino norteamericano. La elección de α -pineno para este estudio se justifica por el hecho de que es más abundante en las resinas de pinos europeos. Ambos isómeros de pineno se pueden extraer de las resinas de otras coníferas y de otras plantas, como enebro. De hecho el contenido en ambos isómeros del pineno en el aceite esencial derivado del enebro alcanza un porcentaje superior al 80%. Se obtiene también a partir del aceite esencial del romero y a partir del aceite de eucalipto (Jäger, 2010). Las aplicaciones industriales de los isómeros del pineno incluyen la preparación de bebidas alcohólicas, como la ginebra (Wichtel, 2002).

2.5.8. Reología de Emulsiones.

Aspectos prácticos de la determinación de propiedades reológicas de emulsiones.

Muchas emulsiones de interés comercial son concentradas por lo que se pueden considerar materiales semisólidos o al menos con una alta estructuración. Un problema a tener en cuenta desde el punto experimental es que la toma de muestra y la colocación de la misma en un sistema sensor puede causar una cierta modificación estructural en la emulsión. Por este motivo es esencial permitir que la muestra relaje (se recupere estructuralmente) durante un tiempo (tiempo de equilibrado) que se puede determinar experimentalmente, antes de realizar cualquier ensayo reológico. Otro factor a considerar es que se debe controlar la historia térmica de una emulsión. Es bastante frecuente que la emulsión se conserve en frío (a unos 40^o C) y que luego se realicen medidas isotermas a temperaturas controladas por sistemas Peltier o circuladores termostáticos. Debe tenerse en cuenta que la inercia de la

estructura de la emulsión puede ser muy elevada y por tanto que requiera una aproximación suficientemente lenta a la temperatura de medida.

En no pocas ocasiones las medidas reológicas requieren un prolongado tiempo de medición, por lo que se deben usar medios que impidan la pérdida de agua por evaporación. Normalmente se usan “trampas de disolvente” o dispositivos similares para crear un ambiente de vapor saturado del disolvente de que se trate, que en muchas ocasiones es agua. Otra estrategia consiste en utilizar fluidos de sellado que impiden el contacto con el aire.

Las emulsiones son materiales heterogéneos y como tales pueden sufrir discontinuidades de concentración de la fase dispersa cerca de las superficies sólidas de los sensores de medición normales. De hecho, la aplicación de deformaciones por cizalla que distorsionen la estructura de la emulsión de forma irreversible, frecuentemente causa una expulsión de gotas de la fase dispersa de las cercanías de las superficies sólidas lisas, que constituyen los materiales estándar de sistemas sensores clásicos: cono-placa, cilindros coaxiales y placa-placa; así como en tuberías y capilares de superficie lisa. La posibilidad de que los fenómenos de deslizamiento ocurran también en condiciones viscoelásticas lineales ha sido apuntada por Goshawk y col (1998), aunque las condiciones experimentales utilizadas suscitan algunas dudas. La descripción en profundidad de este problema y los medios para remediarlo se han descrito fundamentalmente en la revisión de Barnes (1994) y los esclarecedores artículos de Franco y col. (1995) y de Plucinski y col. (1999). Las soluciones recomendadas hoy en día, pasan por el uso de sensores placa-placa de superficie rugosa y sensores tipo “vane” (Barnes, 2002).

Comportamiento de flujo en estado estacionario.

- *Influencia de la concentración de la fase dispersa.*

En emulsiones con una bajísima concentración de fase dispersa el comportamiento de flujo bajo cizalla en estado estacionario está fundamentalmente controlado por el comportamiento de la fase continua. Para estudiar la influencia sobre la viscosidad de la emulsión, generalmente, se usa la fracción en volumen de la fase dispersa (ϕ), por similitud con los tratamientos para suspensiones y teniendo en cuenta la importancia del volumen realmente ocupado de la fase dispersa en el medio continuo.

En suspensiones y emulsiones extremadamente diluidas ($\phi < 0,01$) la relación viscosidad/ ϕ viene recogida por la ecuación de Einstein, que fue desarrollada para suspensiones de partículas esféricas, todas de igual tamaño.

$$\eta_r = 1 + 2,5 \phi$$

Por tanto, puede observarse que en emulsiones muy diluidas la viscosidad relativa aumenta linealmente con la fracción en volumen. En emulsiones más concentradas la fracción en volumen ejerce una mayor influencia y el comportamiento puede cambiar de Newtoniano a no-Newtoniano. El carácter no-Newtoniano inicialmente es pseudo-plástico pero en sistemas muy concentrados puede llegar a ser “plástico” y exhibir viscoelasticidad. (Becher, 1983). Cuando la fracción en volumen de la fase dispersa aumenta, la viscosidad relativa llega a ser una función compleja de ϕ :

$$\eta_r = 1 + k_1 \phi + k_2 \phi^2 + k_3 \phi^3 + \dots$$

donde k_1 es el coeficiente de Einstein, que es igual 2,5 para “esferas duras”, k_2 es un coeficiente que tiene en cuenta las interacciones hidrodinámicas entre las gotas; k_2 normalmente describe la viscosidad para dispersiones con ϕ superiores a 0,2.

El aumento progresivo ϕ conduce a una transición de comportamiento newtoniano a no newtoniano (pseudoplástico), como consecuencia del aumento de las interacciones entre gotas. La evolución de los modelos matemáticos anteriores se realiza sobre la base de la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla (η_0). Los modelos inicialmente utilizados para emulsiones son equivalentes a los de suspensiones, analogía que puede ser válida hasta cierto punto. Si la ϕ no es demasiado alta como para que se produzca un empaquetamiento compacto de las gotas, las consecuencias de la diferencia principal entre emulsiones y suspensiones no se acrecentarán. Mientras que las últimas están constituidas por partículas rígidas, las primeras lo están por partículas flexibles y por tanto deformables. Por tanto, las gotas, a diferencia de las partículas sólidas se pueden deformar por cizalla y si se llega al empaquetamiento máximo también se pueden deformar por compresión de las interfases de gotas vecinas.

La ecuación más usada para relacionar la viscosidad o la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla y la ϕ , cuando la concentración de partículas es tal que ya existen interacciones entre ellas es la de Krieger- Dougherty:

$$\eta_r = (1 - \phi/\phi_m)^{-[\eta] \phi_m}$$

En esta ecuación ϕ_m (fracción máxima de empaquetamiento) y $[\eta]$ (viscosidad intrínseca) son los parámetros de ajuste. Un análisis más exacto debería tener en cuenta la influencia de la capa de emulsionantes alrededor de las gotas de las emulsiones ya que aumenta el valor real de ϕ (Tadros, 2005). Una de las diferencias a destacar entre las suspensiones y emulsiones es que éstas pueden alcanzar valores más altos de ϕ_m , debido a su flexibilidad.

Para concentraciones más altas, una de las ecuaciones más populares es la de Frankel y Acrivos, basada en las interacciones hidrodinámicas entre partículas esféricas adyacentes (Barnes, 1980):

$$\eta_r = (9/8) (\phi / \phi_m)^{1/3} / [1 - (\phi / \phi_m)^{1/3}]$$

Una corrección que tiene en cuenta las peculiaridades de las gotas, como esferas deformables, desarrollada a partir de consideraciones de mecánica de fluidos, se puede consultar en libro de Macosko (1994):

$$\eta = \eta_s \left[1 + \left(\frac{1 + \frac{5}{2} \eta_{dr}}{1 + \eta_{dr}} \right) \phi \right]$$

En la literatura pueden encontrarse numerosas ecuaciones alternativas que se han empleado tanto para suspensiones, como para emulsiones (Gallegos y Franco, 1999).

- *Influencia del tamaño medio de gota y de la distribución de tamaños.*

La influencia de estas variables es bastante parecida en emulsiones y en suspensiones. Un tamaño medio de partícula más pequeño y una distribución más estrecha favorece las interacciones entre las partículas y por tanto, la viscosidad y las propiedades elásticas de suspensiones y emulsiones (Barnes, 1980, Gallegos y Franco, 1998, Barnes, 2000).

- *Influencia de la viscosidad de la fase dispersa.*

Un caso particular, es cuando la fase dispersa tiene una viscosidad más baja que el medio de dispersión. Este problema fue considerado por Taylor que extendió el tratamiento

hidrodinámico de Einstein para suspensiones para el caso de gotas en un medio líquido. Taylor propuso la siguiente ecuación para η_r :

$$\eta_r = 1 + 2,5 [(\eta_i + 0,4 \eta_o) / (\eta_i + \eta_o)] \phi$$

donde η_r es la viscosidad de la fase dispersa y η_o es la viscosidad de la fase continua. Cuando $\eta_r \gg \eta_o$ (como en la mayoría de las emulsiones o/w), el término entre corchetes llega a ser igual a la unidad y la ecuación de Taylor se reduce a la ecuación de Einstein. Por otro lado, cuando $\eta_r \ll \eta_o$ (como en las espumas) el término entre corchetes es igual a 0,4 y el coeficiente de Einstein en lugar de 2,5 es igual a 1. Cuando η_r es comparable a η_o , el coeficiente de Einstein puede tomar valores entre 1 y 2,5 dependiendo de la relación η_r / η_o . Se debe mencionar que, el análisis tiene en cuenta una cierta deformación de las gotas, que puede estar restringida en el caso de que haya una película de tensioactivo o polímeros en la interfase. En este caso, el gradiente de tensión interfacial y/o viscosidad de superficie harán que estas gotas se asimilen a esferas rígidas y la emulsión se comporte de manera similar a dispersiones sólido/ líquido (Tadros, 1994).

- *Influencia de la viscosidad de la fase continua.*

La viscosidad del medio puede verse afectada por la presencia de aditivos tales como el exceso de emulsionante y agentes espesantes/estabilizantes que se añaden en muchas emulsiones industriales tanto para prevenir la sedimentación o cremado como para obtener la consistencia adecuada a la aplicación que se le va a dar a la emulsión.

La adición de polisacáridos es una estrategia habitual para garantizar la estabilidad de emulsiones no basadas en la floculación extensiva de las gotas. Dependiendo del tipo de polisacárido (con actividad interfacial o sin actividad interfacial) el uso de concentraciones demasiado bajas de los mismos puede conducir a aumentos de viscosidad transitorios por floculación por puentes (“bridging”) o por agotamiento (“depletion”), respectivamente (McClements, 2005). En ambos casos un aumento de la concentración de polisacárido logra evitar la floculación y cremado de la emulsión. El aumento de la concentración de hidrocoloide, repercute en la viscosidad de la fase continua. Por ejemplo, emulsiones O/W con una $\phi = 0.1$ pueden aumentar significativamente su estabilidad con goma xantana si se consigue un valor de η_o del orden de 1000mPa·s (Vélez y col, 2003). En emulsiones basadas en un medio continuo semi-sólido, por ejemplo salsas finas o mayonesas “light”, la viscosidad suele estar controlada por la del gel que forma la fase continua (Martínez y col, 2003). En estos

casos es importante que el tamaño de los poros de la estructura gelificada permita la inclusión de las gotas de fase dispersa (McClements, 2005).

- *Comportamiento viscoelástico de las emulsiones.*

La mayoría de las emulsiones alimentarias no se comportan ni como sólidos puros ni como líquidos puros, sino que presentan un comportamiento reológico parcialmente viscoso y parcialmente elástico. Son productos que manifiestan propiedades viscoelásticas. Por tanto, al aplicar una energía mecánica sobre él, parte de dicha energía se almacena dentro del material y parte se disipa. Por esta razón, cuando se aplica un esfuerzo a un material viscoelástico, no alcanza instantáneamente una determinada velocidad de deformación, ni vuelve a su estado original una vez que se ha dejado de aplicar, como ocurriría con un material elástico ideal.

La caracterización viscoelástica de un producto, y por tanto de las emulsiones, se ha usado fundamentalmente en el denominado intervalo de comportamiento lineal (LVR). A las deformaciones y esfuerzos asociados a dicho intervalo la estructura coloidal de las emulsiones no es destruida irreversiblemente como consecuencia del ensayo. Por tanto, el interés principal reside en que se pueden determinar funciones viscoelásticas que responden a la estructura coloidal de las emulsiones en condiciones similares a las que presentaría en ausencia de flujo (en condiciones prácticamente estáticas). Los ensayos viscoelásticos lineales se han usado para determinar la influencia de la formulación tanto cualitativa como cuantitativa de las emulsiones, para controlar el proceso de formación de las mismas, estudiar las variables de procesado, condiciones ambientales (temperatura) y la cinética de procesos de desestabilización.

Los estudios viscoelásticos no lineales son más complejos de interpretar y modelizar, por lo que han sido menos populares que los realizados en condiciones lineales. Merece destacarse el uso de ensayos de relajación no lineales, junto con ensayos en cizalla oscilatoria de baja amplitud, para aplicar el modelo no lineal de Wagner a mayonesas comerciales (Gallegos, 1992).

Los ensayos de fluencia (creep) fueron relativamente populares en los años 80, pudiéndose destacar los trabajos del laboratorio del profesor Sherman (Rivas y Sherman, 1983 a, b; Kiosseoglou y Sherman, 1983). Gladwell y col (1985) los aplicaron para emulsiones alimentarias O/W con aceite de soja, yema de huevo como emulsionante y goma xantana como estabilizante. Los resultados se ajustaron a un modelo de Burgers con dos tiempos de retardo, abarcando Φ de 0,2 a 0,7 (de emulsiones diluidas a concentradas). Más

recientemente Dolz y col (2007) han aplicado esta técnica incluyendo la etapa de recuperación para emulsiones tipo mayonesas con bajo contenido en calorías.

Los ensayos viscoelásticos dinámicos, en cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS), se popularizaron más tarde, al reducirse los costes de los reómetros capaces de ofrecer esta técnica.

Muñoz y Sherman (1990) utilizaron esta técnica para caracterizar un amplio abanico de mayonesas comerciales y salsas finas (“salad creams”), incluyendo productos con bajo contenido en aceite, estabilizados por hidrocoloides. Los resultados demostraron un predominio de la componente elástica sobre la viscosa en todos los casos y el fracaso de la regla Cox-Merz en este tipo de emulsiones. La influencia de la temperatura sobre resultados de SAOS de mayonesas comerciales entre 10^o y 40^o C, demostraron que los valores del exponente de la relación potencial del módulo de la viscosidad compleja con la frecuencia no variaba drásticamente en dicho intervalo, factor positivo considerando que estos productos podían estar sometidos a esas diferencias de temperatura durante su vida comercial (Berjano y col, 1990). El aumento de la concentración de la fase dispersa sobre resultados SAOS de emulsiones O/W concentradas (mayonesas) indicó claramente que se producía un incremento de la estructuración del entramado estructural compacto formado por floculación extensiva de las gotas de aceite (Gallegos y col, 1992). A concentraciones inferiores de fase dispersa, se han caracterizado emulsiones formuladas con ésteres de sacarosa y un emulsionante de alto peso molecular, obteniéndose espectros mecánicos con una larga zona pseudoterminal y una zona “plateau” (Franco y col, 1997). Estos autores calcularon los correspondientes espectros de relajación, ajustando los resultados a la ecuación de de-Rosa y Winter.

Los espectros mecánicos de muchas emulsiones concentradas se corresponden con la denominada zona “plateau”, en la que los valores de G' están por encima de G'' y presentan una débil dependencia respecto a la frecuencia. En esta zona se puede determinar el denominado módulo “plateau”, G_N⁰, que se ha relacionado con las mayores o menores interacciones existentes entre las gotas de la fase dispersa. Se ha utilizado también para relacionar los resultados reológicos con el diámetro medio de gota y la tensión interfacial, mediante la siguiente ecuación (Princen, 1986):

$$G_N^0 = a \phi^{(1/3)} (\phi - b) (\gamma/R_{32})$$

donde,

a y b son parámetros de ajuste

ϕ es la fracción en volumen de fase dispersa

y es la tensión interfacial

R_{32} es el radio asociado al diámetro de Sauter.

Otro modelo que relaciona la viscoelasticidad lineal con valores de tensión interfacial y la distribución de tamaños de partículas es el modelo de Palierne (1990)

Una expresión aproximada del modelo, eliminando la contribución de los diferentes tamaños de partículas es la siguiente:

$$G^* = G_c^* \left[\frac{1+3\phi H}{1-2\phi H} \right]$$

donde,

$$H = \frac{(4\sigma/R)(2G_c^*+5G_d^*)+(G_d^*-G_c^*)(16G_c^*+19G_d^*)}{(40\sigma/R)(G_c^*+G_d^*)+(2G_d^*+3G_c^*)(16G_c^*+19G_d^*)}$$

G^* es el módulo complejo de la emulsión.

G_c^* es el módulo complejo de la fase continua

G_d^* es el módulo complejo de la fase dispersa

ϕ es la fracción volumétrica total de las partículas

σ es la tensión interfacial

R es el radio asociado al diámetro medio volumétrico $D [4,3]/2$.

El modelo de Palierne se ha aplicado a emulsiones O/W con una fase continua controlada por la presencia de hidrocoloides (ejemplo. Mezclas de gomas xantana y guar). Esta fase continua presenta propiedades viscoelásticas tipo gel débil a concentraciones de biopolímeros relativamente bajas, lo que facilita la determinación experimental fiable de G_c^* (Pal, 1996). Este modelo se ha aplicado también a mezclas heterogéneas a nivel microestructural de polímeros (Zárraga, 2001).

Para ambos tipos de materiales, la ecuación simplificada del modelo sólo es buena para concentraciones bajas de la fase dispersa. A medida que dicha concentración va aumentando, los valores de G^* son cada vez más inferiores a los experimentales. Estas disparidades se han atribuido, entre otros factores, a que la contribución de la propia elasticidad interfacial de las gotas de la fase dispersa no es tenida en cuenta por la expresión matemática del modelo.

3. Resultados y Discusión

3.1. Geles Fluidos de Goma Gellan

3.1.1. Geles fluidos preparados con baja energía.

Los geles fluidos se forman generalmente cuando el proceso de gelificación que conduce a la formación de geles fuertes es impedido por cizalla y la agregación molecular de grupos cada vez más grande se ve contrarrestada por las fuerzas hidrodinámicas, que a la larga provocan una destrucción parcial de los agregados. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la aplicación de cizalla durante el proceso de gelificación no siempre conduce a la aparición de geles fluidos, como se ha demostrado en el caso de los hidrogeles de poliacrilamida (Nita, 2007). A pesar de que el concepto de gel cizallado se ha utilizado para estudiar la cristalización de crudos de petróleo bajo cizalla (Kané, 2004, Visitin, 2005), la mayoría de los estudios sobre geles fluidos se han llevado a cabo en el campo de los biopolímeros.

Es relativamente conocido que los geles cizallados se pueden formar con gelatina (Djabourov, 2000), una proteína animal ampliamente utilizada en alimentos pre-cocinados. Sin embargo, el número de referencias que tratan el concepto de gel cizallado o fluido es mucho mayor cuando se usan polisacáridos que forman geles fuertes durante el enfriamiento en reposo. Se pueden citar, por ejemplo, goma gellan de alto y bajo acilo (Sworn, 1995; Sworn, 2000; Sworn, 2009; Valli, 2001; Caggioni, 2007; el agar, k-carragenato y agarosa (Norton, 1998; Norton, 1999; Norton, 2000; Norton, 2006; Altmann, 2004; Gabriele, 2009).

Este capítulo trata de geles fluidos preparados con una goma gellan (también conocida en español como gelana) de grado de acetilación bajo. Esta goma es un polisacárido aniónico extracelular producido a partir de microorganismos por un proceso de fermentación. Concretamente se produce a nivel comercial a partir de la bacteria *Sphingomonas elodea* (ATCC 31462) (Sworn, 2009). La goma gellan puede ser secretada por otros microorganismos, pero con un menor rendimiento (Bajaj, 2007). La estructura molecular de la goma gellan se compone de una unidad de repetición de tetrasacárido sobre la base de D-glucosa, D-glucurónico y L-ramnosa en una relación molar 2:1:1 (Lapasin (1995)). Su forma nativa contiene dos sustituyentes, O-acetil y O-L gliceril en una de las moléculas de glucosa (Kuo, 1986). La goma gellan de bajo acilo o altamente desacetilada es producida por un tratamiento alcalino. La estructura química de la unidad constitutiva de repetición y las estructuras secundarias de la hélice de gellan son bien conocidos y se han publicado numerosos trabajos sobre estos aspectos estructurales (Sworn, 2009; Valli, 2001; Valli, 2010; Nijenhuis, 1997). Este capítulo presenta los resultados obtenidos con gellan de bajo acilo, ya que es propensa a formar geles transparentes, mientras que los geles de alto acilo son opacos y muestran menor estabilidad térmica. Por otra parte, las temperaturas de transición de fase sol a fase gel en la

goma gellan de bajo acilo (25-60° C) son inferiores a las de la goma gellan nativas (70-80° C) (Sworn, 2009), lo que hace que la formación de geles fluidos sea más fácil y de menor coste.

La goma gellan es uno de los biopolímeros que pueden formar los denominados geles fuertes o verdaderos a muy bajas concentraciones (por ejemplo, 0.05% en peso). Los geles fuertes son capaces de sostenerse bajo su propio peso con apariencia de materiales sólidos (Sworn, 2000) y se distinguen claramente de los denominados geles débiles. Para producir geles de goma gellan de bajo acilo con agua desionizada es necesario seguir cuatro pasos: a) dispersión de la goma en polvo para evitar la formación de grumos, b) hidratación, que requiere una temperatura entorno a 80° C dependiendo de la fuerza iónica de la fase acuosa del medio, c) la adición de cualquier sal (NaCl, CaCl₂ y KCl se han venido usando normalmente) o de un ácido y d) el proceso de enfriamiento (Valli, 2010). El mecanismo tradicional propuesto para la transición sol-gel de la goma gellan se basa en una transición de estructura tipo “ovillo” a “dobles hélices”, seguido de procesos de agregación entre las dobles hélices, que implican interacciones débiles, como fuerzas de Van der Waals, pero también enlaces de puentes de hidrógeno. Los iones promotores del gel actúan como escudo de las repulsiones electrostáticas entre las hélices, mejorando la aparición de una red tridimensional. Además, se ha publicado que cuando se utilizan cationes divalentes, se pueden producir enlaces iónicos entre los grupos carboxílicos de las cadenas vecinas (Nickerson, 2003; Evageliou, 2010). Es interesante observar que las propiedades mecánicas de la goma gellan de bajo acilo no sólo están influenciadas por la valencia y la concentración de iones promotores del gel, sino también por otros solutos como azúcares (Evageliou, 2010; Evageliou 2010). La imagen clásica de la microestructura del gel de gellan se compone de zonas discretas donde se produce el entrecruzamiento de varias macromoléculas simultáneamente (“junction zones”) que están unidas entre ellas por cadenas de polímero flexible. Más recientemente, se ha propuesto el modelo de fibra basado en experimentos de dispersión de la luz y de AFM. Este modelo sugiere la presencia de bandas fibrosas no asociados de gellan y agregación lateral de dobles hélices que conducen a una microestructura fibrosa (Ogawa, 2005; Funami 2008).

El orden de las hélices en los geles fluidos de gellan se restringe a pequeños volúmenes controlados por las fuerzas de cizalla aplicadas durante el tratamiento mecánico a lo largo de la etapa de enfriamiento (Valli 2010). Los geles fluidos son materiales heterogéneos a nivel microestructural ya que coexisten regiones de microgeles con alta concentración de polímeros con regiones de baja concentración de polímero o incluso sin concentraciones significativas de polímero (constituidas fundamentalmente por agua e iones en disolución). En otras ocasiones se ha conseguido obtener la consistencia de gel fluido con un enfriamiento en reposo,

seleccionando apropiadamente tanto la concentración de goma gellan, como las concentraciones de iones promotores del gel (Sworn, 1995; Rodríguez-Hernández, 2003). Este último estudio demostró la microestructura heterogénea de geles débiles de goma gellan de bajo acilo de sodio por microscopía confocal láser de barrido (CLSM).

Los geles fluidos de goma gellan encuentran aplicaciones como estabilizadores de suspensiones y emulsiones en la industria alimentaria a concentraciones más bajas que los espesantes estándares (Ueno, 2006; Nishimura, 2006; Yuan, 2008). Pueden también ser utilizados en formulaciones de pintura (Van der Wielen, 2008), en biomedicina para la preparación de lágrimas artificiales (Bellmann, 2000) y en sistemas de administración de fármacos oftálmicos (Suri, 2006; Sultana, 2006). Todas estas aplicaciones están basadas en sus interesantes propiedades reológicas.

Los geles fluidos deben presentar propiedades viscoelásticas y una alta viscosidad límite newtoniana a “velocidad de cizalla cero”, para garantizar sus aplicaciones como estabilizadores de dispersiones. Esto usualmente implica la formación de una red estructural tridimensional en condiciones de reposo, formada por una dispersión de dominios de microgeles que interactúan entre sí. Bajo cizalla la microestructura del gel fluido es propensa a romperse progresivamente a medida que aumenta el esfuerzo, lo que justifica la dependencia de la viscosidad con el tiempo de flujo en cizalla hasta que se alcanza el estado estacionario. Merece la pena resaltar la importancia de la modelización de la caída de viscosidad con el tiempo de cizalla de los geles fluidos y de la escala de tiempo para la recuperación de su viscosidad inicial tras el cese de la cizalla, es decir, del análisis del comportamiento tixotrópico, para evaluar sus aplicaciones como estabilizadores de dispersiones.

Tixotropía se define como la disminución de la viscosidad en función del tiempo de cizalla que se produce en algunos materiales por encima de un esfuerzo de cizalla crítico o velocidad de cizalla crítica y la recuperación de la viscosidad después de que el material esté en reposo durante un tiempo determinado (Barnes, 1997; Barnes, 2000). La mejor respuesta de un estabilizador bajo cizalla consistiría en una rápida disminución de viscosidad con el tiempo en el rango de velocidad de deformación asociado a las aplicaciones industriales, tales como el bombeo de los tanques de mezcla o el flujo a lo largo de las tuberías y línea de alimentación, lo cual conlleva un menor consumo de energía. Una rápida caída de la viscosidad es también beneficiosa para sus propiedades funcionales, como por ejemplo, la facilidad de vertido, para untar semisólidos, deformación en la boca, etc. Este comportamiento debe ser seguido de una recuperación rápida de la viscosidad después del cese de la cizalla para evitar

que se produzca la separación de fase de las partículas dispersas. Este capítulo presenta los resultados de cizalla oscilatoria y los valores de viscosidad obtenidos a partir de ensayos de inicio al flujo y flujo interrumpido, evitando los efectos de la precizalla (historia mecánica reciente) sobre la muestra.

La mayoría de la bibliografía revisada trata de geles fluidos preparados in situ en reómetros en condiciones que deben ser diferentes a las que ocurren en homogeneizadores y mezcladores. De hecho, la información disponible sobre la preparación de geles fluidos con homogeneizadores, mezcladores continuos o plantas piloto, es muy escasa (Ding, 2002; Muñoz, 2010). Se debe señalar que el enfoque de este trabajo es muy interesante para enlazar la investigación básica y las aplicaciones industriales de estos materiales. Por otro lado, debe tenerse en cuenta que la información sobre la influencia de la concentración de biopolímeros en la reología de los geles fluidos es también bastante limitada (Ding, 2002), razón por la cual se aborda en este estudio.

3.1.1.1. Materiales y Métodos.

A. Materiales.

Se ha usado goma gellan comercial de bajo acilo, del tipo Kelcogel F, suministrada por la empresa CP Kelco (San Diego, USA). En este trabajo se usará el acrónimo LA-gellan al referirse a la goma gellan usada. Su peso molecular medio es, según el fabricante, del orden de $2-3 \cdot 10^5$ Da. El intervalo de concentraciones de goma gellan estudiado ha sido de 0,025% a 0,25% en peso.

Como catión promotor del gel se ha utilizado Na^+ , NaCl (99,5% de pureza) de Panreac, habiéndose fijado su concentración en los geles fluidos estudiados en un 1,3% en peso (0,22M). Esta concentración se ha fijado al haberse publicado que da lugar a un máximo de viscosidad cuando se usa un 0,125% (peso) de goma gellan de bajo acilo (Sworn) y es una concentración cercana al intervalo óptimo recomendado para geles de goma gellan de bajo acilo.

Se ha empleado una mezcla de polidimetilsiloxano y almidón modificado (Rhodia) como agente antiespumante. Durante el proceso de fabricación de las muestras se genera una gran cantidad de espuma que es eliminada con la adición del antiespumante con objeto de facilitar la caracterización reológica del producto final. La concentración de antiespumante es constante y su valor es del 0,1% en peso.

Al ser la goma gellan un biopolímero, se ha añadido como conservante una concentración de 0,1% en peso de azida sódica.

Finalmente indicar que, además, se ha utilizado agua destilada (conductividad electrolítica a temperatura ambiente: 2,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$; concentración de calcio: 69,1 ppb, concentración de sodio: 16,6 ppb).

B. Métodos.

Los geles fluidos se han preparado siguiendo cuatro pasos, tomando como referencia el protocolo indicado por Sworn (2009), de la siguiente manera:

1. Etapa de dispersión: La cantidad de goma gellan correspondiente a la concentración a preparar se añade lentamente al recipiente que contiene agua, el azida y el antiespumante. Dicho recipiente se encuentra sumergido en un baño cuya temperatura es de 80°C.

2. Etapa de hidratación: Para facilitar la hidratación del biopolímero, la mezcla anterior se mantiene a la temperatura de 80°C y es agitada a 700 r.p.m. durante 25 minutos empleando un agitador Ika-Visc MR-D1 en combinación con un rotor tipo coulex, cuya relación entre el radio del agitador y el del recipiente que contiene la muestra es 0,85. La temperatura seleccionada asegura una correcta hidratación de la goma ya que supera en 10°C la temperatura requerida cuando se utiliza agua desionizada como disolvente (Sworn, 2009).

3. Adición de cationes promotores de gelificación. Se añade la cantidad correspondiente de NaCl y la mezcla se mantiene a 80°C bajo agitación durante 5 minutos.

Al finalizar este periodo, las pérdidas de agua que se producen durante las etapas anteriores son repuestas.

4. Se introduce la muestra en un baño a 20°C, lo que conlleva una rampa de enfriamiento en condiciones de reposo a una velocidad aproximada de 2°C/min hasta alcanzar la temperatura de inicio de gelificación, la cual fue estimada mediante medidas en cizalla oscilatoria de baja amplitud. Una vez alcanza dicha temperatura, la muestra se somete a una agitación mecánica de 700 rpm durante 60s.

Una vez preparados, los geles fluidos se han mantenido a una temperatura de 4,5°C hasta el momento de su estudio, dos días después de su preparación.

B.1. Microscopía láser confocal de barrido (CLSM).

Se ha utilizado un microscopio laser confocal de barrido Leica, modelo TCS- SP2 con objetivo de inmersión en aire de 10X. La goma gellan fue marcada con fluoresceinamina con el mismo protocolo utilizado por Rodríguez- Hernández (2003), el cual es una modificación del procedimiento original descrito por Belder y Wik (1975), de la siguiente manera: Se disuelven 2

g de goma gellan en 300 g agua desionizada a temperatura ambiente. Se añaden 150ml de dimetilsulfóxido y se agita suavemente; el pH final de la dispersión no debe superar 5-7; posteriormente se añaden 0,05 g de fluoresceinamina disueltos en una pequeña cantidad de dimetilsulfóxido. A continuación se agregan 0,05 g de ciclohexil isociamida y 0,05 ml de acetaldehído. Después de 5 horas de agitación suave a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se añade sobre dos volúmenes de acetona para que precipite la gellan marcada (FA-gellan). El polímero se lava varias veces con acetona para conseguir un polímero deshidratado; luego se lava con etanol del 95%; una vez con etanol absoluto y otra con acetona para eliminar el marcador libre. La FA-gellan se seca toda la noche en un horno a 40⁰ C. Luego se solubiliza en agua desionizada y se dializa contra agua desionizada hasta que no se detecte colorante libre. Finalmente, la FA-gellan se precipita y se lava otra vez como ya se ha mencionado anteriormente. Las muestras se observaron bajo microscopía láser confocal de barrido a temperatura ambiente.

B.2. Determinación de intervalo viscoelástico lineal en cizalla oscilatoria.

Se utilizó un reómetro de esfuerzo controlado AR2000 (TA Instruments) con un sensor placa-placa rugoso de 40 mm y con una distancia entre placas (hueco de medida) de 1 mm. Los barridos de esfuerzo se realizaron a 1Hz, en un intervalo comprendido desde 0,08 Pa a 10 Pa, debido a la corta zona lineal que poseen estos geles. La temperatura del ensayo fue 20⁰ C.

B.3. Espectros mecánicos.

Se realizaron con el mismo reómetro descrito anteriormente y con el mismo sensor. Los espectros mecánicos se determinaron por cizalla oscilatoria de baja amplitud en un intervalo de frecuencias de (0,1 a 10) rad/s. La muestra más diluida (0,025% de goma gellan) se estudió en un reómetro de esfuerzo controlado MARS-CS (Haake/Thermo-Scientific) usando una geometría de doble cono (ángulo 0,017 rad, diámetro: 60 mm). En este caso, se determinó el espectro mecánico en un intervalo de frecuencia más estrecho (0,6-6) rad/s debido a la limitada extensión de la zona viscoelástica lineal. Se realizó un barrido de frecuencias en sentido ascendente, seguido de otro en sentido descendente para comprobar tanto la reproducibilidad de los módulos, como la respuesta viscoelástica lineal.

B.4. Rampas de temperatura en ensayos oscilatorio.

Se realizaron ensayos de cizalla oscilatoria en función de la temperatura para determinar la temperatura de gelificación, a partir de la cual se inicia el tratamiento mecánico

que conduce a la formación del gel fluido. Se retiró una parte alícuota de la muestra durante el proceso de preparación, justo después de la reposición de la cantidad de agua perdida por evaporación en la etapa de hidratación de la goma gellan. Esta alícuota se colocó en un sensor de cilindros coaxiales, que se había calentado previamente para evitar el enfriamiento de la muestra de manera no controlada. La relación entre los radios del cilindro coaxial y el hueco de medida fueron 1,085 y 1,7 mm, respectivamente. En la parte superior de la muestra se colocó una fina capa de aceite de silicona Dow Corning-200 (Univar Europa), de 20 cSt de viscosidad cinemática, para evitar el secado de la muestra. La respuesta viscoelástica dinámica se midió mientras se aplicaba una rampa de descenso (2° C/ min) de la temperatura de 50° a 20° C, programada utilizando un baño termostático de circulación Phoenix (Thermo-Scientific), conectado al reómetro MARS-CS (Thermo-Scientific). El margen de error de los datos de SAOS es aproximadamente del 10%.

B.5. Ensayos de inicio al flujo en cizalla y flujo interrumpido.

La tixotropía se sigue estudiando, en ocasiones, mediante el análisis de los ciclos de histéresis obtenidos cuando se representa gráficamente el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla usando un protocolo triangular. Este protocolo consiste en aplicar una rampa en sentido ascendente de velocidad de cizalla o esfuerzo de cizalla, seguida de una rampa en sentido descendente. Este método es aceptable para control de calidad y puede proporcionar información útil en algunos casos (Malkin, 2002; Dolz, 2007), sin embargo, no es la mejor elección para una caracterización fundamental de tixotropía (Barnes, 2002). Su principal inconveniente para una caracterización fundamental es la falta de información para ajustar los resultados de viscosidad en función del tiempo de cizalla o de un modelo cinético de recuperación de viscosidad después de que cese la cizalla (Mezger, 2006). El inconveniente de este ensayo desde el punto de vista metodológico es que se varían dos variables al mismo tiempo, la velocidad de cizalla y el tiempo (Mewis, 2009). Los métodos estándares normalmente usados para comprobar y modelar la tixotropía consisten en cambios en escalón de velocidad o esfuerzo de cizalla, siguiendo la evolución de la viscosidad con el tiempo de cizalla (Mewis, 2009; Barnes, 2000). Sin embargo, estos ensayos se llevan a cabo aplicando una cierta pre-cizalla para controlar la historia mecánica reciente de las muestras que se están estudiando. Por lo tanto, los resultados obtenidos pueden depender de la cizalla previamente aplicada. Por estas razones, los experimentos de inicio a la cizalla y de flujo interrumpido se realizan en este estudio después de dejar que las muestras relajen durante un tiempo de

equilibrado, para eliminar el efecto de la carga de la muestra en el sistema sensor y de la deformación causada al alcanzar la posición de medida.

El flujo transitorio de geles fluidos de goma gellan de bajo acilo se estudió imponiendo una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} durante 300 s. La recuperación de la velocidad fue medida después de un tiempo de relajación de 10 s para imponer nuevamente a la muestra una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} durante 300s. Estos ensayos se realizaron en un reómetro de deformación controlada ARES LS1 (TA Instruments), usando una geometría de placas paralelas rugosas. El diámetro de las placas y el gap de medida fueron 25mm y 1mm, respectivamente. Para minimizar el efecto del impacto del sensor sobre la muestra, se le impuso la fuerza normal mínima que permite este equipo, $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. La temperatura del ensayo, $20^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ \text{C}$, se ajustó con un sistema Peltier controlado por un baño Julabo FS18. El tiempo de equilibrio fue determinado mediante ensayos de SAOS, a frecuencia fijada (1Hz), en función del tiempo de descanso tras alcanzarse la posición de medida. Este método no se pudo aplicar al gel fluido más diluido, el cual contiene 0,025 % de goma gellan de bajo acilo (LA-gellan), debido a la inexistencia de una zona viscoelástica lineal medible. Por ello, se realizaron varios ensayos de inicio al flujo y flujo interrumpido, cambiando el tiempo de descanso antes de empezar el experimento de caracterización reológica.

3.1.1.2. Discusión y resultados.

1. Microestructura de los geles fluidos de LA-gellan.

El procedimiento utilizado para preparar geles fluidos de LA-gellan aplica una energía más baja que la mayoría de los métodos basados en los procesos de rotura mecánica de la formación de un gel fuerte. Sin embargo, la inspección visual de los sistemas preparados revela la formación de muestras que se pueden verter (fluyen fácilmente), claras, casi transparentes y que han mostrado una estabilidad frente al tiempo de envejecimiento excelente.

La textura en forma de nubes que se muestra en la fotomicrografía (Fig. 3.1.1.1), demuestra la existencia de una microestructura heterogénea. Esta microestructura avala la existencia de una dispersión de agregados poliméricos gelificados (zonas claras/verdes), con formas irregulares, en una fase acuosa con baja concentración de polímeros (zonas oscuras). La preparación de las muestras para CLSM no provocó anisotropía en la muestra, como demuestra la inexistencia de alineamiento de los diferentes dominios poliméricos a lo largo de direcciones específicas. Los agregados poliméricos gelificados alcanzan tamaños muy importantes, algunos con una extensión de hasta 0,5 mm. Así, la fracción volumétrica de las zonas gelificadas ricas en polímero fue muy superior a la de la fase pobre en polímero. De

hecho, la relación entre la zona rica y pobre en polímeros se determinó mediante el software de análisis de imagen "Imagen J", y resultó ser de $0,8 \pm 0,02$. Es interesante destacar que la microestructura de la muestra mostrada en la Fig.3.1.1.1 es cualitativamente similar a la que se muestra en el trabajo de Norton (2000) para un gel fluido de agar preparado a 40 s^{-1} .

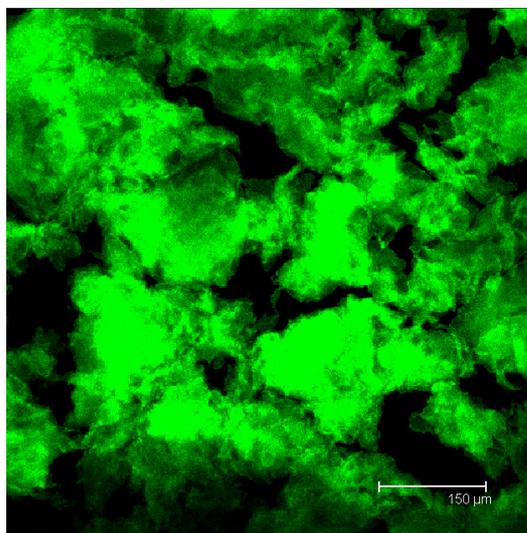


Fig.3.1.1.1. Microfotografía CSLM a temperatura ambiente, de un gel fluido con 0,25% en peso de goma gellan. Concentración de NaCl: 0,22 M. Temperatura: 20°C .

Las fotomicrografías de CSLM revelan la existencia de un gran nivel de conectividad entre las zonas ricas en polímero gelificado, lo que hace prever la existencia de claras propiedades viscoelásticas. Además, la densa red polimérica formada apoya la hipótesis de que la microestructura no cambie de forma instantánea cuando se le aplique una cierta velocidad de cizalla, siendo esperable que se necesite un cierto tiempo para que la microestructura se venga abajo y se reorganice, dando como resultado un comportamiento tixotrópico. Por otro lado, la microestructura heterogénea de los geles fluidos avala la elección de un sistema de sensor rugoso para estudiar su flujo en cizalla transitoria (Barnes, 1995).

2. Determinación del tiempo de equilibrado antes de la caracterización reológica.

La Figura 3.1.1.2 muestra la evolución de G' a 1Hz con el tiempo de reposo justo después de que el sensor alcance la posición de medida en los ensayos SAOS. A pesar de la baja fuerza normal aplicada para llegar al hueco de medida de 1 mm, el efecto de la historia mecánica reciente se verifica por un aumento de G' con el tiempo de reposo hasta llegar a valores de equilibrio que se obtienen después de 600s. La cinética de recuperación de G' se ajustó a una ecuación cinética de primer orden, previamente usada con el mismo objetivo con

suspensiones estabilizadas con goma xantana (Muñoz, 2001) y para modelar la influencia de la historia de cizalla controlada en la viscoelasticidad lineal de suspensiones (Mobuchon, 2007; Mobuchon 2009).

$$G' = G'_0 + (G'_\infty - G'_0) [(1-\exp(-kt^m))]$$

donde G' es el modulo de almacenamiento o elástico, G'_0 es el valor de G' instantáneo para un tiempo de recuperación cero predicho por la ecuación anterior, G'_∞ es el valor estándar de G' asociado a la recuperación total, k es la constante cinética y m , un parámetro de ajuste que se ha fijado como 1 en todos los casos, de acuerdo con una cinética de primer orden.

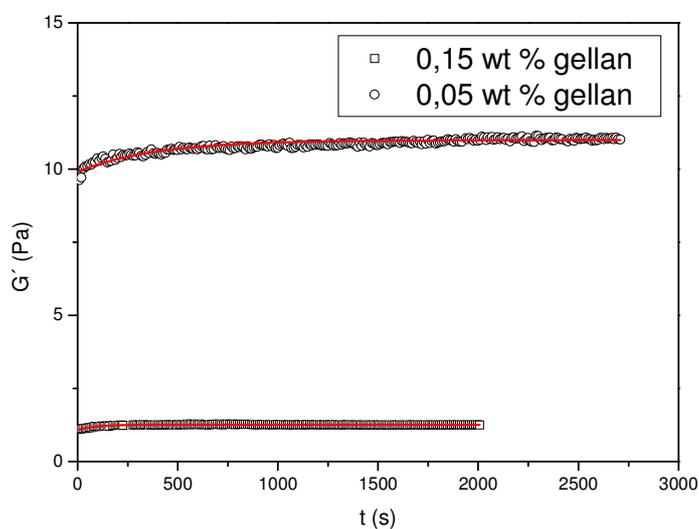


Fig. 3.1.1.2.a. Ensayo de cizalla oscilatoria a 1 Hz en función del tiempo para determinar el tiempo de equilibrado en los geles fluidos de concentración 0,05% y 0,15% en peso de LA-gellan. Temperatura: 20⁰ C.

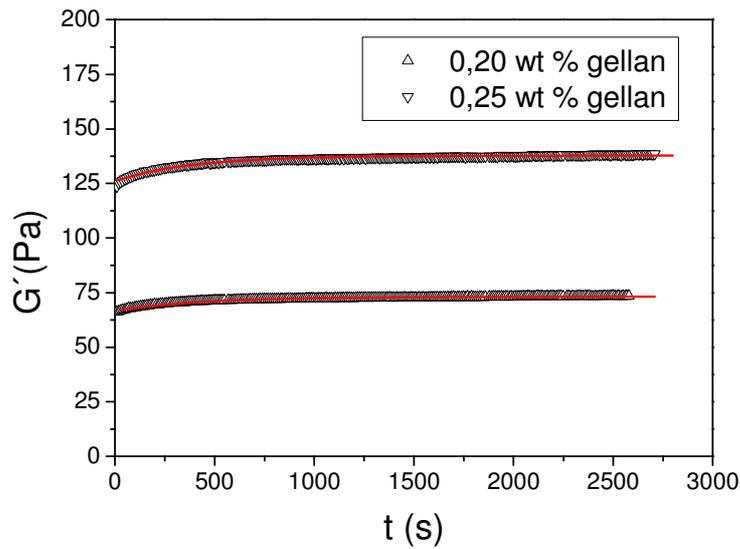


Fig. 3.1.1.2.b. Ensayo de cizalla oscilatoria 1 Hz en función del tiempo para determinar el tiempo de equilibrado en los geles fluidos de concentración 0,20% y 0,25% en peso de LA-gellan. Temperatura: 20⁰ C.

Tabla 3.1.1. Parámetros de ajuste de la ecuación cinética y los tiempos críticos de relajación para la recuperación estructural de geles fluidos después de cargar el sistema sensor (t_c), en función de la concentración de LA-gellan. La concentración de NaCl: 0,22 M. Temperatura: 20⁰ C.

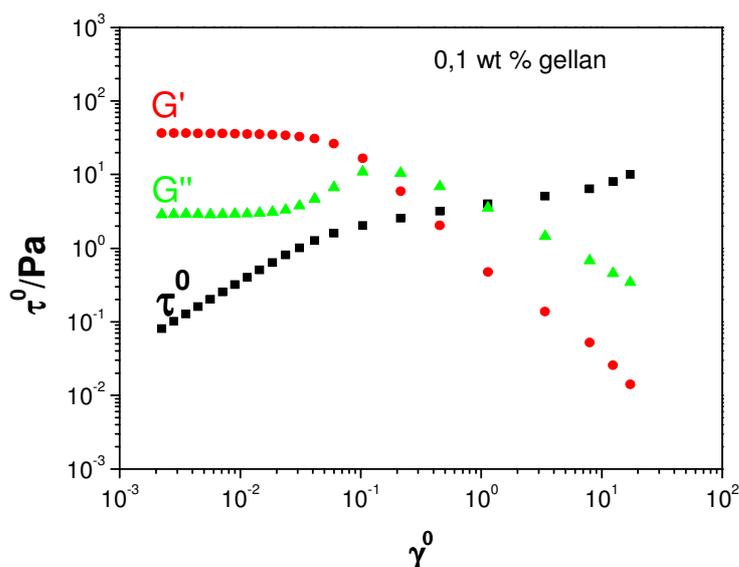
%wt LA-gellan	G'_0 (Pa)	G'_∞ (Pa)	K (s ⁻¹)	t_c (s)	m	Chi^2
0,05	1,08	1,26	$10 \cdot 10^{-3}$	100	1	$3 \cdot 10^{-5}$
0,15	9,90	10,9	$2,3 \cdot 10^{-3}$	435	1	$0,9 \cdot 10^{-2}$
0,20	66,7	73,1	$2,3 \cdot 10^{-3}$	435	1	$5,8 \cdot 10^{-2}$
0,25	126	138	$2,6 \cdot 10^{-3}$	385	1	$23 \cdot 10^{-2}$

La relación de G'_0 sobre G'_∞ aumenta con la concentración de gellan como resultado de la gran resistencia del gel fluido a ser deformado durante el proceso de carga del sensor (Tabla 3.1.1.). Esta tabla también muestra los parámetros de ajuste de la ecuación anterior y los valores de tiempo característicos, t_c , para un 63,2% de recuperación de estructura. Debe tenerse en cuenta que el gel fluido con menor concentración estudiada (0,05 % en peso) muestra el menor tiempo de recuperación. Finalmente, el tiempo de equilibrado seleccionado para llevar a cabo los ensayos de flujo transitorios fue de 600 segundos para asegurar la recuperación estructural de la muestra. En cuanto al gel fluido con más baja concentración de LA-gellan estudiada (0,025% en peso), se realizaron una serie de ensayos de flujo interrumpido con diferentes tiempos de descanso y se determinó un tiempo de equilibrado de 600 segundos.

3. Intervalo viscoelástico lineal y espectros mecánicos.

Los ensayos de barridos de esfuerzo para determinar el intervalo viscoelástico lineal se realizaron a 1 Hz. La figura 3.1.1.3. presenta la típica respuesta que muestran los geles fluidos preparados para este estudio. El inicio de la respuesta no lineal se detectó por un claro aumento de G'' , lo cual tiene lugar al mismo tiempo que empezó a caer G' . Los correspondientes valores de amplitud de esfuerzo crítico τ^0 , y deformación crítica γ^0 , fueron 0,5 Pa y 0,01, respectivamente. La elección de funciones viscoelásticas dinámicas, tales como la tangente de pérdidas $\tan \delta$, ángulo de fase δ , módulo complejo G^* , viscosidad compleja o la representación gráfica de la amplitud del esfuerzo en función de la amplitud de la deformación hubieran sobreestimado la extensión máxima de la zona viscoelástica lineal ya que ésta depende de los valores de G' y G'' . La caída de G' es compensada por un aumento de G'' , lo que conduce a un error en la determinación de la extensión de la zona viscoelástica lineal. De hecho, la representación de τ^0 vs γ^0 habría proporcionado valores críticos equivocados; que serían 1,5 Pa y 0,04, respectivamente, en el ejemplo mostrado en la Figura 3.1.1.3. Es interesante resaltar que G'' alcanzó un máximo en la zona no lineal. Para dispersiones como emulsiones O/W, este efecto se ha atribuido a la energía de disipación asociada a la reorganización de la microestructura después de ser deformada bajo cizalla (Lequeux, 1997). Resultados similares se han encontrado con cristales líquidos liotrópicos de tensioactivos, habiéndose asociado a la existencia de pequeños defectos mecánicos en su microestructura fuertemente empaquetada. Estos defectos favorecen la proliferación de re-ordenamientos estructurales en las zonas de contacto de los monodominios mesomórficos (Alfaro y col, 2000). Posteriormente, se ha relacionado cualitativamente el aumento de G'' a la salida de respuesta viscoelástica lineal con la fuerza del entramado estructural formado por dispersiones de vesículas de tensioactivos incrustadas en un medio continuo formado por bicapas de tensioactivos (Calero y col, 2010).

El esfuerzo crítico para inicio de la respuesta no lineal aumentó con la concentración de goma gellan desde 0,08 Pa a 1 Pa; el valor medio de la deformación crítica está alrededor del 1,8%.



3.1.1.3. Determinación del intervalo viscoelástico dinámico lineal (DLVR). Módulo de la amplitud del esfuerzo de cizalla (cuadrados), módulo de almacenamiento (G') (círculos) y pérdida (G'') (triángulos) a 1 Hz en función de la amplitud de deformación de un gel líquido que contiene 0,1% de goma LA-gellan en peso. La concentración de NaCl: 0,22 M. Temperatura: 20° C.

La figura 3.1.1.4 muestra la influencia de la concentración de goma LA-gellan en el espectro mecánico a 20° C. Los resultados obtenidos corresponden a la llamada zona de relajación plateau. Los valores de G' son aproximadamente un orden de magnitud, mayores que los de G'' en todo el intervalo de frecuencias estudiado. G' resultó ser relativamente independiente de la frecuencia, lo cual es típico de materiales clasificados como geles. De hecho, la extrapolación de G' a frecuencia “cero” permitió estimar un módulo de equilibrio G_e . En el intervalo de concentraciones de goma LA-gellan estudiado, el módulo de equilibrio se ha ajustado a una ecuación potencial, siendo el exponente $2,1 \pm 0,2$ (Figura 3.1.1.5). Una dependencia potencial similar ha sido publicada por Caggioni (2007) para geles fluidos preparados con una muestra comercial de goma gellan, aunque desafortunadamente no se indicó en dicho estudio el tipo de goma gellan utilizada. A pesar de los valores de G' relativamente bajos, los espectros mecánicos obtenidos reflejan la existencia de una red tridimensional similar a la de los geles fuertes. De hecho, la inexistencia de una clara dependencia de G' con respecto a la frecuencia no es suficiente para describir estos geles como geles fuertes, ya que presentan intervalos viscoelásticos lineales pequeños, la relación de G' sobre G'' es comparativamente pequeña y fluyen en lugar de fracturarse por encima de un esfuerzo de cizalla crítico. Las propiedades viscoelásticas obtenidas de los ensayos

oscilatorios apoyan la existencia de una dispersión concentrada de agregados gelificados con interacciones entre sí.

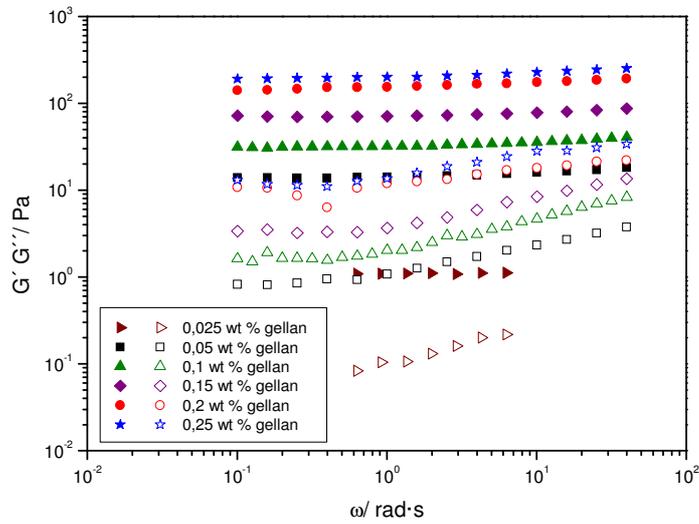


Fig. 3.1.1.4. Influencia de la concentración de goma LA-gellan en la dependencia de la frecuencia del módulo de almacenamiento (G') (símbolos cerrados) y el módulo de pérdidas (G'') (símbolos abiertos) de geles fluidos. Concentración de NaCl: 0,22 M. Temperatura: 20° C.

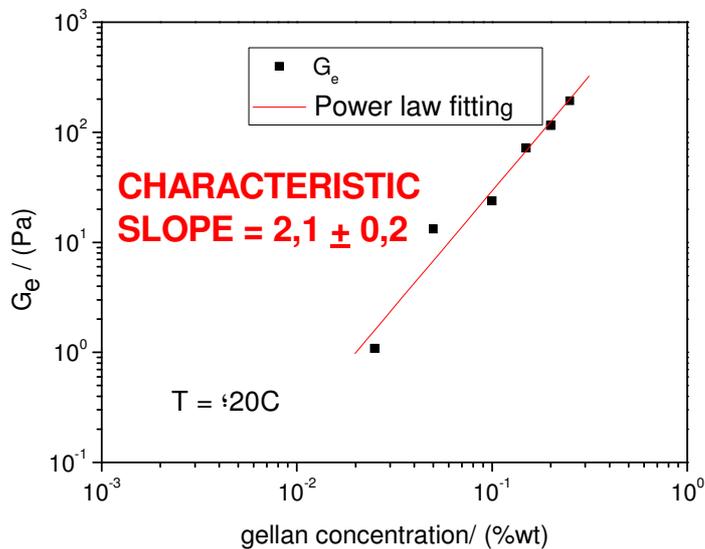


Fig. 3.1.1.6. Influencia de la concentración de goma LA-gellan en el módulo de equilibrio (G_e) de geles fluidos. La concentración de NaCl: 0,22 M. Temperatura: 20° C.

4. Determinación de la temperatura inicial para empezar el tratamiento mecánico de las disoluciones de gellan.

Los sistemas acuosos de LA-gellan, después de los pasos de hidratación y de la adición de los iones promotores del gel, presentan características de disoluciones (materiales que fluyen fácilmente) a altas temperaturas, ya que forman macromoléculas flexibles que adoptan una forma "random-coil", de ovillo o monodominio estadístico. Las temperaturas de transición de gel entre un 0,2 wt % y un 0,4 wt % de LA-gellan, con un contenido en NaCl de 0,18wt%, se encuentran en un intervalo de temperaturas comprendido entre 38° C y 41° C (Valli, 2001). Este intervalo de temperaturas se tomó como referencia puesto que las temperaturas de gelificación de los geles fluidos se corresponden con las de los geles fuertes (Sworn, 1995). Un gel fluido de 0,125% de LA-gellan con la misma concentración de NaCl que la usada en este trabajo mostró una temperatura de transición de fase alrededor de 45° C, determinada por medidas de viscosidad en función del descenso de la temperatura (Sworn, 1995).

En este trabajo se aplicaron rampas de temperatura bajo cizalla oscilatoria (Fig.3.1.1.6) para determinar la temperatura inicial de comienzo del tratamiento mecánico de las disoluciones de gellan, como se detalló en la sección experimental. La Figura 3.1.1.6 ilustra los resultados obtenidos para un gel fluido con 0,15 wt %, que muestra un rápido aumento de G' alrededor de los 41° C, de acuerdo con los términos "snap-set" (gelificación instantánea) (Sworn, 1995; Sworn, 2009) o "all-or-none-type transition" (transición tipo "todo o nada") (Ogawan 2005) propuestos para describir la gelificación de LA-gellan. Este aumento de elasticidad a partir de la temperatura crítica de 41° C implica un marcado descenso de la tangente de pérdidas, que se mantiene esencialmente constante con la disminución de la temperatura. Por lo tanto, la temperatura umbral para iniciar el tratamiento mecánico de 60 segundos a 700 rpm, con objeto de formar un gel fluido, en lugar de un gel fuerte, se fijó en 41° C.

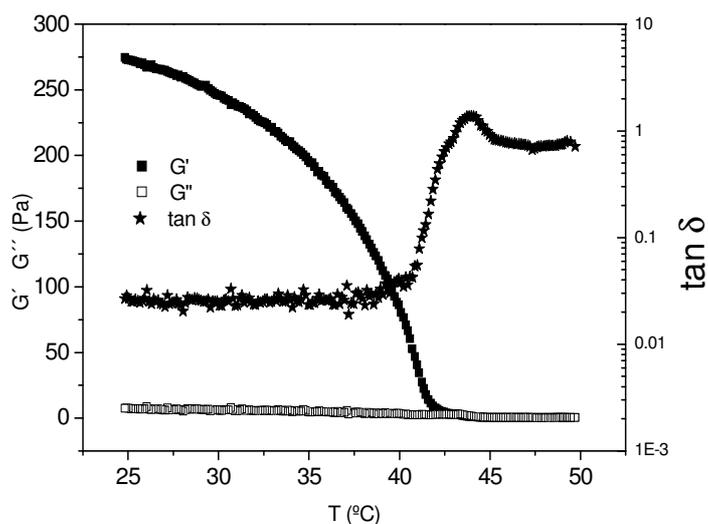


Fig. 3.1.1.6. Rampa de disminución de temperatura en condiciones de reposo para un gel de 0,15% en peso de goma gellan, descrita por cizalla oscilatoria de baja amplitud. Amplitud de la deformación: 0,01. Frecuencia: 1Hz. Disminución de la temperatura en rampa: 2° C/ min.

5. Ensayos de inicio a la cizalla y flujo interrumpido.

a) Ensayos de inicio al flujo.

La figura 3.1.1.7 (partes a, b y c) muestra que la imposición de un salto repentino de la velocidad de cizalla de 10 s^{-1} da lugar a un claro y casi instantáneo sobreesfuerzo, es decir, la viscosidad alcanzó un valor máximo. La precisión de los valores máximos de viscosidad fue del orden del 6%. Cuando la cizalla supera las fuerzas de interacción (principalmente, fuerzas de Van der Waals y enlaces de puentes de hidrógeno) en el entramado estructural formado por microgeles interconectados, la viscosidad disminuye con el tiempo de cizalla. Esto es consecuencia de la orientación y la ruptura de las partículas de microgeles, que puede llegar a causar una reducción de su tamaño. El hecho de que el aumento inicial de viscosidad fuera casi instantáneo a 10 s^{-1} indicó que los efectos de la viscoelasticidad no lineal fueron claramente contrarrestados por el aparente comportamiento tixotrópico. El uso formal del término tixotropía requiere la recuperación total de la viscosidad después de un cierto tiempo de relajación del material. Este comportamiento se puede ver reflejado en los experimentos de “creep” (fluencia) no lineales, llevados a cabo a esfuerzos de cizalla suficientemente altos, donde no se evidencia la evolución no lineal inicial de la deformación con el tiempo de cizalla. Esto se debe a que en el comportamiento viscoso puro domina el flujo de la muestra. Los valores máximos de viscosidad (η_{pi}) en el intervalo de concentraciones de LA-gellan estudiado (C) se ajustan bien a una ecuación potencial.

$$\eta_{pi} = a_p C^{b_p}$$

con $a_p=24,2 \text{ Pa}\cdot\text{s} \pm 3,5$ (P:0,95) y $b_p= 2,01 \pm 0,06$ (P:0,95).

Esta ecuación de ajuste describe la formación de un gel fluido más estructurado a medida que aumenta la concentración de goma gellan. Es interesante resaltar que prácticamente el mismo valor del exponente de la ecuación potencial de ajuste se utilizó para ajustar tanto el aumento de G' , como de G'' a 1Hz con la concentración de una goma gellan en un gel fluido formulado con 200 mM de NaCl (Caggioni, 2007). Una dependencia similar se ha observado con los módulos de equilibrio, G_e , estimados para las muestras preparadas para esta tesis.

La Figura 3.1.1.7 muestra que el gel fluido que contiene 0,025% (p) de LA-gellan alcanzó la respuesta de estado estacionario después de un tiempo de cizalla de aproximadamente 200 segundos. Por el contrario, los geles fluidos de mayor concentración de goma gellan mostraron disminuciones de viscosidad, incluso a tiempos superiores al máximo alcanzado (300s). Este comportamiento es coherente con el hecho de que cuanto más fuerte es el entramado estructural inicial es necesario aplicar una mayor deformación por cizalla para alcanzar el estado estacionario. La caída asintótica de la viscosidad permite estimar el estado de equilibrio o de la viscosidad de equilibrio mediante un ajuste matemático. El descenso de viscosidad con el tiempo de cizalla se ha ajustado a una suma de dos ecuaciones cinéticas de primer orden, que describe indirectamente la progresiva destrucción estructural del gel fluido bajo cizalla. Para $t \geq t_p$.

$$\eta - \eta_{ss} = A \exp [-k_1(t-t_p)] + B \exp [-k_2(t-t_p)]$$

donde η es la viscosidad, η_{ss} es la viscosidad en estado estacionario que predice la ecuación, A y B son factores pre-exponenciales ajustables, t_p es el tiempo de cizalla en la viscosidad de pico, k_1 y k_2 son los coeficientes cinéticos de primer orden y t es el tiempo de cizalla. La ecuación anterior predice la viscosidad máxima, igualando t y t_p , mediante la suma de A, B y η_{ss} . Las líneas continuas en la figura 3.1.1.7 (a, b y c) muestran la tendencia que predice la ecuación de ajuste y demuestra que los resultados obtenidos se ajustan al modelo cinético bastante bien. Los valores de los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 3.1.1.2.

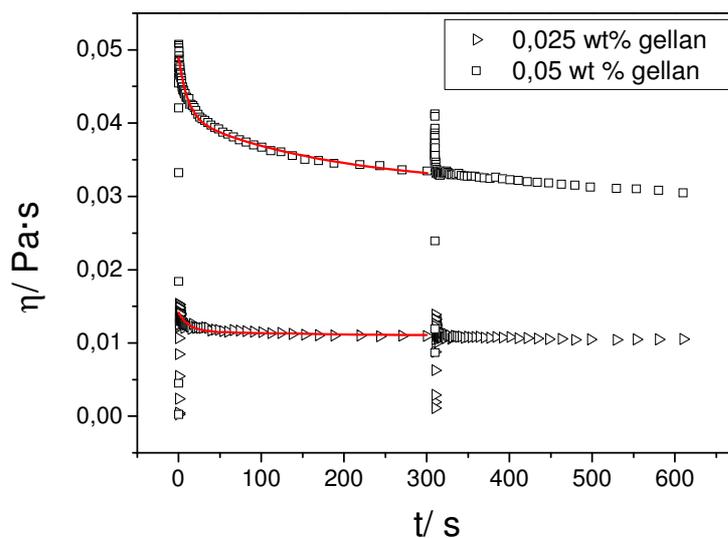


Fig. 3.1.1.7.a. Experimentos de inicio al flujo a 10 s^{-1} y de flujo interrumpido (tiempo de relajación de 10 s) antes de imponer de nuevo una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} . Geles fluidos con 0,025% en peso (estrellas) y 0,05% en peso (cuadrados). Líneas continuas: predicción de la ecuación de ajuste. Concentración de NaCl: 0,22 M. Temperatura: 20°C .

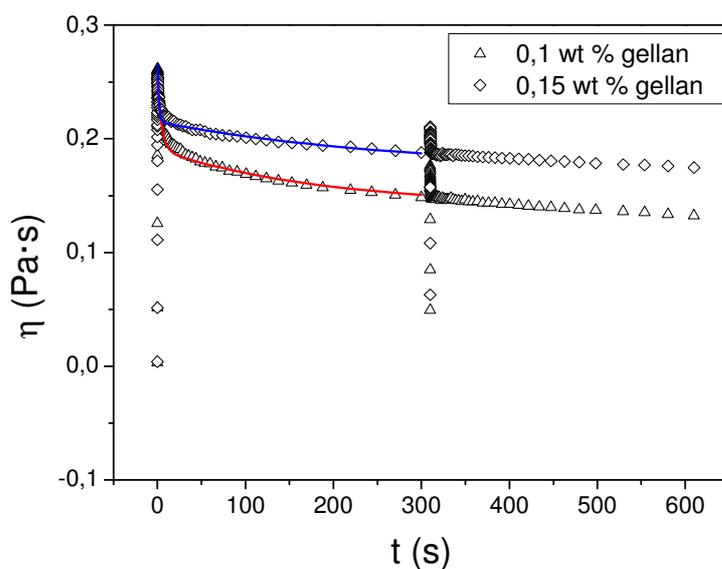


Fig. 3.1.1.7.b. Experimentos de inicio al flujo a 10 s^{-1} y de flujo interrumpido (tiempo de relajación de 10 s) antes de imponer de nuevo una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} . Geles fluidos con 0,1% en peso (triángulos) y 0,15% en peso (rombo). Líneas continuas: predicción de la ecuación de ajuste. Concentración de NaCl: 0,22 M. Temperatura: 20°C .

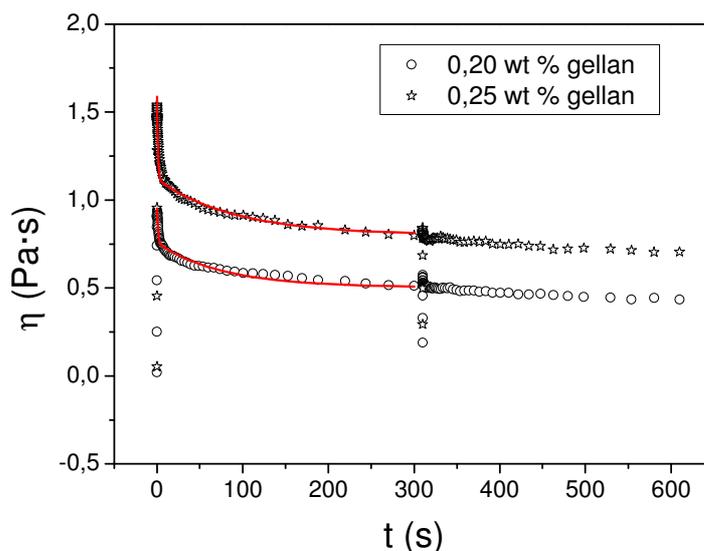


Fig. 3.1.1.7.c. Experimentos de inicio al flujo a 10 s^{-1} y de flujo interrumpido (tiempo de relajación de 10 s) antes de imponer de nuevo una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} . Geles fluidos con 0,20% en peso (círculos) y 0,25% en peso (estrellas). Líneas continuas: tendencias de la ecuación ajustada. Concentración de NaCl: 0,22 M. Temperatura: 20°C .

Tabla 3.1.1.2. Influencia de la concentración de LA-gellan en los parámetros de ajuste de la suma de dos ecuaciones cinéticas de primer orden que describen la caída de la viscosidad de los geles fluidos en los ensayos de inicio al flujo a 10 s^{-1} . Concentración de NaCl: 0,22 M. Temperatura: 20°C .

wt % LA- gellan	η_{ss} (m·Pas)	A (m·Pas)	B (m·Pas)	k_1 (s^{-1})	k_2 (s^{-1})
0,025	10,8	2,6	0,8	0,08	0,004
0,05	31,4	8,2	9,6	0,09	0,006
0,10	141	62,7	50,0	0,21	0,005
0,15	173	67,2	42,2	0,68	0,004
0,20	502	234	255	0,85	0,013
0,25	801	500	317	0,91	0,011

Al igual que la viscosidad máxima (la que corresponde al sobreesfuerzo), la viscosidad en estado estacionario que predice la ecuación anterior (η_{ss}) se ajusta a una ecuación potencial respecto a la concentración de LA-gellan:

$$\eta_{ss} = a_{ss} C^{bs}$$

siendo, $a_{ss} = 10,7 \text{ Pa}\cdot\text{s} \pm 1,5$ (P: 0,95) y $bs = 1,90 \pm 0,06$ (P: 0,95).

El valor del exponente bs no es significativamente diferente al que se obtiene para la viscosidad máxima (bp), indicando que la viscosidad de estado estacionario se puede calcular a partir de la viscosidad máxima mediante el uso de un factor de conversión de 0,44. Este valor

da una clara idea del error que se puede cometer si la viscosidad en estado estacionario fuera utilizada en lugar de la viscosidad máxima para el cálculo de la potencia de bombeo de estos geles fluidos.

En general, los parámetros de ajustes pre-exponenciales también aumentan con la concentración, como era de esperar. Tanto k_1 como k_2 deben explicar la caída de la viscosidad. Sin embargo, los valores de k_2 son mucho más bajos que los de k_1 (Tabla 3.1.1.2). Por tanto, sólo k_1 se asociará a la cinética de ruptura de red estructural formada por los dominios de microgeles que interaccionan en la dispersión. De hecho, k_2 es sólo necesario para adaptar la parte más lenta de la cinética de la caída de viscosidad en tiempos más largos.

El claro aumento de k_1 con la concentración de LA-gellan, que es más débil en el caso de k_2 , indica que la ruptura estructural inducida por la cizalla es más rápida para los geles fluidos más concentrados. Este mismo comportamiento se ha observado en geles débiles formados por el exopolisacárido excretado por la cyanobacteria *Anabaena sp.* ATCC 330447 (Moreno 1999). De igual modo, la caída de la viscosidad relativa, $S_{\eta_1}^+$ (calculada modificando el concepto cantidad de sobreesfuerzo ("stress overshoot") (Franco, 1995), también aumentó al hacerlo la concentración de goma gellan (Fig. 3.1.1.8).

$$S_{\eta_1}^+ = (\eta_{p1} - \eta_{300}) / \eta_{300}$$

donde, η_{p1} es la viscosidad máxima resultante de la primera aplicación de la velocidad de cizalla de 10 s^{-1} y η_{300} es la viscosidad aparente a los 300 segundos.

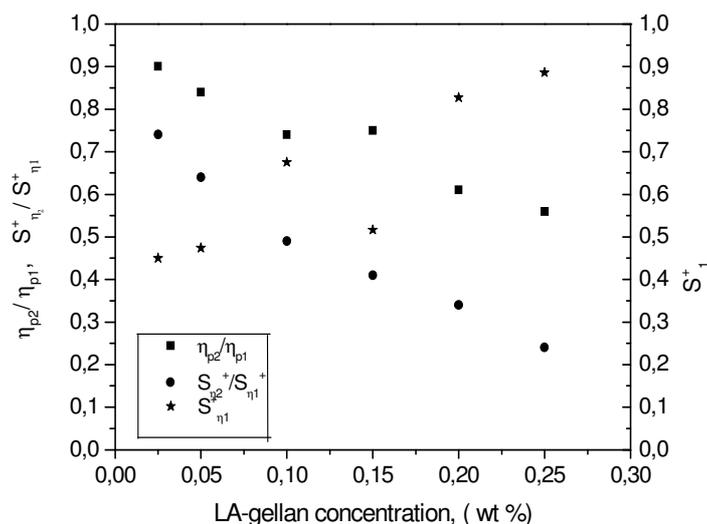


Figura 3.1.1.8. Caída relativa de la viscosidad ($S_{\eta_1}^+$) (estrellas), relación entre la segunda viscosidad de pico y la primera viscosidad de pico (η_{p2}/η_{p1}) (cuadrados) y relación entre la segunda caída y la primera caída relativa de la viscosidad ($S_{\eta_2}^+/S_{\eta_1}^+$) (círculos) en función de la concentración de LA-gellan en geles de líquido que contiene 0,22 m de NaCl. Temperatura: 20°C .

Los geles fluidos con concentraciones de LA-gellan más bajas se caracterizan por presentar la menor caída relativa de viscosidad $S_{\eta 1}^+$, así como una cinética de descenso de viscosidad más lenta. Este comportamiento se puede atribuir a la ausencia de un entramado estructural fuerte incluso en condiciones estáticas (antes de que se vea afectado por deformación alguna). Dicho de otra forma, los geles fluidos preparados a las menores concentraciones de LA-gellan se caracterizan por poseer una cierta estructura en condiciones de reposo, pero es muy débil y ofrece muy baja resistencia a su destrucción por cizalla. Este factor indica que es positivo si lo que se pretende es formular un producto que fluya fácilmente. No obstante, un factor igualmente importante para sus aplicaciones como estabilizante es la velocidad y grado de recuperación estructural tras el cese de la deformación por cizalla. De ahí la importancia, de la realización de ensayos de flujo interrumpido.

b) Ensayo de inicio al flujo tras el cese de cizalla.

La Figura 3.1.1.7 (a, b y c) también ilustra la recuperación de la viscosidad relativa de los geles fluidos de LA-gellan después de permitir que las muestras relajen durante 10 segundos e imponer, de nuevo, una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} durante otros 300 s, como se explica en la sección experimental. En todos los casos, la viscosidad aumentó de nuevo para alcanzar un segundo máximo, que no llega a alcanzar los valores del original. La recuperación de la viscosidad de los geles fluidos se evaluó mediante la comparación de los valores de ambos máximos, resultando ser insuficiente tras un tiempo de relajación de 10 segundos, en el intervalo de concentraciones de gellan estudiado. La Figura 3.1.1.8 muestra los valores, en función de la concentración de LA-gellan, del cociente de viscosidades máximas (calculadas a partir del sobreesfuerzo) del segundo, respecto al primer ensayo de inicio al flujo (η_{p2}/η_{p1}). Además se presenta el correspondiente cociente de las caídas relativas de viscosidad ($S_{\eta 2}^+/S_{\eta 1}^+$).

$$S_{\eta 2}^+ = (\eta_{p2} - \eta_{600}) / \eta_{600}$$

donde, η_{p2} es la viscosidad máxima alcanzada tras el segundo ensayo de inicio al flujo y η_{600} es la viscosidad aparente a los 600 segundos de cizalla (tiempo de cizalla total).

La figura 3.1.1.8 muestra que el gel fluido estudiado más diluido (0,025% en peso de LA-gellan) mostró una excelente recuperación estructural después de un descanso de 10 segundos como lo demuestra la recuperación de un 90% de la viscosidad máxima y el alto valor de ($S_{\eta 2}^+ / S_{\eta 1}^+$). Sin embargo, ambos parámetros (η_{p2}/η_{p1}) y ($S_{\eta 2}^+/S_{\eta 1}^+$) revelaron que la recuperación estructural relativa fue cada vez menos importante a medida que aumentaba la

concentración de LA-gellan. Esto es una clara indicación de que la reconstrucción de la red original del gel fluido es progresivamente más difícil a medida que aumenta la concentración de gellan ya que se debe reconstruir una microestructura fibrosa cada vez más densa y compleja.

c) Comparación de los ensayos de inicio al flujo y de los ensayos oscilatorios (SAOS).

La regla de Cox-Merz consiste en que los valores de la viscosidad compleja calculada a partir de ensayos en cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS) y los de la viscosidad en estado estacionario coinciden a las correspondientes velocidades de cizalla y frecuencia. Esta regla se cumple en algunas disoluciones de polímeros y determinados polímeros fundidos. Por el contrario, no se cumple con materiales de estructura heterogénea (Rao, 2007). Sin embargo, las desviaciones de la regla de Cox-Merz pueden dar información sobre el grado de destrucción estructural causado por la cizalla (Muñoz, 2007; Rincón, 2009).

La Figura 3.1.1.9 muestra que la viscosidad compleja está claramente por encima de la viscosidad dinámica (G''/ω) a 10 rad/s, como consecuencia de la viscoelasticidad de los geles fluidos. La viscosidad del primer máximo está por debajo de la viscosidad dinámica, lo que demuestra que un cierto grado de destrucción estructural ocurre antes de que se alcance el sobreesfuerzo (“stress overshoot”). Este hecho debe tenerse en cuenta al calcular la potencia de las bombas para el transporte de un gel fluido desde un tanque de almacenamiento a la línea de alimentación o para evaluar el rendimiento de los geles fluidos como estabilizantes.

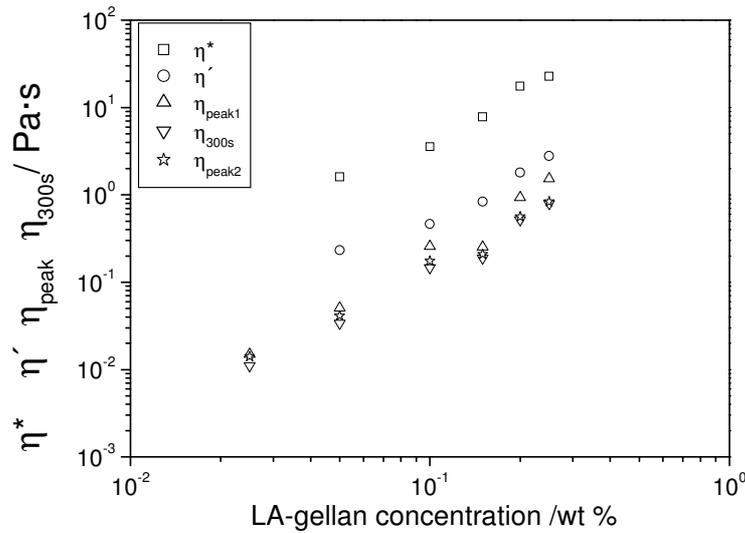


Figura 3.1.1.9. Comparación de los módulos de la viscosidad compleja, viscosidad dinámica (a 10 rad / s), viscosidades del primer máximo en un ensayo de inicio al flujo a 10 s^{-1} y del segundo máximo tras reposición de la velocidad de cizalla con la viscosidad después de un tiempo de cizalla de 300 s a una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} . Influencia de la concentración de LA-gellan en geles fluidos que contiene 0,22 M NaCl. Temperatura: 20° C .

3.1.1.4. Conclusiones.

Los geles fluidos de goma gellan de bajo acilo (0,025 a 0,25% en peso) que contienen NaCl (0.22M) se pueden preparar mediante la aplicación de un corto tratamiento mecánico una vez que la temperatura de transición de fase se ha estimado por cizalla oscilatoria. Su microestructura se puede definir como una dispersión consistente en una alta fracción en volumen de dominios poliméricos gelificados en un medio continuo acuoso con baja concentración de polímero. Estos geles fluidos presentan propiedades viscoelásticas con preponderancia de la componente elástica sobre la viscosa bajo cizalla oscilatoria de baja amplitud. La no dependencia del módulo de almacenamiento con la frecuencia refleja el carácter tipo-gel de las zonas ricas en polímero y la importante influencia de las mismas en el comportamiento viscoelástico de estos geles fluidos. El módulo de equilibrio depende de la concentración de goma gellan de bajo acilo de acuerdo con una ecuación potencial, con un valor del exponente de 2,1.

Se propone que los ensayos de inicio al flujo y flujo interrumpido, tras la determinación del tiempo de equilibrado de la muestra a caracterizar, son los mejores para describir y modelar la respuesta tixotrópica de materiales estructurados, como los geles fluidos. La cinética de descenso de viscosidad con el tiempo de cizalla es más rápida y la caída más importante a medida que la concentración de gellan de bajo acilo aumenta. Tanto la

viscosidad máxima definida en el sobreesfuerzo, como la viscosidad de estado estacionario siguen una ecuación potencial respecto a la concentración de goma gellan de bajo acilo, con un exponente similar al observado para el módulo de equilibrio. Los tiempos de relajación necesarios para conseguir la recuperación de la viscosidad máxima inicial son más prolongados al aumentar la concentración de gellan de bajo acilo. La selección de la concentración de goma gellan de bajo acilo adecuada para formular un gel fluido con propiedades de estabilizante requiere establecer un balance entre la recuperación de viscosidad y el valor de la viscosidad máxima. Entre los objetivos de mayor importancia que se deben abordar en trabajos futuros de investigación se encuentran estudiar el efecto del tiempo de relajación tras cizalla, para modelar la cinética de recuperación, incluyendo los efectos de la velocidad de cizalla y la temperatura.

3.1.2. Influencia de la naturaleza y de la concentración del catión promotor del gel sobre las propiedades reológicas de los geles fluidos.

En este capítulo se han estudiado varios tipos de protocolos de preparación de geles fluidos de goma gellan, que varían en la formulación del gel (concentración goma gellan, naturaleza y concentración de iones promotores de la gelificación) y condiciones de procesado empleadas en su preparación. Los geles fluidos de goma gellan son dispersiones con una estructura basada en la existencia de agregados poliméricos gelificados (partículas gelificadas), que pueden presentar propiedades intermedias entre las de los geles fuertes y débiles, pero más cercanas a estos últimos. Muestran un esfuerzo umbral aparente, es decir, un esfuerzo finito que debe ser excedido para que el sistema fluya a una velocidad de cizalla significativa. Ciertos geles fluidos han demostrado ser muy eficaces para suspender partículas, siempre que el esfuerzo ejercido por la acción de la gravedad sobre las partículas sea menor que el esfuerzo umbral (CP Kelco, 2002). Además se ha prestado especial atención al efecto de la concentración de iones calcio y sodio, como promotores de la formación del gel, en el comportamiento reológico de geles fluidos de goma gellan de bajo acilo.

La formación del gel de goma gellan de bajo acilo se lleva a cabo en tres etapas: una primera etapa de dispersión, una segunda de hidratación que incluye la adición de cationes promotores de la gelificación (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , H^+), donde se alcanza una temperatura de 80°C y, finalmente la etapa de gelificación durante la rampa de enfriamiento. En esta última etapa, las dobles hélices de la goma gellan se asocian formando un entramado estructural tridimensional gracias a la presencia de los iones calcio o sodio. En el caso de que los cationes sean divalentes, este entrecruzamiento se produce por la formación de puentes iónicos entre los grupos carboxilos de cadenas vecinas (Chandrasekaran, 1995). Existen varios métodos de preparación de geles fluidos y, a menudo, se encuentran dificultades en la reproducibilidad a escala de laboratorio, (Sworn, 1995) pudiéndose afirmar que son muy sensibles a la historia termomecánica aplicada.

3.1.2.1. Materiales y Métodos.

A. Materiales.

Los materiales empleados en la preparación de las muestras se señalan a continuación:

Se ha usado goma gellan comercial de bajo acilo, del tipo Kelcogel F, suministrada por la empresa CP Kelco (San Diego, USA). Las concentraciones de goma gellan utilizadas han variado entre el 0,125% y el 0,2%. Todos los porcentajes se refieren a masa, a no ser que se indique lo contrario. Esta última es la concentración de referencia en las formulaciones con goma xantana usada como estabilizante de suspensiones fitosanitarias y que permite evaluar la viabilidad del uso de los geles

fluidos de gellan en lugar de las citadas dispersiones acuosas de goma xantana. Por esta razón, la mayoría de los resultados que se presentan corresponden a geles fluidos formulados con 0,2% de goma gellan.

Se han usado dos tipos de cationes promotores del gel, NaCl (al 99,5% de pureza) de Panreac en un intervalo de concentraciones de 0,041% a 1,7%, y CaCl₂ (calidad analítica) de Merck, variando su concentración de 0,1% a 0,2%.

Se ha empleado una mezcla de polidimetilsiloxano y almidón modificado (Rhodia) como agente antiespumante. Durante el proceso de fabricación de las muestras se genera una gran cantidad de espuma que es eliminada con la adición del antiespumante con objeto de facilitar la caracterización reológica del producto final. La concentración de antiespumante es constante y su valor es de 0,1%.

Al ser la goma gellan un polisacárido, se ha añadido azida sódica como conservante, siendo su concentración del 0,1%.

Finalmente indicar que, además, se ha utilizado agua destilada.

B. Métodos.

Los geles fluidos se han preparado siguiendo tres protocolos de preparación. Las diferencias entre ellos radican en la etapa 3 del protocolo que se detalla a continuación:

1. Etapa de dispersión: La cantidad de goma gellan previamente determinada es añadida lentamente al recipiente que contiene agua, el azida y el antiespumante. Dicho recipiente se encuentra colocado en un baño cuya temperatura es 80°C.

2. Etapa de hidratación: Para facilitar la hidratación del biopolímero, la mezcla anterior se mantiene a la temperatura de 80°C y es agitada a 700 r.p.m. durante 25 minutos, empleando un agitador Ika-Visc MR-D1 en combinación con un rotor tipo coulex/saw tooth (ver fotografía). Tras este tiempo se introduce la cantidad correspondiente de la sal que se vaya a utilizar y el conjunto se mantiene a alta temperatura bajo agitación 5 minutos más.



Fotografía de un rotor tipo “saw tooth o coulex”

Al finalizar este periodo, las pérdidas de agua que se producen durante las etapas de dispersión e hidratación se reponen.

3. Esta etapa depende del protocolo utilizado. A continuación se detalla la tercera etapa para cada uno de los protocolos,

Protocolo 3.1. La tercera etapa consiste en introducir en un baño a 20⁰C la mezcla procedente de la etapa 2 (anteriormente descrita). Cuando la mezcla alcanza 38⁰C, temperatura elegida a partir de la experiencia previa usando 1,3% NaCl (García et al, 2011), se somete el sistema a agitación (700 rpm) durante 30s.

Protocolo 3.2. La muestra resultante de la etapa 2, se introduce en un baño a 20⁰ C y se agita a 700 rpm durante 1500s. En este paso del protocolo, la muestra se enfría a una velocidad comprendida entre 1,3⁰ C/min y 1,5⁰ C/ min, estando la temperatura de la muestra al final de esta etapa en torno a 23⁰ C.

Protocolo 3.3. Tras la etapa de hidratación, se repone el agua que ha perdido por evaporación y se introduce en un baño a 20⁰ C y se agita a 1000 rpm durante 2400s. Después de este tiempo la temperatura de la mezcla se mantiene a unos 23⁰C.

Una vez preparados, los geles fluidos se mantienen a una temperatura de 4,5⁰C hasta el momento del inicio de su estudio, dos días después de su preparación.

B.1. Determinación del dominio viscoelástico lineal.

Los barridos de esfuerzos de los sistemas preparados se han llevado a cabo haciendo uso de un reómetro de esfuerzo controlado AR2000 (TA Instruments) dotado de una geometría placa-placa de superficie rugosa, PP40R (de 40mm de diámetro). Los estudios se han realizado a 20⁰C \pm 0,1⁰C. Las medidas se han realizado con un espesor de muestra (distancia entre placas) de 1mm.

La determinación del intervalo viscoelástico lineal en cizalla oscilatoria (DLVR) se ha realizado mediante barridos de esfuerzo, que se han llevado a cabo para los geles fluidos preparados con el protocolo 3.1, a 1Hz, y para los protocolos 3.2 y 3.3, a tres valores de frecuencia diferentes (0,1Hz, 1Hz y 3Hz) en un intervalo de esfuerzos comprendido entre 0,008 y 10 Pa, habiéndose seleccionado como amplitud del esfuerzo para realizar barridos de frecuencia, un valor correspondiente al intervalo viscoelástico lineal. Para los casos en que se han realizado barridos de esfuerzos a tres frecuencias diferentes, la amplitud del esfuerzo oscilatorio en los barridos de frecuencia ha tenido en cuenta los valores críticos obtenidos a las tres frecuencias estudiadas.

B.2. Espectros mecánicos.

Los barridos de frecuencia se realizaron a $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ con el mismo reómetro y geometría usada para los barridos de esfuerzo. Se realizaron de 3 Hz a 0,01Hz en sentido descendente, aplicando un esfuerzo que estuviera dentro del intervalo viscoelástico lineal.

B.3. Ensayos de flujo.

Los ensayos de flujo se realizaron a los geles preparados con el protocolo 3.2. Se llevaron a cabo en reómetro de esfuerzo controlado RS100 (Thermo-Haake) a $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ con una geometría placa-placa rugosa, PP60R (de 60mm de diámetro) y distancia entre placas de 1mm. Los ensayos se realizaron con procedimiento multi-paso, con cinco minutos por punto, en un intervalo de esfuerzos de 0,5 a 33 Pa.

3.1.2.2. Resultados y Discusión.

3.1.2.2.1. 0,15% gellan, 75mM (0,041%) de NaCl, 0,1% azida sódica. Protocolo 3.1.

Con esta formulación y con este protocolo, se prepararon varios lotes de geles. No se tiene información reológica de todos ellos, ya que no en todos los casos se obtuvieron geles fluidos, sino que eran heterogéneos. Se presenta a continuación, la información reológica de los geles que se pudieron caracterizar.

1. Determinación del intervalo viscoelástico lineal.

La baja reproducibilidad del protocolo se refleja en la extensión del intervalo viscoelástico lineal, que queda patente en los valores de esfuerzo críticos, τ_c , y en la deformación crítica, γ_c , como se puede observar en la tabla 3.1.2.1.

Tabla 3.1.2.1. Determinación del dominio viscoelástico lineal. $T = 20^{\circ} \text{C}$.

	τ_c (Pa)	γ_c
Lote 1	0,4	0,129
Lote 2	0,6	0,033
Lote 3	1,6	0,027

2. Espectros mecánicos.

Los resultados de la figura 3.1.2.1.a. muestran el comportamiento típico de un gel con valores de la componente elástica G' , por encima de la componente viscosa, G'' , y con una escasa dependencia de la frecuencia, especialmente destacable en G' . Asimismo, se representa la correspondiente gráfica para la viscosidad compleja (Figura 3.1.2.1.a).

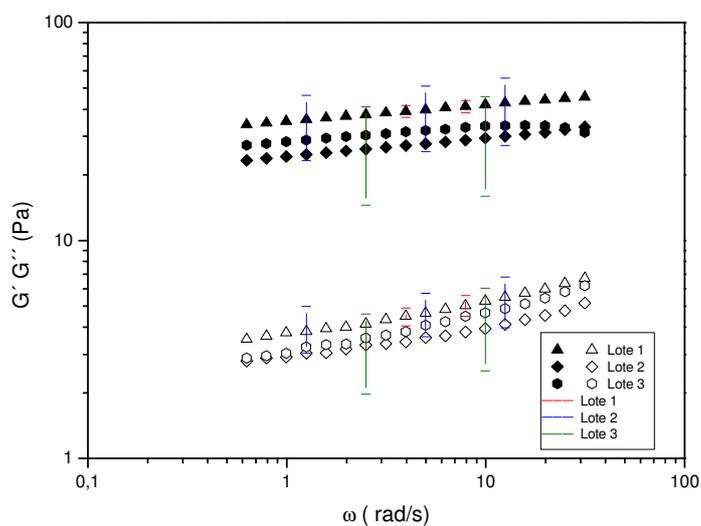


Fig. 3.1.2.1.a. Espectros mecánicos de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.1 (formulación: 0,15% de goma gellan 0,041% de NaCl y 0,1% de azida sódica). Módulos viscoelásticos en función de la frecuencia. Las líneas de variabilidad corresponden a la desviación estándar tras realizar 4 replicados. $T = 20^{\circ} \text{C}$.

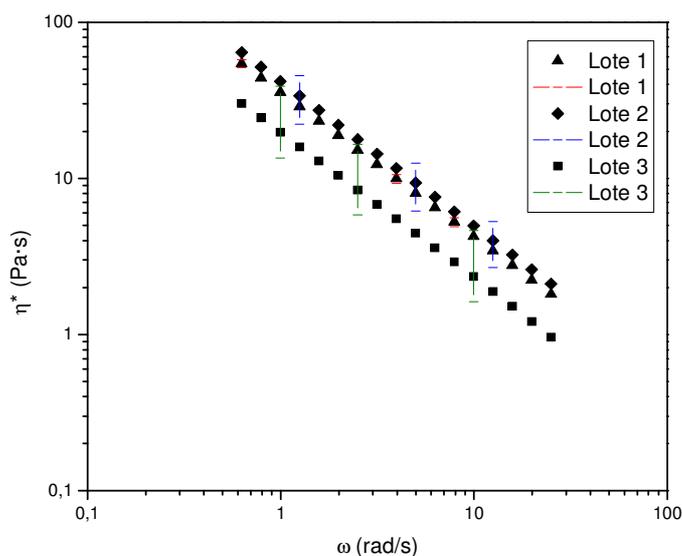


Fig. 3.1.2.1.a. Espectros mecánicos de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.1.(formulación es 0,15% de goma gellan 0,041% de NaCl y 0,1% de azida sódica). η^* en función de la frecuencia. Las líneas de variabilidad corresponden a la desviación estándar tras realizar 4 replicados. $T=20^{\circ}\text{C}$.

Los resultados obtenidos demuestran que dos de los tres lotes producidos ofrecen poca reproducibilidad de los valores de G' y G'' , lo que se puede atribuir a falta de homogeneidad en esos geles fluidos. Si bien se podría dar un valor medio para los espectros mecánicos de los tres lotes, con su desviación estándar, la baja reproducibilidad de cada uno de estos geles fluidos predecía una pobre estabilidad física al aumentar el tiempo de envejecimiento. Por tanto se optó por mantener las mismas condiciones de procesado, pero cambiando la formulación. Para ello, se decidió aumentar la concentración de la sal promotora del gel de 0.041% a 1% de NaCl. A esta última concentración se habían encontrado los valores máximos de G' de un gel fluido preparado *in situ* en un reómetro usando una concentración de 0,125% de goma gellan tipo Kelcogel F (Sworn, 1995)

3.1.2.2.2. 0,15% gellan, 1% (0,17 mM) NaCl, 0,1% azida sódica. Protocolo 3.1.

1. Determinación del intervalo viscoelástico lineal.

Como en el caso anterior, la baja reproducibilidad de los geles formados por este protocolo se reflejan en los barridos de esfuerzos, y por tanto, en la extensión de la zona viscoelástica lineal, como se puede ver en la tabla 3.1.2.2.

Tabla 3.1.2.2. Determinación del dominio viscoelástico lineal. $T=20^{\circ}\text{C}$.

	τ_c (Pa)	γ_c
Lote 1	0,2	$7,4 \cdot 10^{-3}$
Lote 2	0,2	$8,0 \cdot 10^{-3}$
Lote 3	0,6	0,041
Lote 4	0,7	0,016

2. Espectros mecánicos.

Al igual que en los espectros mecánicos de los geles anteriores, los resultados muestran el comportamiento típico de un gel con valores de la componente elástica, G' , por encima de la componente viscosa, G'' , y con una escasa dependencia de la frecuencia, especialmente destacable en G' .

Como se observa en figura 4.1.2.2, los geles son más homogéneos que cuando la concentración de NaCl fue de 75mM (0,041%), pues las líneas de variabilidad son más pequeñas. Aún así, este protocolo se clasificó como poco reproducible y se optó por cambiar tanto la formulación como el protocolo de preparación.

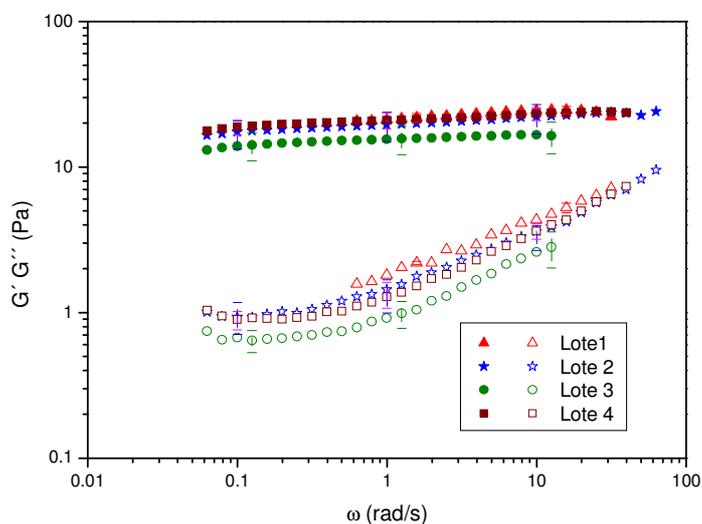


Fig. 3.1.2.2.a. Espectros mecánicos de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.1. con formulación: 0,15% de goma gellan 1% NaCl y 0,1% de azida sódica. Módulos viscoelásticos en función de la frecuencia. Las líneas de variabilidad corresponden a la desviación estándar tras realizar 4 replicados. $T=20^{\circ}\text{C}$.

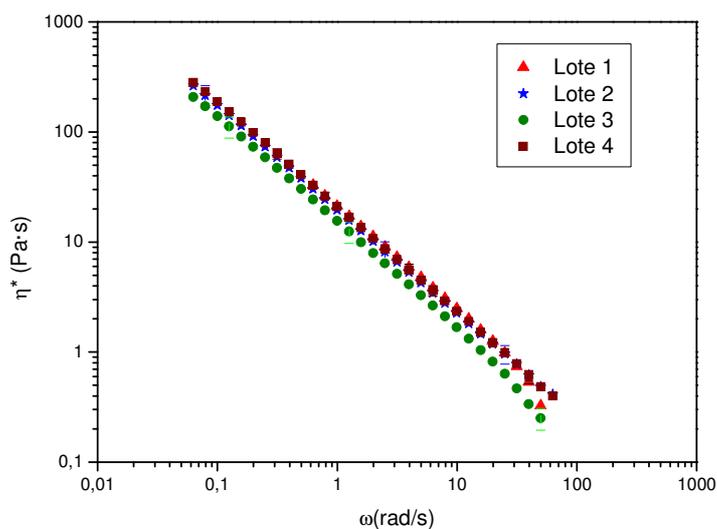


Fig. 3.1.2.2.b. Espectros mecánicos de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.1. Formulación: 0,15% de goma gellan 1% NaCl y 0,1% de azida sódica. η^* en función de la frecuencia. Las líneas de variabilidad corresponden a la desviación estándar tras realizar 4 replicados. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

3.1.2.2.3. 0,125% gellan, 0,15% CaCl_2 , 0,1% azida sódica, 0,1% antiespumante.

Protocolo 3.2

Al no conseguirse geles fluidos homogéneos, se decidió preparar un gel fluido con esta formulación, ya que la bibliografía muestra que los geles de goma gellan alcanzan el máximo valor de fuerza de gel aproximadamente a una concentración de CaCl_2 del 0,01%. Dado que la selección de una concentración de NaCl próxima a la que implicaba mayor fuerza de gel no dio el resultado deseado, se optó por elegir una concentración de CaCl_2 (0,15%) intermedia entre las que conduce a fuerza de gel máxima y mínima (0,01% y 0,2% CaCl_2) (Sworn 1995). Se procedió también a cambiar el protocolo de preparación, usándose el 3.2, que se ha descrito anteriormente. En este caso, el gel tenía aspecto de gel fluido, pero los esfuerzos más bajos que podía aplicar el reómetro CS utilizado no pudieron garantizar una respuesta viscoelástica lineal. Por ello, se optó por aumentar la concentración de goma gellan.

3.1.2.2.4. Influencia de la concentración de iones Ca^{2+} sobre la reología de geles fluidos con 0,2% de goma gellan. Protocolo 3.2.

Con este mismo protocolo anterior, protocolo 3.2, se probaron las siguientes formulaciones de geles fluidos, realizándose los correspondientes estudios de reproducibilidad (todos los porcentajes se refieren a peso):

0,2% gellan, 0,1% CaCl_2 0,1% azida sódica, 0,1% antiespumante.

0,2% gellan, 0,125% CaCl_2 0,1% azida sódica, 0,1% antiespumante.

0,2% gellan, 0,15% CaCl_2 0,1% azida sódica, 0,1% antiespumante.

0,2% gellan, 0,175% CaCl_2 0,1% azida sódica, 0,1% antiespumante.

0,2% gellan, 0,2% CaCl_2 0,1% azida sódica, 0,1% antiespumante.

1. Influencia de la concentración de Ca^{2+} en la determinación del dominio viscoelástico lineal en cizalla oscilatoria (DLVR).

Los resultados obtenidos permiten observar que el esfuerzo crítico que delimita el intervalo viscoelástico lineal es independiente de la concentración de CaCl_2 y bastante bajo (Tabla 3.1.2.4.1). Dicho intervalo disminuye al aumentar la frecuencia de estudio, provocando que se deba trabajar en condiciones límites del reómetro. El efecto de la frecuencia sobre la deformación crítica no es tan importante. Estos resultados ponen de manifiesto que el método usual para estimar la DLVR, basado en la aplicación de barridos de amplitudes de esfuerzo o de deformaciones exclusivamente a la frecuencia de 1Hz, es arriesgado. De hecho, dependiendo del modo de trabajo elegido los resultados de espectros mecánicos a las frecuencias más bajas o más altas podrían estar fuera de la región viscoelástica lineal. (Ver en anexo estudio estadístico).

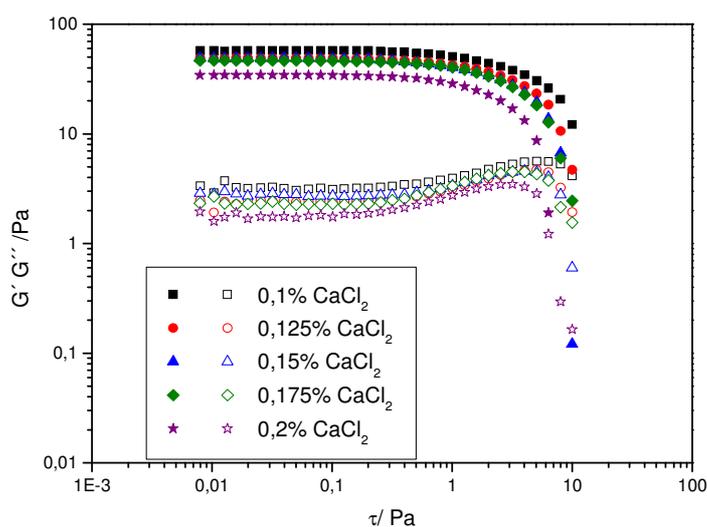


Fig. 3.1.2.4.1. a. Influencia de la concentración de iones Ca^{2+} sobre la determinación del dominio viscoelástico lineal a 0,1Hz de los geles fluidos de goma gellan al 0,2% preparados con el protocolo 3.2.

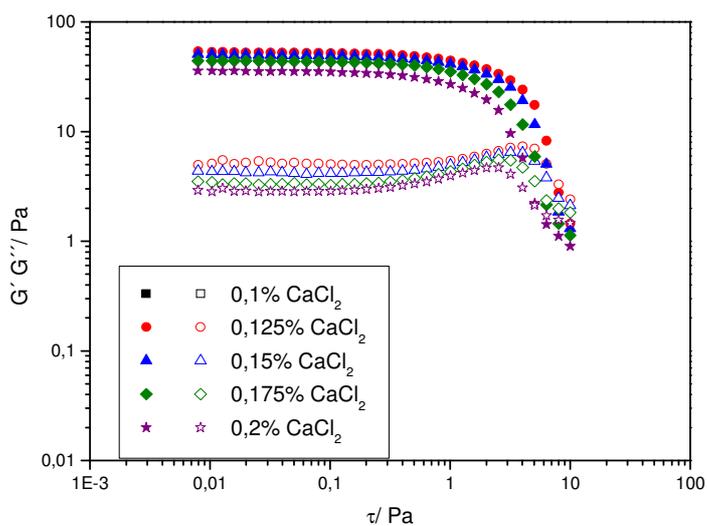


Fig. 3.1.2.4.1. b. Influencia de la concentración de iones Ca^{2+} sobre la determinación del dominio viscoelástico lineal a 1Hz de los geles fluidos al 0,2% de goma gellan preparados con el protocolo 3.2.

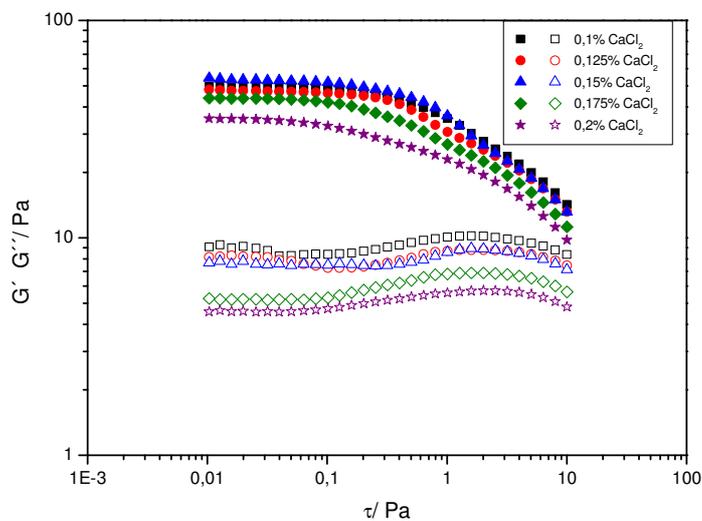


Fig. 3.1.2.4.1. c. Influencia de la concentración de iones Ca^{2+} sobre la determinación del dominio viscoelástico lineal a 3Hz de los geles fluidos al 0,2% de goma gellan preparados con el protocolo 3.2.

Tabla 3.1.2.4.1. Influencia de la concentración de Ca^{2+} sobre la determinación del dominio viscoelástico lineal a tres frecuencias diferentes.

[CaCl ₂]%p	τ_c (Pa)			γ_c		
	0,1Hz	1Hz	3Hz	0,1Hz	1Hz	3Hz
0,1	0,3	0,1	0,10	0,006	0,002	0,004
0,125	0,3	0,1	0,04	0,005	0,002	0,002
0,15	0,2	0,2	0,06	0,004	0,005	0,003
0,175	0,3	0,1	0,06	0,006	0,004	0,004
0,2	0,2	0,1	0,05	0,004	0,003	0,009

2. Influencia de la concentración de Ca^{2+} sobre los espectros mecánicos de geles fluidos preparados con el protocolo 3.2 con una concentración de goma gellan del 0,2%.

Una vez determinado el intervalo viscoelástico lineal, se estudió la influencia de la frecuencia sobre las funciones viscoelásticas dinámicas (espectros mecánicos). Tal y como se indicó en la sección de materiales y métodos, se ha efectuado un estudio de reproducibilidad y repetitividad. Las desviaciones estándar de los valores medios de G' y G'' para las diferentes muestras estudiadas se pueden ver en la siguiente figura (Figura 3.1.2.4.2). La reproducibilidad de los resultados fue muy buena, validando tanto la formulación, como las variables de procesado utilizadas.

Los resultados muestran el comportamiento típico de un gel con valores de la componente elástica G' , por encima de la componente viscosa, G'' , y con una escasa dependencia de G' con respecto a la frecuencia.

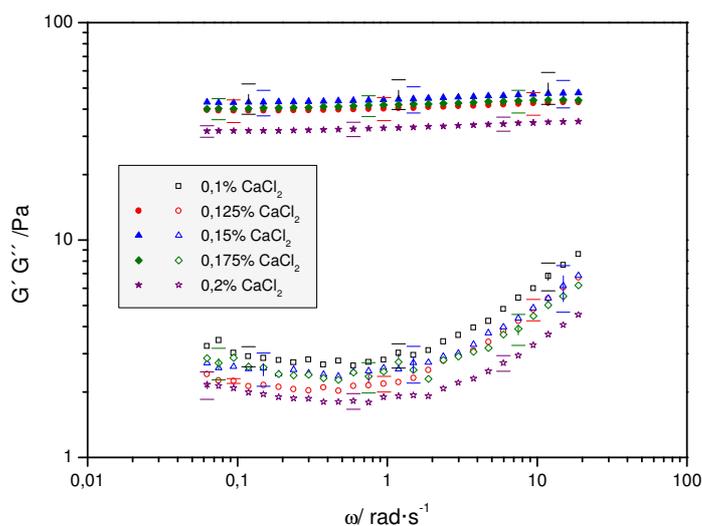


Fig. 3.1.2.4.2. Influencia de la concentración de iones Ca^{2+} sobre los espectros mecánicos de los geles fluidos al 0,2% de goma gellan preparados con el protocolo 2. Las líneas de variabilidad corresponden a la desviación estándar tras realizar 4 replicados. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

La adición progresiva de CaCl_2 en un intervalo comprendido entre 0,1 y 0,175% en peso provoca una tendencia estadísticamente no significativa (ver líneas de variabilidad en la Figura 3.1.2.4.2) a que los valores de las funciones viscoelásticas lineales G' y G'' disminuyan. Esta tendencia se confirma y es ya significativa cuando la concentración de CaCl_2 alcanza un 0,2%. Las curvas de G'' frente a la frecuencia presentan un mínimo a frecuencia intermedia, del orden de 0,6 rad/s. Dicho mínimo permite estimar el valor del módulo plateau, G_N^0 , (S. Wu, 1989), (Arendt et al., 1994) que da una idea del nivel de interacciones entre las partículas gelificadas que forman el gel fluido. La Figura 3.1.2.4.3 ilustra el correspondiente descenso del módulo plateau, G_N^0 , con la concentración de CaCl_2 . La disminución de los valores de las funciones viscoelásticas dinámicas indica que la concentración de iones calcio necesaria para su función como puente entre macromoléculas de gellan, que a su vez permite la formación del gel, está superada cuando se alcanza el 0,2% en peso. El descenso observado para un 0,2% p de CaCl_2 se puede atribuir a un efecto de apantallamiento de fuerzas de repulsión entre macromoléculas de gellan, que es un polielectrolito aniónico.

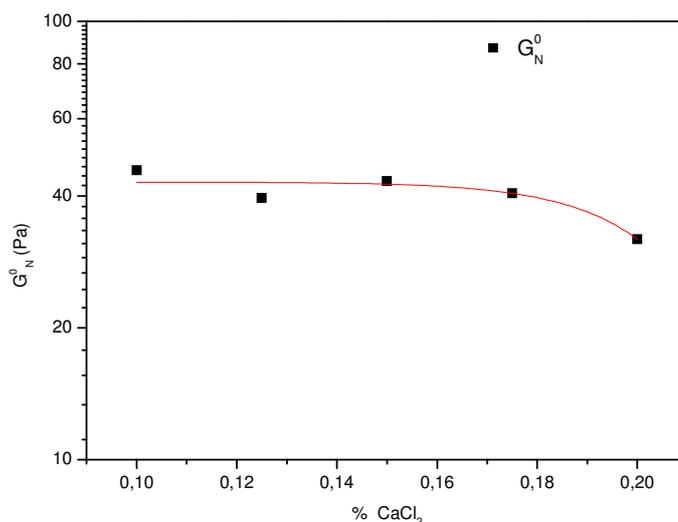


Fig. 3.1.2.4.3. Dependencia de la concentración de CaCl_2 en geles fluidos con 0,2% de goma gellan, sobre G_N^0 . $T = 20^\circ\text{C}$. La línea marca la tendencia de los puntos.

La forma de los espectros mecánicos no varía en el intervalo de concentraciones de CaCl_2 estudiadas, indicando la existencia de un mismo tipo de microestructura. De hecho, solo haría falta un factor vertical de cambio para superponer los distintos espectros mecánicos. La Figura 3.1.2.4.4 representa el exponente (n') de la ecuación potencial que relaciona G' con la frecuencia angular frente a la concentración de CaCl_2 , observándose que prácticamente permanece constante en torno a 0,02; un valor muy próximo a cero. La baja dependencia de G' respecto a la frecuencia, es típica del

comportamiento de los geles fuertes, pero el hecho de que las diferencias entre G' y G'' apenas superen un orden de magnitud es más propio de geles débiles y justifica la consistencia de gel fluido. Si se extrapolaran los valores de G' a la "frecuencia cero" se podrían estimar los valores de un módulo de equilibrio G_e , que mantendría la misma secuencia mostrada por G_N^0 .

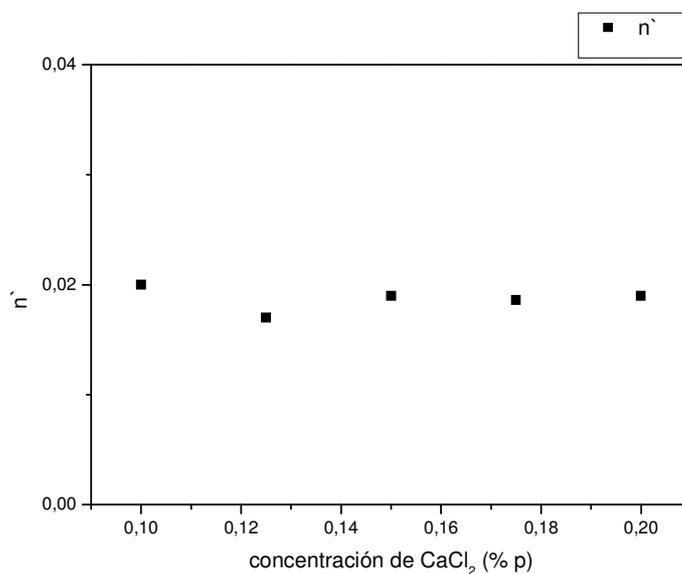


Fig. 3.1.2.4.4. Exponente de la ley potencial ($G' \sim \omega^n$) frente a la concentración de CaCl_2 $T = 20^\circ\text{C}$.

3. Influencia de la concentración de Ca^{2+} sobre las curvas de flujo de los geles preparados con el protocolo 3.2, con una concentración de goma gellan del 0,2%.

El comportamiento de flujo bajo cizalla estacionaria de los geles fluido de goma gellan, a diferentes concentraciones de iones Ca^{2+} se puede observar en la siguiente figura 3.1.2.4.3.1, corregida para tener en cuenta la distribución de velocidades de cizalla a lo largo del radio de una geometría de placas paralelas, mediante la ecuación de corrección propuesta por Krieger (1996).

La ecuación de corrección usada ha sido la siguiente:

$$\eta_{\text{corr}}(\dot{\gamma}_R) = \eta_N [1 + (m/4)]$$

$$\tau_{\text{corr}}(\dot{\gamma}_R) = \eta_N [1 + (m/4)] \cdot \dot{\gamma}_R$$

donde,

** $\dot{\gamma}_R$ = velocidad de cizalla en el extremo de la placa

** η_N = viscosidad sin corregir, válida para un líquido Newtoniano

** τ_{corr} = esfuerzo de cizalla corregido

** $m = d(\log \eta_N)/d(\log \dot{\gamma}_R)$

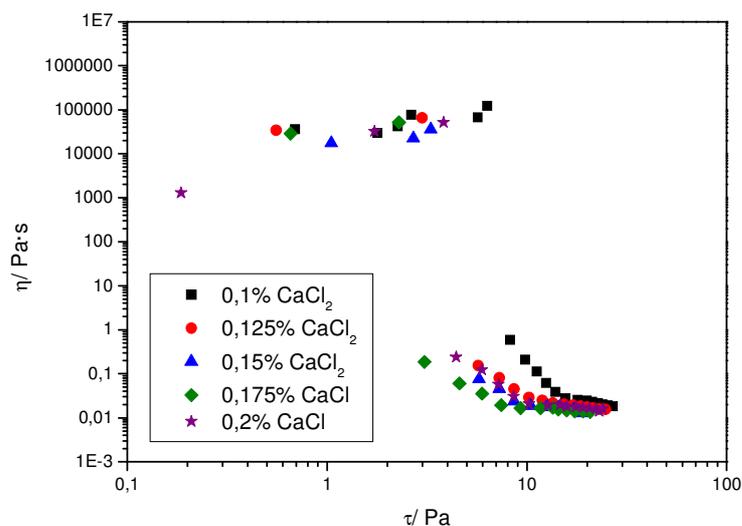


Fig. 3.1.2.4.3.1. Influencia de la concentración de iones Ca^{2+} sobre las curvas de flujo (viscosidad corregida frente a esfuerzo en cizalla) de los geles fluidos al 0,2% de goma gellan preparados con el protocolo 3.2. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Lo más destacable de esa gráfica consiste en la aparición de comportamiento denominado “very shear thinning” (Barnes, 2000), que se observa para todas las concentraciones de iones calcio estudiadas. Este comportamiento se caracteriza por presentar una zona plateau de altos valores de viscosidad, a bajos esfuerzos de cizalla, que define la denominada zona límite newtoniana a “velocidad de cizalla cero”. No obstante, muchos casos publicados se corresponden con resultados que no han alcanzado la respuesta de estado estacionario real. Para estimar la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla, es necesario recurrir a ensayos de fluencia (creep), de larga duración. Por tanto, en muchos casos lo que se observa en las curvas de flujo es una zona newtoniana aparente, que debe ser completada con ensayos de fluencia (Muñoz, et al, 2001). En el presente estudio, lo que se observa es sólo una tendencia a alcanzar una zona newtoniana aparente y en un pequeño intervalo de esfuerzos críticos, una fuerte caída de viscosidad. Las viscosidades calculadas a los esfuerzos más pequeños aplicados están relacionadas con el diseño experimental de la curva de flujo (5 minutos por punto, como máximo). Estos resultados no reflejan la respuesta de estado estacionario en esa zona de la curva de flujo ya que se requeriría un tiempo superior a 60 minutos para alcanzarlo, como se podría demostrar mediante un ensayo de fluencia (creep) (Alfaro et al., 2008). De todas formas, es evidente que dicha zona de la curva de flujo se corresponde con una situación de flujo lento, que se corresponde con el tipo de flujo encontrado en ensayos de fluencia. Por eso se podría denominar “flujo en fluencia” o “creep flow”. La Tabla 3.1.2.4.3 presenta los resultados obtenidos en el entorno del valor de esfuerzo de cizalla crítico que causa un descenso

de viscosidad de 5 órdenes de magnitud. Se presenta el valor del esfuerzo de cizalla previo a la caída brusca estructural y su correspondiente velocidad de cizalla, que lógicamente presenta un valor muy bajo en todos los casos. Se muestra también el primer valor del esfuerzo de cizalla relacionado con el descenso efectivo de viscosidad; es decir con el logro de una velocidad de cizalla significativamente superior a cero. Los valores de esfuerzos críticos están comprendidos en un intervalo de 2,3 a 8,3 Pa, dependiendo de la muestra. La tendencia general es que los esfuerzos críticos disminuyen al aumentar la concentración de CaCl_2 . Barnes (1999) propugna que frecuentemente la viscosidad asociada al flujo observable de un líquido estructurado debe ser inferior a 0,1 Pa·s. No obstante, los resultados obtenidos en este estudio indican que la primera viscosidad tras superarse el intervalo de esfuerzo de cizalla crítico es algo más alta para todos los geles fluidos estudiados, ya que es del orden de 0,3 Pa·s. En otro artículo, el mismo autor sugiere que la velocidad de cizalla más baja observable a efectos prácticos tanto en ingeniería de procesos, como por los consumidores es 0,01 (1/s) (Barnes, 2007). Las velocidades presentadas en la Tabla 3.1.2.4.3 justo tras superarse el esfuerzo umbral son marcadamente superiores a dicho valor de 0,01 (1/s), a pesar de que las viscosidades son superiores a 0,1 Pa·s (Ver Figura 3.1.2.4.3.1). Dichos valores indican que los geles fluidos fluyen claramente en esas condiciones, con velocidades de cizalla comprendidas entre 14,1 y 75,5 (1/s).

Cada intervalo de valores (previo e inmediatamente posterior a la caída brusca de viscosidad) de los esfuerzos críticos se puede asociar a un esfuerzo umbral (“yield stress”) práctico. Dado que los valores más pequeños de cada intervalo conducen a valores muy bajos de velocidad de cizalla y los más altos a elevadas velocidades de cizalla, se puede proponer como esfuerzo umbral aparente o práctico, el valor medio de cada intervalo (Tabla 3.1.2.4.4). Dichos valores medios mantienen la tendencia global a disminuir con el aumento de la concentración de CaCl_2 . Esta tendencia es coherente con la observada para los valores del módulo plateau, G_N^0 , confirmando la relación del esfuerzo umbral aparente (yield stress) con la existencia de importantes componentes elásticas en el material.

Tabla 3.1.2.4.3. Influencia de la concentración de CaCl_2 sobre los esfuerzos críticos que garantizan el límite del flujo en fluencia y el inicio de un flujo en cizalla claro. $T = 20^\circ\text{C}$.

CaCl_2 (% p)	Esfuerzo previo a flujo significativo, τ (Pa)	Velocidad de cizalla previa $(d\gamma/dt)_p$	Esfuerzo para flujo significativo, τ (Pa)	Velocidad de cizalla en flujo $(d\gamma/dt)_f$
0,1	6,3	$5,12 \cdot 10^{-5}$	8,3	14,1
0,125	3,0	$5,20 \cdot 10^{-5}$	5,7	37,1
0,15	3,3	$9,10 \cdot 10^{-5}$	5,7	75,5
0,175	2,3	$4,40 \cdot 10^{-5}$	3,1	16,4
0,2	3,8	$7,40 \cdot 10^{-5}$	4,4	18,5

Tabla 3.1.2.4.4. Influencia de la concentración de CaCl_2 sobre el esfuerzo de cizalla umbral práctico (“yield stress” práctico) de los geles fluidos preparados con 0,2% (p) de goma gellan, según el protocolo 3.2. $T = 20^\circ\text{C}$.

CaCl_2 (%p)	Esfuerzo umbral práctico (Pa)
0,1	7,3
0,125	4,3
0,15	4,5
0,175	2,7
0,2	4,1

Por otro lado, señalar el elevado valor de las viscosidades correspondientes a los esfuerzos más pequeños aplicados (Fig. 3.1.2.4.3.1). Se han alcanzado viscosidades superiores en 10^8 veces a la del agua a temperatura ambiente. Debe tenerse en cuenta que los valores de viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla serán aún superiores. Estos resultados son muy interesantes de cara a las posibles aplicaciones de los geles fluidos, entre las que cabe citar la estabilización de suspensiones (Sanderson, 1990; Gibson, 1992; Valli and Clark, 2010; Sworn, 2009).

Una visión más completa del flujo en cizalla de materiales líquidos necesita de la representación doblemente logarítmica de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla (Figura 3.1.2.4.3.2). No se alcanza la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla, observándose la existencia de una zona que se ajusta a la ley de la potencia, pero con una falta de información a lo largo de unas 5 décadas de velocidad de cizalla, debido al comportamiento “very shear thinning” y al uso de un reómetro de esfuerzo controlado.

La forma de las gráficas sugiere que se intente el ajuste a la ecuación de Sisko, debido a que tras la zona de caída potencial de la viscosidad, se observa tendencia a alcanzar una viscosidad límite newtoniana a alta velocidad de cizalla.

$$\text{Ecuación de Sisko: } \eta = \eta_{\infty} + K \cdot (\dot{\gamma})^{n-1}$$

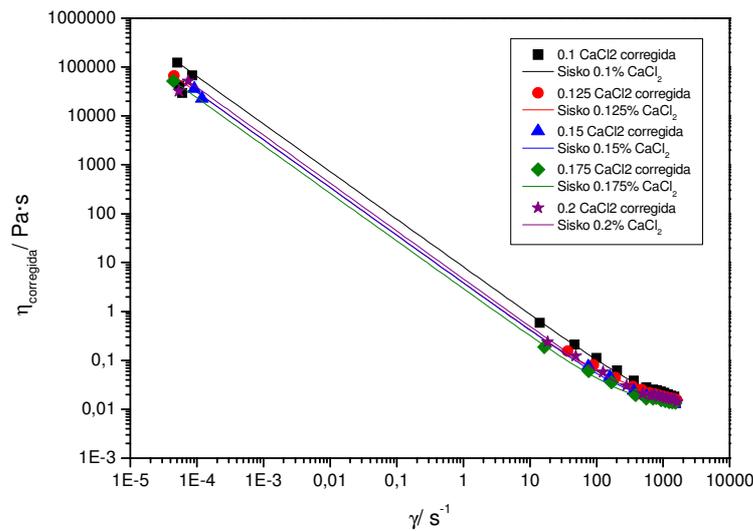


Fig. 3.1.2.4.3.2. Influencia de la concentración de iones Ca^{2+} sobre las curvas de flujo (viscosidad corregida frente a velocidad de cizalla) de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

El ajuste a la ecuación de Sisko es muy pobre de acuerdo a la calidad de los parámetros de ajuste, debido a que la zona en que se cumple la ley de la potencia no está definida por un número de puntos suficiente y porque el valor de la viscosidad límite η_{∞} , debe ser estimado por la ecuación de ajuste. La curva de flujo en su zona potencial es consecuencia de las propiedades “very shear thinning” de estos geles fluidos. Los valores tan bajos del parámetro “n” (entre 0,02 y 0,03) reflejan un comportamiento muy próximo al de un material sólido, reflejando lo establecido más arriba, es decir, que están muy influenciados por la zona de flujo en fluencia del gel. Es interesante observar los bajos valores que predice la ecuación de ajuste para la viscosidad η_{∞} . Varían entre 7 y 18 veces la viscosidad del agua a 20°C , lo que avala un flujo muy fácil de estos geles fluidos a altas velocidades de cizalla. Los valores del parámetro de ajuste K se corresponden con la diferencia entre la viscosidad calculada por la ecuación de ajuste para 1s^{-1} y la viscosidad η_{∞} .

Tabla 3.1.2.4.5. Influencia de la concentración de CaCl₂ sobre los parámetros de ajuste de la ecuación de Sisko.

[CaCl ₂]	η_{∞} (Pa·s)	$E\eta_{\infty}$	K (Pa·s)	E_k	n	E_n	R ²	Chi ²
0,1	0,007	-	8,24	0,24	0,03	0,003	~1	10 ⁻⁴
0,125	0,018	0,003	3,85	0,24	0,03	0,006	~1	8·10 ⁻⁵
0,15	0,011	-	3,84	0,11	0,02	-	0,99	1,5·10 ⁻⁶
0,175	0,010	0,003	2,93	0,11	0,02	0,004	~1	6,2·10 ⁻⁵
0,2	0,010	-	4,66	0,14	0,02	0,033	~1	1,4·10 ⁻⁴

A continuación se presentan los mismos resultados en forma de gráfica del esfuerzo frente a la velocidad de cizalla (Fig. 3.1.2.4.3.3) y se tratan de ajustar a la ecuación de Herschel-Bulkley.

$$\tau = \tau_0 + K (\dot{\gamma})^n$$

En esta ecuación τ_0 se corresponde con un esfuerzo umbral aparente (“yield stress”), K es un índice de consistencia y n el índice de flujo, ambos correspondientes a esta ecuación de ajuste. La distribución de resultados refleja un cierto “ruido”, que en principio se podría atribuir a la incertidumbre causada por los cálculos de la derivada en cada punto del logaritmo de la velocidad de cizalla no corregida (implica suponer comportamiento newtoniano) respecto al logaritmo de la viscosidad no corregida. La ecuación de ajuste de Herschel-Bulkley está forzada por la tendencia a las velocidades más altas a presentar una evolución lineal del esfuerzo respecto a la velocidad de cizalla, como era esperable a la vista de la tendencia observada a alcanzar una viscosidad límite newtoniana, η_{∞} . Los valores propuestos por esta ecuación de ajuste para el esfuerzo umbral aparente (yield stress) están lógicamente condicionados por el intervalo de velocidad de cizalla usado para el ajuste. El hecho de que el esfuerzo umbral aparente estimado a partir del ajuste de ecuaciones tipo Herschel-Bulkley o Casson dependa del intervalo de velocidades de cizalla considerado es conocido desde hace tiempo (Barnes & Walters, 1985) e implica una clara debilidad de esta metodología. Esto puede justificar el desvío del resultado obtenido para un 0,175% de CaCl₂ (Tabla 4.1.2.4.6), aunque su valor era también el más bajo cuando se determinó a partir de la gráfica doblemente logarítmica de viscosidad frente a esfuerzo. La tendencia anteriormente observada (gráfica η vs τ) al descenso del esfuerzo umbral aparente con la concentración de CaCl₂ es menos clara cuando se analiza con el valor estimado mediante la ecuación de Herschel-Bulkley, que además aporta valores casi al 50% inferiores a los primeros. En cualquier caso, sí que se puede afirmar que el valor estimado para el esfuerzo umbral más alto corresponde al gel fluido formulado con la menor concentración de CaCl₂ estudiada. El hecho de que la influencia de la concentración de CaCl₂ no se observe tan claramente con los esfuerzos umbrales estimados a partir de la ecuación de Herschel-Bulkley, como cuando se

analizan los estimados a partir de la curva log-log viscosidad frente a esfuerzo de cizalla, es una clara indicación de las precauciones que se deben tomar al analizar datos publicados sobre el esfuerzo umbral “aparente”. Los índices de flujo “n” resultantes del ajuste conllevan un error importante, comprendido entre el 6% y el 8%, debido a que el ajuste es ciertamente limitado. Aunque el análisis debe realizarse con ciertas reservas, parece observarse una tendencia a que el índice de flujo aumente con la concentración de CaCl_2 . Los valores de K no se analizan debido al elevado error asociado. Téngase en cuenta que $K = \tau_1 - \tau_0$, siendo τ_1 el valor del esfuerzo de cizalla correspondiente a la velocidad de cizalla de 1s^{-1} . Por tanto, este parámetro acumula tanto el error en la estimación del esfuerzo umbral, como en la del τ_1 .

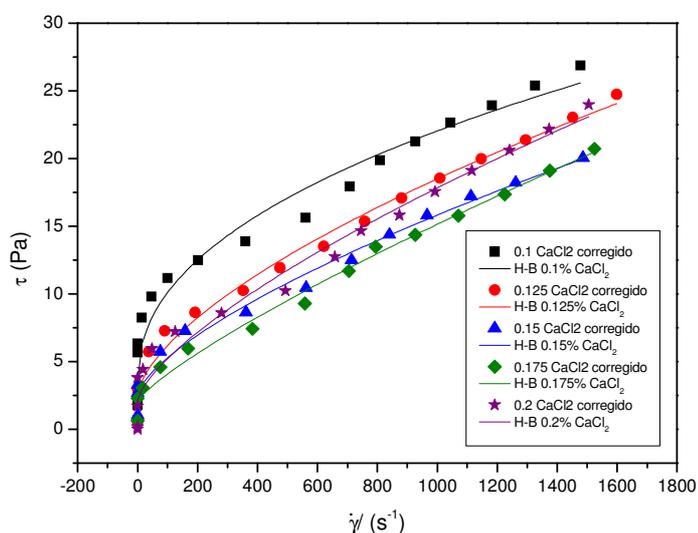


Fig. 3.1.2.4.3.3. Influencia de la concentración de iones Ca^{2+} sobre las curvas de flujo (esfuerzo corregido frente a velocidad de cizalla) de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2. $T = 20^\circ\text{C}$. Ajuste a la ecuación de Herschel-Bulkley (H-B).

Tabla 3.1.2.4.6. Influencia de la concentración de CaCl_2 sobre los parámetros de ajuste de la ecuación de Herschel-Bulkley, usando valores de esfuerzos corregidos.

[CaCl_2]	τ_0 (Pa)	E_{τ_0}	K (Pa)	E_k	n	E_n	R^2	Chi^2
0,1	3,5	0,7	0,83	0,34	0,45	0,06	0,962	2,83
0,125	2,5	0,6	0,20	0,08	0,63	0,05	0,986	0,80
0,15	2,6	0,5	0,11	0,05	0,69	0,06	0,983	0,66
0,175	2,1	0,4	0,05	-	0,81	0,06	0,988	0,51
0,2	2,4	0,6	0,12	0,07	0,71	0,08	0,973	1,70

A la vista del “ruido” encontrado en los resultados corregidos de las curvas de flujo, se presentan los resultados no corregidos (Fig. 3.1.2.4.3.4), que son los directamente tomados del programa del reómetro. La calidad del ajuste es prácticamente la misma. Se observa claramente que el “ruido” en los puntos de la curva de flujo no es atribuible al procedimiento de corrección, dado que los datos originales ya presentan claras discontinuidades. Estas respuestas atípicas se pueden atribuir al fuerte carácter elástico de estos geles fluidos y a que realmente presentan una estructura claramente heterogénea. Al estar constituidos los geles fluidos por una dispersión acuosa de microgeles de tamaño variable, es lógico que el efecto de la aplicación de esfuerzos de cizalla progresivamente mayores no conduzca a una evolución igualmente progresiva de las velocidades de cizalla.

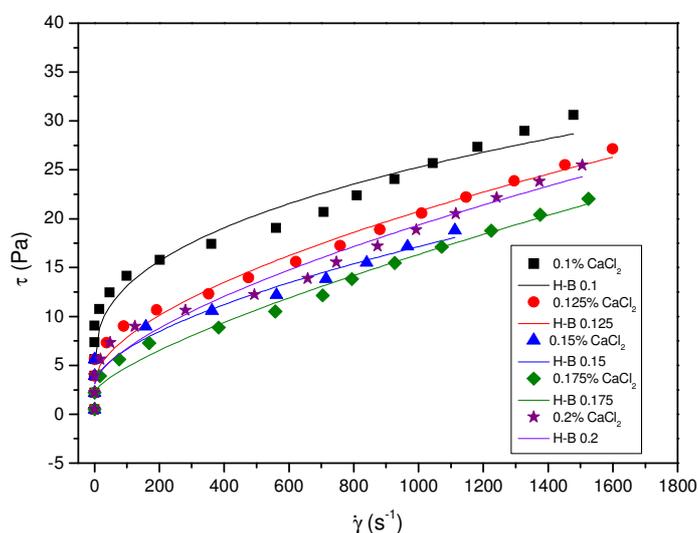


Fig. 3.1.2.4.3.4. Influencia de la concentración de iones Ca^{2+} sobre las curvas de flujo (esfuerzo frente a velocidad de cizalla sin corregir) de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2. $T = 20^{\circ}\text{C}$. Ajuste a Herschel-Bulkley (H-B)

Tabla 3.1.2.4.6 b. Influencia de la concentración de CaCl_2 sobre los parámetros de ajuste de la ecuación de Herschel-Bulkley, usando valores de esfuerzo sin corregir.

[CaCl ₂]	τ_0 (Pa)	E_{τ_0}	K (Pa)	E_k	n	En	R ²	Chi ²
0,1	5,0	0,9	1,28	0,57	0,39	0,06	0,946	4,74
0,125	3,5	0,6	0,29	0,12	0,59	0,06	0,976	1,66
0,15	3,1	0,8	0,22	0,21	0,60	0,13	0,942	2,25
0,175	2,3	0,6	0,08	0,04	0,74	0,07	0,982	0,86
0,2	3,1	0,7	0,18	0,11	0,65	0,08	0,970	1,87

Los valores del esfuerzo umbral aparente, que son ligeramente superiores, y su desviación estándar no se ven afectados significativamente por la corrección, aunque el resultado para la concentración de 0,175% de CaCl_2 es similar. Los valores de los índices de flujo siguen indicando que existe una tendencia a aumentar con la concentración de CaCl_2 .

Dada la clara tendencia a alcanzar una viscosidad límite newtoniana a alta velocidad de cizalla se ha modificado la ecuación de Herschel-Bulkley, añadiendo un término $\eta_\infty \cdot (d\gamma/dt)$.

$$\tau = \tau_0 + K (\dot{\gamma})^n + \eta_\infty \cdot (d\gamma/dt)$$

En la siguiente Figura (Fig. 3.1.2.4.3.5) se presenta el ajuste cuando se usan los datos sin corregir. Se observa a simple vista que los ajustes mejoran a las velocidades de cizalla más altas. No obstante, el ajuste sigue estando claramente forzado, especialmente para el caso de cuando la concentración de CaCl_2 es 0,1% (Ver Tabla 3.1.2.4.7).

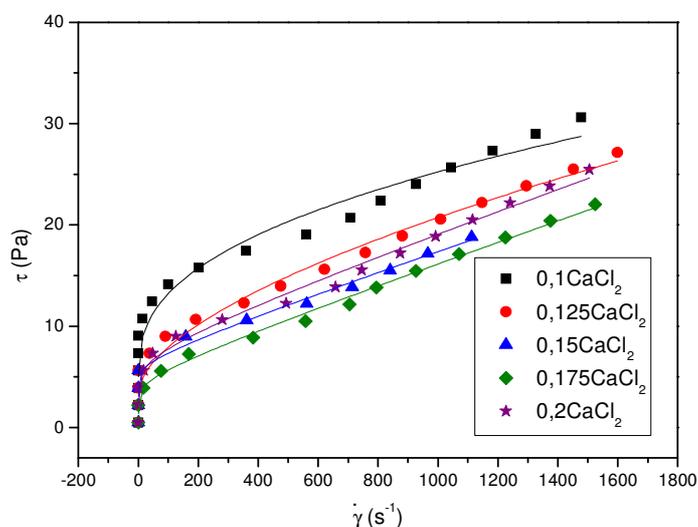


Fig. 3.1.2.4.3.5. Influencia de la concentración de iones Ca^{2+} sobre las curvas de flujo (esfuerzo frente a frente a velocidad de cizalla sin corregir) de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2. $T = 20^{\circ}\text{C}$. Ajuste a la ecuación de Herschel-Bulkley modificada.

Tabla 3.1.2.4.7. Influencia de la concentración de CaCl_2 sobre los parámetros de ajuste de la ecuación de Herschel-Bulkley modificada, usando valores de esfuerzo sin corregir.

[CaCl ₂]	τ_0 (Pa)	$E_{\tau 0}$	K(Pa)	E_k	n	En	η_{∞} (Pa·s)	$E\eta_{\infty}$	R ²	Chi ²
0,1	5,0	0,9	1,45	0,64	0,37	0,06	10 ⁻³	-	0,948	4,59
0,25	3,4	0,6	0,32	0,14	0,57	0,06	10 ⁻³	-	0,976	1,62
0,15	2,3	0,8	2,31	0,45	0,12	-	0,01	-	0,954	1,77
0,175	0,9	0,7	1,94	0,91	0,14	0,05	0,01	-	0,993	0,32
0,2	1,8	0,9	2,31	1,14	0,16	0,06	0,01	-	0,986	0,89

El ajuste se ha realizado también sobre los datos corregidos. Las curvas de ajuste y los datos corregidos se presentan en la figura Fig. 3.1.2.4.3.6. De nuevo, el ajuste de los datos a las velocidades de cizalla más altas mejora por la inclusión del término newtoniano. No obstante, el ajuste no es tan bueno a las velocidades más bajas, como demuestra la información presentada en la Tabla 3.1.2.4.8.

Los valores del esfuerzo umbral aparente son muy similares a los estimados a partir de la ecuación de Herschel-Bulkley estándar. Los de la viscosidad infinita presentan una mayor disparidad entre ellos ($1 < \eta_{\infty} < 10$) mPa·s y al ser comparados con los estimados mediante la ecuación de Sisko ($7 < \eta_{\infty} < 18$) mPa·s. La comparación de los índices de flujo (n) estimados mediante la ecuación de Herschel-Bulkley estándar y la modificada no arroja diferencias en el caso de los geles fluidos formulados a concentraciones inferiores a 0,150, pero los cambios de valores son drásticos para el resto de los geles fluidos. Es evidente que el uso de la ecuación de Herschel-Bulkley con la adenda de un término newtoniano para dar cuenta de la tendencia a una viscosidad límite Newtoniana a alta velocidad de cizalla (η_{∞}) no mejora la calidad global del ajuste conseguido con la ecuación de Herschel-Bulkley estándar, pero ofrece más fiabilidad a las mayores velocidades de cizalla, como se puede deducir de la comparación de resultados y línea de ajuste Fig. 3.1.2.4.3.6. La ecuación de Sisko es la que mejor estima la viscosidad η_{∞} y la forma estándar de la ecuación de Herschel-Bulkley la que ofrece más garantías respecto a la estimación del índice de flujo. La elevada elasticidad de los geles fluidos a bajas velocidades de cizalla, su respuesta “very shear thinning” y su carácter heterogéneo dificulta el ajuste de sus curvas de flujo.

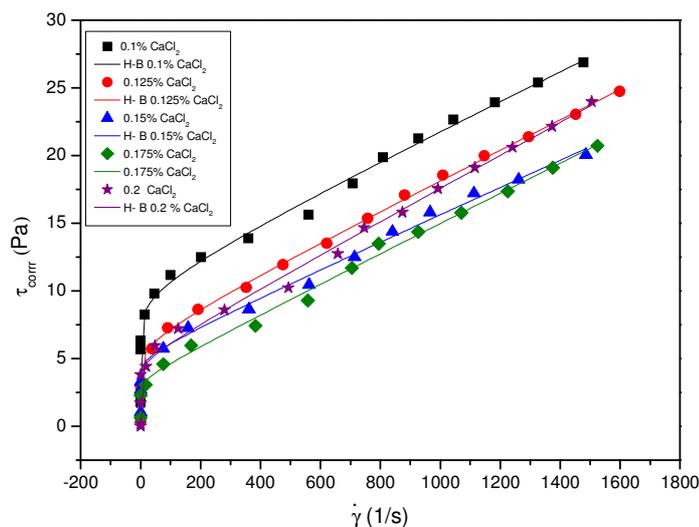


Fig. 3.1.2.4.3.6. Influencia de la concentración de iones Ca^{2+} sobre las curvas de flujo (esfuerzo frente a frente a velocidad de cizalla corregida) de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2. $T = 20^{\circ}\text{C}$. Ajuste a la ecuación de Herschel-Bulkley modificada.

Tabla 3.1.2.4.8. Influencia de la concentración de CaCl_2 sobre los parámetros de ajuste de la ecuación de Herschel-Bulkley modificada, usando valores de velocidad de cizalla corregidos.

[CaCl_2]	τ_0 (Pa)	E_{∞}	K ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)	E_k	n	E_n	η_{∞} ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	$E\eta_{\infty}$	R^2	Chi^2
0,1	3,5	0,7	0,95	0,39	0,42	0,07	10^{-3}	-	0,963	2,71
0,125	2,4	0,6	0,24	0,09	0,59	0,05	10^{-3}	-	0,986	0,76
0,15	2,4	0,3	0,67	-	0,29	0,01	0,01	-	0,989	2,09
0,175	2,0	0,5	0,05	-	0,71	0,10	0,01	-	0,989	0,44
0,20	1,6	0,3	1,20	-	0,22	-	0,01	$4,4\cdot 10^{-4}$	0,985	0,92

En la figura 3.1.2.4.3.7 se presenta el ajuste a la ley de la potencia $\eta = \eta_{\infty} \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)}$ a las velocidades más altas de los datos corregidos. Los parámetros de ajustes presentados en la tabla 3.1.2.4.9, muestran como η_{∞} tiende a disminuir a medida que aumenta la concentración de iones Ca^{2+} , a excepción de 0,2% de CaCl_2 que presenta un leve ascenso. El índice de flujo n , presenta valores muy próximos, menos para el caso de 0,1% de CaCl_2 que es el de menor valor.

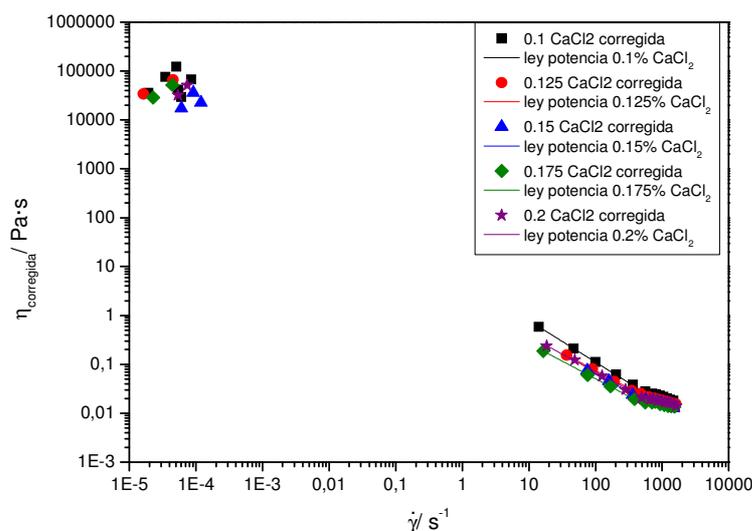


Fig. 3.1.2.4.3.7. Influencia de la concentración de iones Ca^{2+} sobre las curvas de flujo (viscosidad corregida frente a velocidad de cizalla) de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2. $T = 20^{\circ}\text{C}$. Ajuste a la ecuación de ley de la potencia.

Tabla 3.1.2.4.9. Influencia de la concentración de CaCl_2 sobre los parámetros de ajuste de la ecuación de la ley de la potencia, usando valores de viscosidad corregidas.

$[\text{CaCl}_2]$	η_{∞} (Pa·s)	$E(\eta_{\infty})$	$n-1$	$E(n-1)$	n	R^2	Chi^2
0,1	5,51	0,07	-0,85	0,004	0,15	0,999	$2,6 \cdot 10^{-6}$
0,125	2,07	0,11	-0,72	0,013	0,28	0,999	$3,4 \cdot 10^{-6}$
0,15	1,56	0,16	-0,70	0,022	0,30	0,997	$1,9 \cdot 10^{-6}$
0,175	1,40	0,04	-0,72	0,010	0,28	0,999	$2,1 \cdot 10^{-6}$
0,2	2,01	0,10	-0,73	0,014	0,27	0,999	$7,2 \cdot 10^{-6}$

3.1.2.2.5. Influencia de la concentración de Na^+ sobre los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2. Formulaciones: 0,2% gellan, (1 a 1,7)% NaCl, 0,1% azida sódica y 0,1% antiespumante.

Se mantiene en el protocolo las dos primeras etapas. En la etapa 3, la muestra que resulta de la etapa 2, se introduce en un baño a 20°C , se somete a agitación mecánica, 700rpm durante 1500s (25 minutos), correspondiente al protocolo 3.2. El gel resultante, que fue formulado con 1% de NaCl fue heterogéneo, por lo que se probó aumentando la concentración de Na^+ . Se prepararon las siguientes formulaciones (todos los porcentajes son en peso):

0,2% gellan, 1,3% NaCl, 0,1% azida sódica, 0,1% antiespumante.

0,2% gellan, 1,5% NaCl, 0,1% azida sódica, 0,1% antiespumante.

0,2% gellan, 1,7% NaCl, 0,1% azida sódica, 0,1% antiespumante.

Las dos primeras formulaciones se prepararon también con éxito usando un tercer protocolo, que se describe más adelante.

1. Influencia de la concentración de Na^+ sobre la determinación del dominio viscoelástico lineal de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2.

El esfuerzo crítico que delimita el intervalo viscoelástico lineal parece disminuir con la concentración de NaCl. Además, dicho intervalo disminuye al aumentar la frecuencia de estudio, no siendo tan importante el efecto sobre la deformación crítica. Tanto los esfuerzos, como las deformaciones críticas son claramente superiores (estas últimas son un orden de magnitud mayores) a los calculados para los geles fluidos formulados con CaCl_2 (comparar Tablas 3.1.2.4.1. y 3.1.2.6). Por otro lado, al comparar los valores de G' a la frecuencia crítica de 3Hz, se observa que los valores de los geles fluidos formulados con CaCl_2 , (35-55) Pa, son superiores a los presentados por los geles formulados con NaCl, (25-35) Pa. La situación es similar si se comparan los resultados de G'' , que varían entre 2 y 3,5 Pa con los geles formulados con NaCl y entre 4,5 y 9 Pa, cuando los geles fluidos son formulados con CaCl_2 .

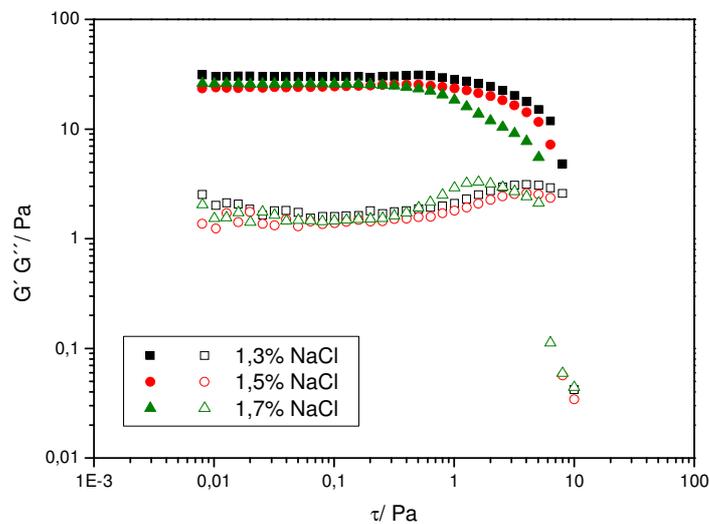


Fig. 3.1.2.6. a. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre la determinación del dominio viscoelástico lineal a 0,1Hz de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2.

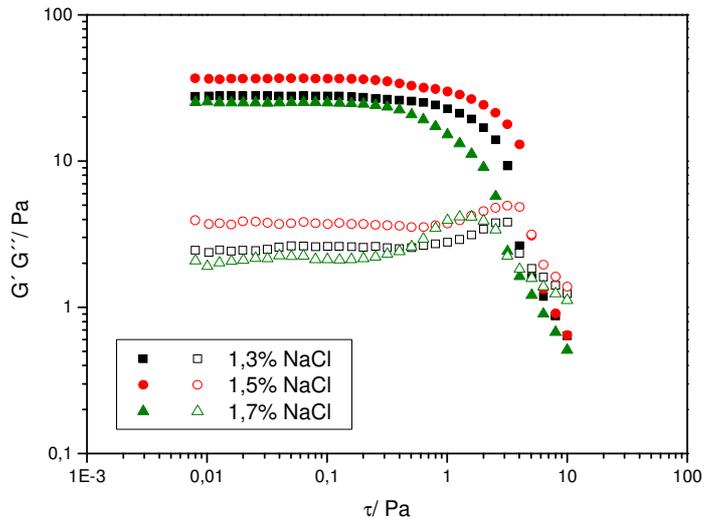


Fig. 3.1.2.6. b. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre la determinación del dominio viscoelástico lineal a 1Hz de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2.

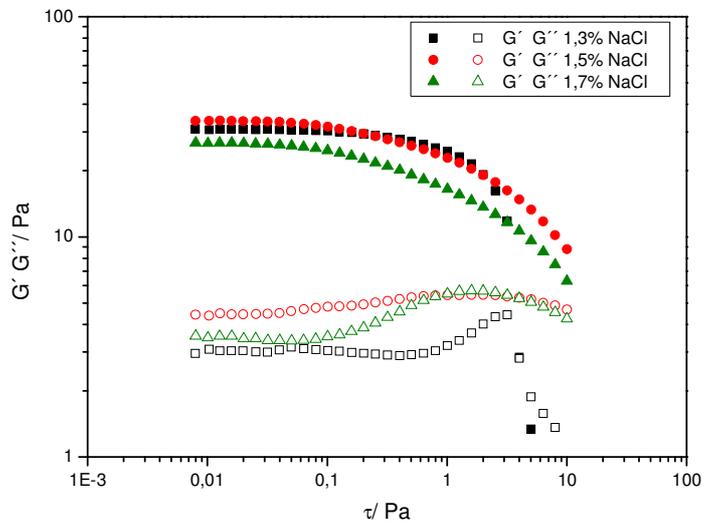


Fig. 3.1.2.6. b. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre la determinación del dominio viscoelástico lineal a 3Hz de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2.

Tabla 3.1.2.6. Influencia de la concentración de Na⁺ sobre la determinación del dominio viscoelástico lineal a tres frecuencias diferentes.

[NaCl] % wt	τ_c (Pa)			γ		
	0,1 Hz	1 Hz	3 Hz	0,1 Hz	1 Hz	3 Hz
1,3	1,60	0,80	0,80	0,061	0,039	0,035
1,5	1,60	0,64	0,20	0,075	0,022	0,038
1,7	0,64	0,40	0,16	0,029	0,021	0,017

2. Influencia de la concentración de Na⁺ sobre los espectros mecánicos de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2.

Se ha realizado el estudio de la influencia de la frecuencia sobre las funciones viscoelásticas dinámicas (espectros mecánicos). Los resultados muestran el comportamiento típico de un gel con valores de la componente elástica G' , por encima de la componente viscosa, G'' , y con una escasa dependencia de G' respecto a la frecuencia. Es decir, la respuesta viscoelástica dinámica se corresponde con la denominada zona plateau o gomosa de relajación.

En la siguiente gráfica se observa que un aumento de la concentración de NaCl se traduce en una disminución de las funciones viscoelásticas. Dada la aparición de un mínimo a frecuencia intermedia en G'' , los valores de G' pueden verse representados por los del módulo plateau G_N^0 , que descienden de 32,9 a 24,3 Pa con el aumento de la concentración de NaCl entre 1,3 y 1,7%. Curiosamente, también da lugar a un ligero descenso de las pendientes características de las líneas (log de G' vs log de frecuencia). Téngase en cuenta que a menor pendiente de G' más acusado es el carácter gel (elástico) de un producto. Por otro lado, no se aprecian diferencias sustanciales en la forma de las curvas G'' versus frecuencia. En general, el mecanismo de relajación en estos geles fluidos es muy similar en el intervalo de concentraciones de NaCl estudiado.

Pendientes características de G' :

% wt[NaCl]	Frecuencias < 0,2 rad/s	Frecuencias > 0,2 rad/s
	Pdte G'	Pdte G'
1,3	22,1	0,48
1,5	18,1	0,44
1,7	18,4	0,22

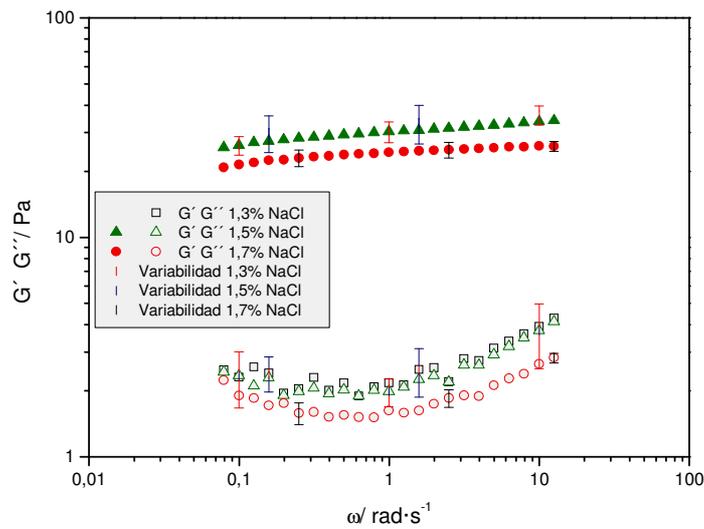


Fig. 3.1.2.7. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre los espectros mecánicos de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2.

Los valores de G_N^0 son inferiores a los obtenidos entre el 0,1 y el 0,2% de CaCl_2 , que varían entre 45,7 y 31,8 Pa. El valor más bajo (31,8 Pa, para 0,2% CaCl_2) es similar al más alto de los conseguidos con NaCl (1,3%, 32,9Pa). Por tanto, se demuestra que combinando adecuadamente la concentración de iones promotores de la gelificación (téngase en cuenta que el procesado ha sido el mismo/ protocolo 3.2) se pueden conseguir geles fluidos de respuesta elástica similar, como lo demuestra la similitud de la dependencia respecto a la frecuencia de la viscosidad compleja (Figura 3.1.2.7.1).

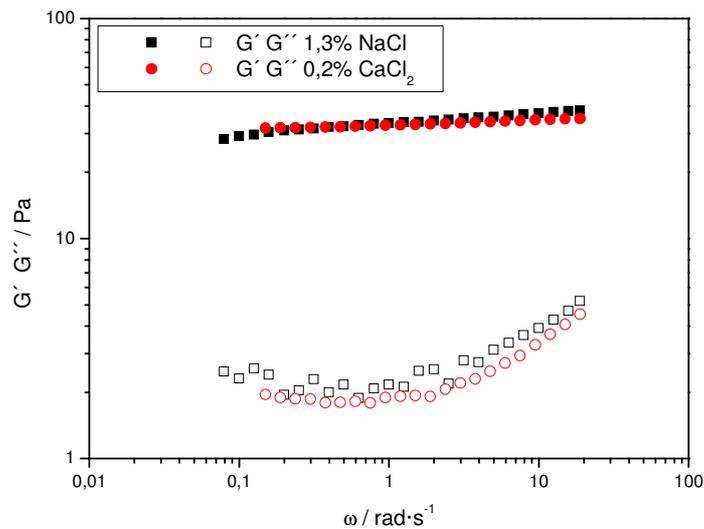


Figura 3.1.2.7.1. Influencia de la concentración y del tipo de catión que promueve el gel en geles fluidos al 0,2% de goma gellan preparados con el protocolo 3.2. sobre el espectro mecánico. $T=20^{\circ}\text{C}$.

3. Influencia de la concentración de Na^+ sobre las curvas de flujo de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2.

En las curvas de flujo (Fig. 3.1.2.8) se puede observar que el esfuerzo crítico asociado a un esfuerzo umbral aparente relacionado con el comportamiento “very shear thinning” se mantiene constante entre el 1,3 y el 1,5% de NaCl (inicio de intervalo: 5,6 – final de intervalo: 7,2) Pa y desciende claramente al aumentar la concentración de cloruro de sodio al 1,7% (3,9 -5,6) Pa. Estos valores son del mismo orden de magnitud que los observados con los geles fluidos formulados con cloruro de calcio. Las viscosidades η_0 aparentes son bastantes altas, comprendidas entre 74475 y 97150 Pa·s y son también del mismo orden que las de los geles formulados con cloruro de calcio. Las curvas de flujo corregidas muestran una mayor dispersión de datos debido a la incertidumbre de los métodos numéricos usados para calcular las pendientes en cada punto.

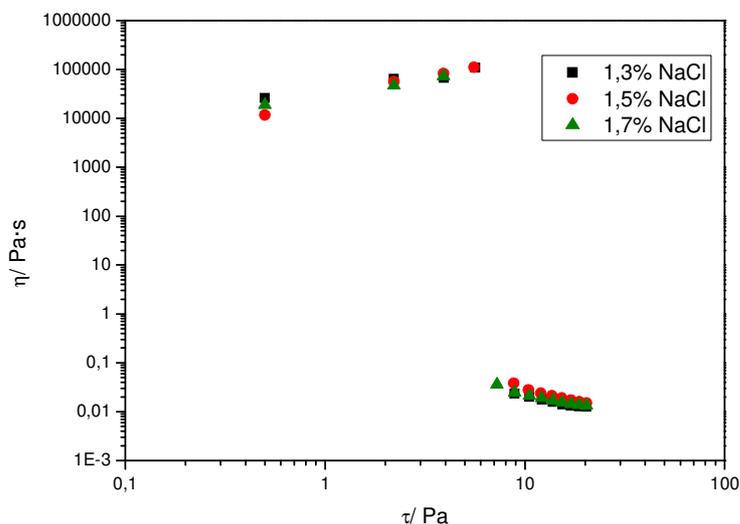


Fig. 3.1.2.8. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre las curvas de flujo de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2.

Tabla. 3.1.2.7. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre las propiedades de flujo (τ_c y η_0 aparente) de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2.

[NaCl] % p	τ_c (Pa)	η_0 (Pa·s)
1,3	6,4	74475
1,5	6,4	97150
1,7	4,8	75671

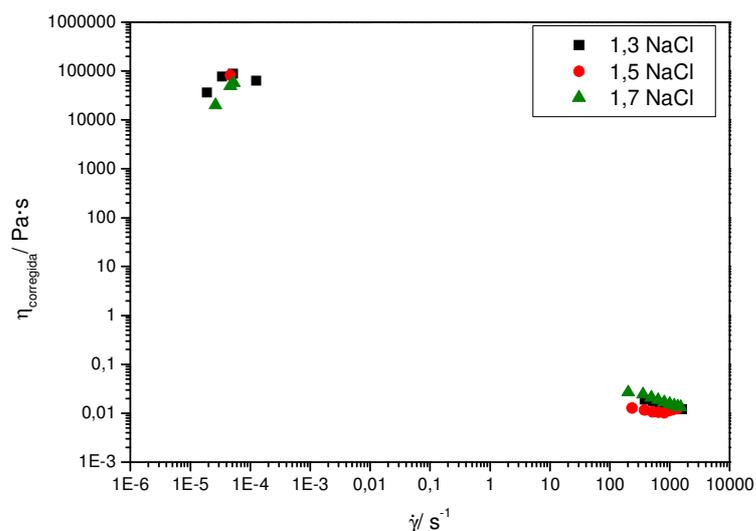


Fig. 3.1.2.9. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre las curvas de flujo corregidas de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2.

A continuación se presenta un análisis de las curvas de flujo, evaluando el ajuste de los resultados a la ecuación de Sisko, antes y después de la corrección correspondiente al uso de geometría de placas paralelas. Se presenta sólo el ajuste para el caso de 1,3% NaCl con los datos originales y con los corregidos. El resto de geles fluidos presenta ajustes muy similares y no aceptables. Esto es debido a que la pendiente característica de la zona de caída potencial de la viscosidad es prácticamente igual a (-1), lo que implica un valor de “n” que no es significativamente diferente a 0. Por tanto, refleja el comportamiento de un material sólido. En realidad, esta respuesta se debe a que la zona de pendiente (-1) está relacionada con el flujo en “fluencia” que ocurre a esfuerzos inferiores al esfuerzo umbral aparente. Obsérvese que el valor de R^2 no es diferente de 1. Esto es evidentemente debido al enorme peso que tiene la viscosidad a baja velocidad de cizalla en comparación con los pequeños valores que presenta a las velocidades más elevadas.

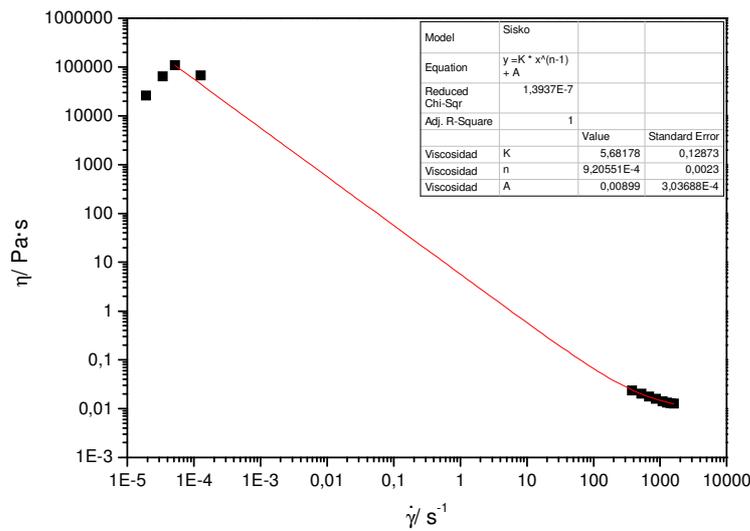


Fig. 3.1.2.10. Viscosidad frente a velocidad de cizalla sin corregir para un gel fluido formulado con 0,2% gellan, 1,3% de NaCl, 0,1% de antiespumante y 0,1% de azida sódica. T =20⁰C. Ajuste a Sisko.

Esta gráfica es útil para demostrar que la zona primera (que corresponde a η_0 aparente en la gráfica η vs τ) corresponde a una zona de comportamiento prácticamente sólido (la muestra prácticamente no fluye).

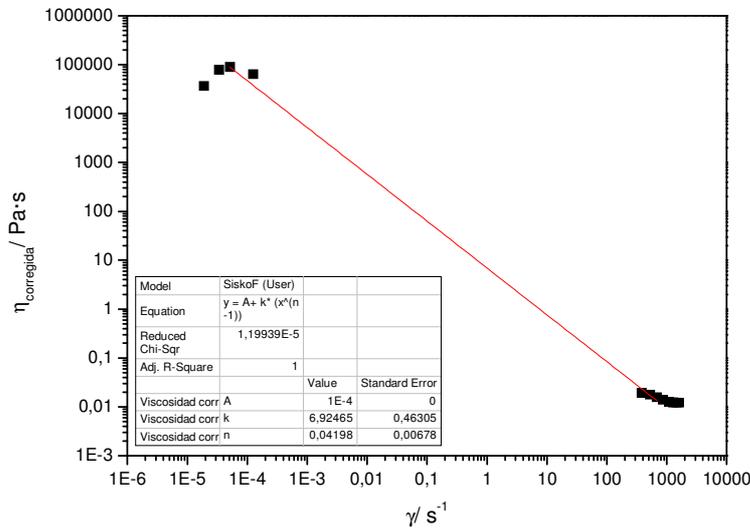


Fig. 3.1.2.11. Viscosidad corregida frente a velocidad de cizalla para un gel fluido formulado con 0,2% gellan, 1,5% de NaCl, 0,1% de antiespumante y 0,1% de azida sódica. T =20⁰C. Ajuste a Sisko

En Figura 3.1.2.11, “n” de nuevo es prácticamente 0, indicando que el ajuste debe empezar en la parte alta, lo que no tiene mucho sentido porque la velocidad más pequeña es unos 250 (1/s).

A continuación se analizan las curvas de flujo con la ecuación de Herschel-Bulkley.

La siguiente figura (Fig. 3.1.2.12) muestra el ajuste a la ecuación de Herschel-Bulkley de las curvas de flujo sin corregir. Dicha ecuación está forzada por la tendencia a las velocidades más altas a presentar una evolución lineal del esfuerzo respecto a la velocidad de cizalla. Como ocurría para el caso de iones Ca^{2+} , se observa una tendencia de la viscosidad a alcanzar una viscosidad límite newtoniana, η_{∞} . Por lo tanto, nuevamente, los valores propuestos para el esfuerzo umbral están condicionados por el intervalo de velocidad de cizalla usado para el ajuste.

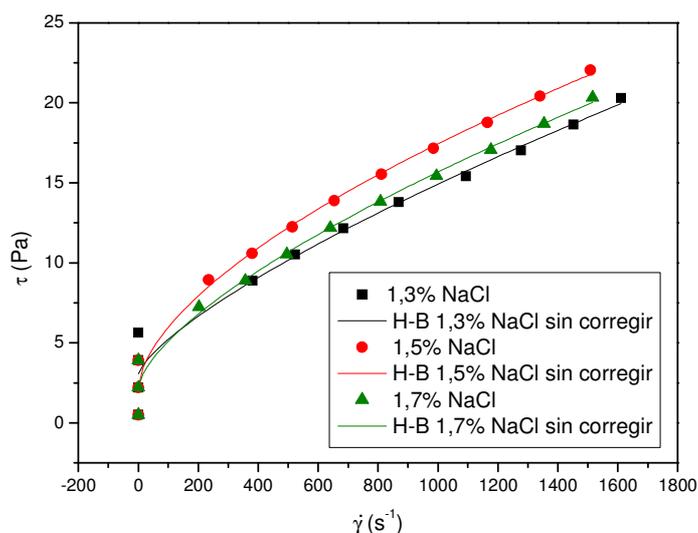


Fig. 3.1.2.12. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre las curvas de flujo sin corregir de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2. $T = 20^{\circ}\text{C}$. Ajuste a la ecuación de Herschel-Bulkley.

En los parámetros de ajustes que se muestran en la tabla siguiente (Tabla 3.1.2.8), se observa un aparente descenso en el valor del esfuerzo umbral, τ_0 , cuando se aumenta la concentración de sal de 1,3% de NaCl a 1,5% de NaCl, permaneciendo casi inalterado cuando se sube la concentración de iones sodio de 1,5% a 1,7%. No obstante, las diferencias observadas son inferiores al error estándar de la media de los replicados. Estos valores son claramente inferiores a los obtenidos a partir de la gráfica η vs τ , debido, como ya se ha comentado, a que el esfuerzo umbral aparente estimado a partir de la ecuación de Herschel-Bulkley depende del intervalo de velocidad de cizalla usado para el ajuste. El valor más alto de índice de flujo, n , lo presenta el gel con menor concentración de iones Na^+ , aunque el resto de geles presenta valores muy similares.

Tabla 3.1.2.8. Influencia de la concentración de NaCl sobre los parámetros de ajuste de la ecuación de la ley de Herschel Bulkley, usando valores esfuerzo sin corregir.

[NaCl]	τ_0 (Pa)	E_{τ_0}	K (Pa)	E_K	n	E_n	R^2	Chi ²
1,3	3,08	0,64	0,07	-	0,74	0,01	0,966	1,49
1,5	2,24	0,42	0,22	0,08	0,61	0,05	0,987	0,69
1,7	2,25	0,48	0,13	0,06	0,67	0,06	0,984	0,69

Este mismo tratamiento se ha realizado sobre las curvas de flujo corregidas (Fig. 3.1.2.13). En la tabla 3.1.2.9 se presentan los parámetros de ajuste de la ecuación de Herschel-Bulkley a dichas curvas corregidas. Los resultados de τ_0 no muestran la misma tendencia que cuando no se había hecho la corrección de geometría placa-placa a cono-placa, aunque debido al error asociado en ambos casos, las diferencias no deben considerarse significativas. Los valores de índices de flujo, n, también son muy similares al caso anterior, salvo para el gel con 1,5% de NaCl que es mayor en este ajuste.

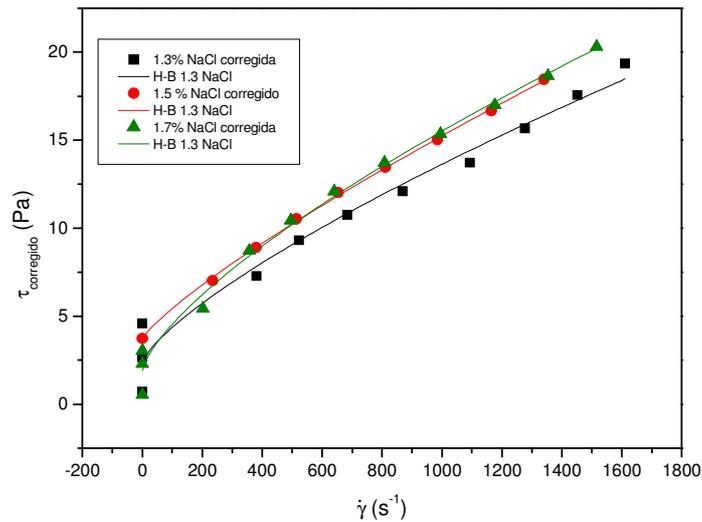


Fig. 3.1.2.13. Influencia de la concentración de iones Na⁺ sobre las curvas de flujo corregidas de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2. T = 20^o C. Ajuste a la ecuación de Herschel-Bulkley.

Tabla 3.1.2.9. Influencia de la concentración de NaCl sobre los parámetros de ajuste de la ecuación de la ley de Herschel Bulkley, usando valores esfuerzos corregidos.

[NaCl]	τ_0 (Pa)	E_{τ_0}	K (Pa)	E_K	n	E_n	R^2	Chi ²
1,3	2,36	0,51	0,06	-	0,75	0,010	0,971	1,07
1,5	3,68	0,08	0,04	-	0,82	0,001	0,999	0,02
1,7	1,90	0,31	0,10	-	0,71	0,004	0,990	0,44

Al igual que para los geles fluidos preparados con CaCl₂, se observa una clara tendencia a alcanzar una viscosidad límite newtoniana a alta velocidad de cizalla, por lo que se presenta a

continuación (Fig.3.1.2.14 y Fig. 3.1.2.15) el ajuste a la ecuación de Herschel Bulkley modificada de las curvas de flujo corregidas y sin corrección.

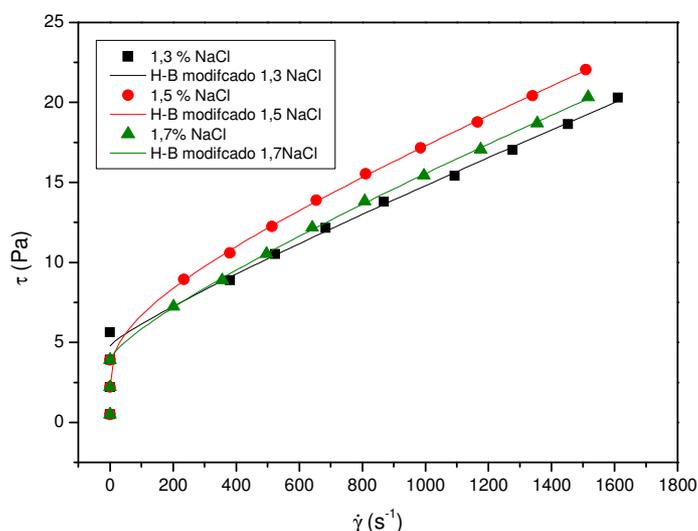


Fig. 3.1.2.14. Influencia de la concentración de iones Na⁺ sobre las curvas de flujo sin corregir de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2. T = 20^o C. Ajuste a la ecuación de Herschel-Bulkley modificada.

La tabla 3.1.2.10 muestra una tendencia del esfuerzo umbral a disminuir con el aumento de la concentración de NaCl. Al igual que cuando se ha utilizado la ecuación de Herschel Bulkley estándar, el valor de esfuerzo umbral estimado es claramente inferior que al observado en la representación de η vs τ , nuevamente debido al intervalo de velocidad de cizalla utilizado.

Tabla 3.1.2.10. Influencia de la concentración de NaCl sobre los parámetros de ajuste de la ecuación de la ley de Herschel Bulkley modificada, usando valores esfuerzos sin corregir.

[NaCl]	τ_0 (Pa)	$E_{\tau 0}$	K(Pa)	E_K	n	E_n	η_{∞} (Pa·s)	$E\eta_{\infty}$	R ²	Chi ²
1,3	4,77	0,38	0,02	-	0,72	0,009	0,006	-	0,992	0,21
1,5	3,92	0,09	0,19	0,07	0,53	0,080	0,005	0,002	0,989	0,01
1,7	3,92	0,12	0,06	-	0,68	0,001	0,004	-	0,999	0,01

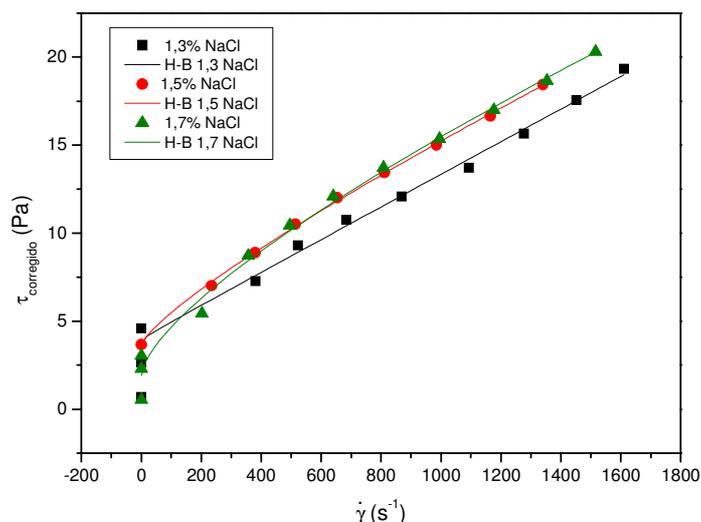


Fig. 3.1.2.15. Influencia de la concentración de iones Na⁺ sobre las curvas de flujo corregidas de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.2. T = 20⁰ C. Ajuste a la ecuación de Herschel-Bulkley modificada.

Los parámetros de ajuste de Herschel Bulkley modificada para las curvas de flujo corregidas por la ecuación de Krieger, muestra que el esfuerzo umbral aparente tiende a disminuir a medida que aumenta la concentración de cloruro sódico. Además se observa un aumento del índice flujo con la concentración de sal.

Tabla 3.1.2.11. Influencia de la concentración de NaCl sobre los parámetros de ajuste de la ecuación de la ley de Herschel Bulkley modificada, usando valores esfuerzos corregidas.

[NaCl]	τ_0 (Pa)	E_{∞}	K(Pa)	E_K	n	E_n	η_{∞} (Pa·s)	$E\eta_{\infty}$	R ²	Chi ²
1,3	3,90	0,32	0,07	-	0,33	-	0,010	3·10 ⁻⁴	0,989	0,33
1,5	3,62	0,09	0,06	-	0,69	0,002	0,005	-	0,999	0,02
1,7	1,90	0,41	0,14	0,07	0,61	0,070	0,004	-	0,989	0,50

3.1.2.2.6. Influencia de la concentración de Na⁺ sobre las propiedades reológica de los geles fluidos. Protocolo 3.3

Formulaciones estudiadas:

0,2% gellan 1% NaCl 0,1% azida sódica 0,1% antiespumante.

0,2% gellan 1,3% NaCl 0,1% azida sódica 0,1% antiespumante.

0,2% gellan 1,5% NaCl 0,1% azida sódica 0,1% antiespumante.

Estos geles se prepararon según el protocolo 3, en el cual, tras la etapa de hidratación, se repone el agua que ha perdido por evaporación y se introduce en un baño a 20⁰ C y se agita a 1000 rpm durante 2400s. El gel preparado con 1% de NaCl resultó ser heterogéneo, pero con las demás

formulaciones se obtuvieron geles fluido homogéneos. La caracterización reológica de estos geles es la que se presenta a continuación.

1. Influencia de la concentración de Na^+ sobre la determinación del dominio viscoelástico lineal.

La figura 3.1.2.9 muestra una pequeña tendencia a que la extensión viscoelástica lineal disminuya con la concentración de iones sodio. Esta misma situación es ilustrada en la tabla 3.1.2.11. La frecuencia más restrictiva, una vez más, a la hora de limitar la zona viscoelástica lineal fue la más alta ensayada (3Hz). Las deformaciones críticas para salida de respuesta viscoelástica lineal no son significativamente diferentes a las observadas con el protocolo de preparación anterior (3.2). Los valores de G' a 3Hz son muy similares entre sí (del orden de 35 Pa) y los de G'' variaron entre 4 y 7 Pa. Estos valores de G' y G'' son muy similares a los obtenidos para estas mismas formulaciones, utilizando el protocolo 3.2. Este es un resultado sorprendente teniendo en cuenta que el protocolo 3.3 invierte una energía mucho mayor que el 3.2 y sería esperable que hubiera debilitado a la estructura del gel fluido. Este fenómeno puede haber sido compensado por el hecho que la mayor energía mecánica debe haber producido microdominios gelificados más pequeños. Por tanto, de forma similar a lo que ocurre con las emulsiones, se debe haber generado una mayor área interfacial de contacto entre los microdominios gelificados y entre éstos y el medio continuo con menor concentración de gellan. En conclusión, los dos fenómenos deben ejercer efectos contrapuestos, de manera que en la práctica se compensan.

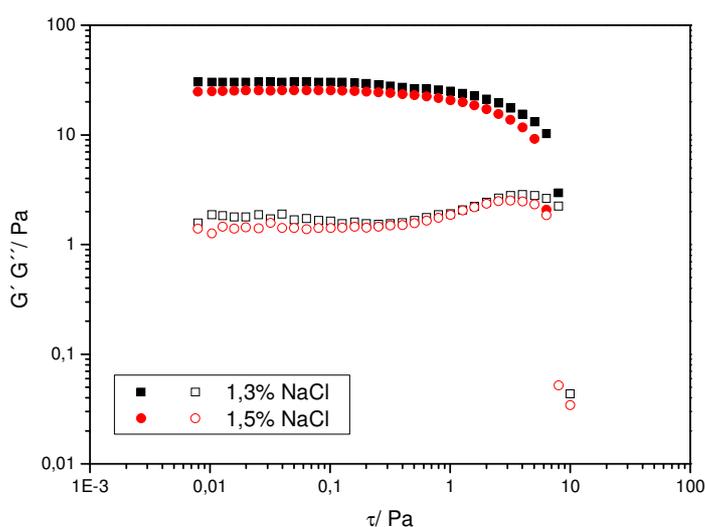


Fig. 3.1.2.16.a. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre la determinación del intervalo viscoelástico lineal a 0,1 Hz de flujo de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.3. $T=20^{\circ}\text{C}$.

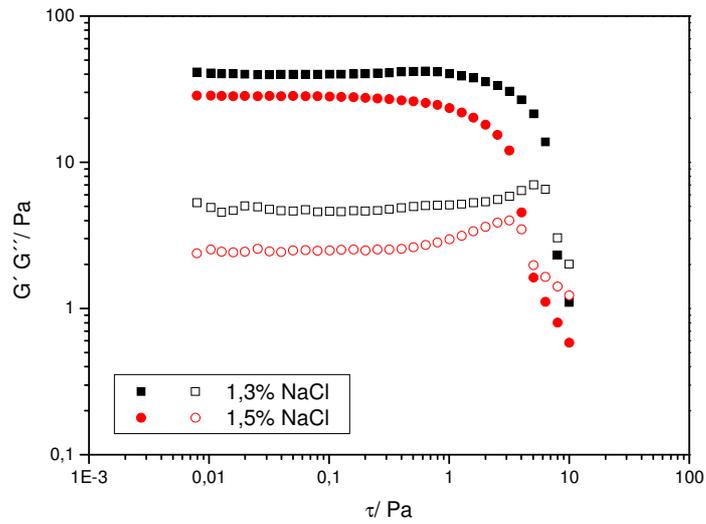


Fig. 3.1.2.16.b. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre la determinación del intervalo viscoelástico lineal a 1 Hz de flujo de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.3. $T = 20^\circ \text{C}$.

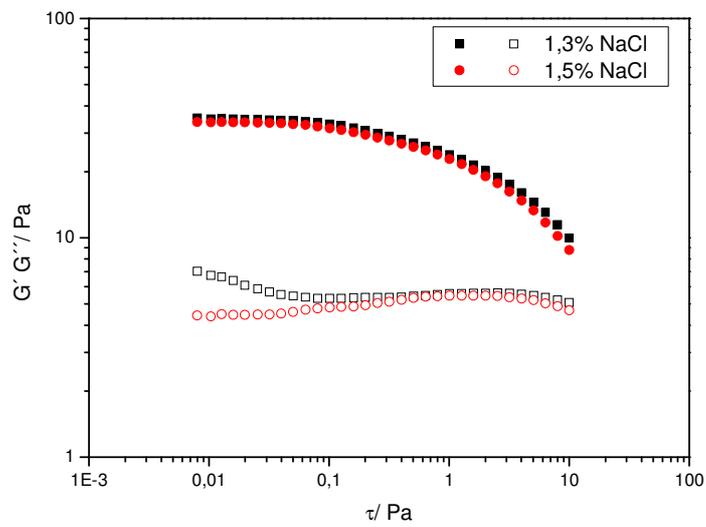


Fig. 3.1.2.16.c. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre la determinación del intervalo viscoelástico lineal a 3 Hz de flujo de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.3. $T = 20^\circ \text{C}$.

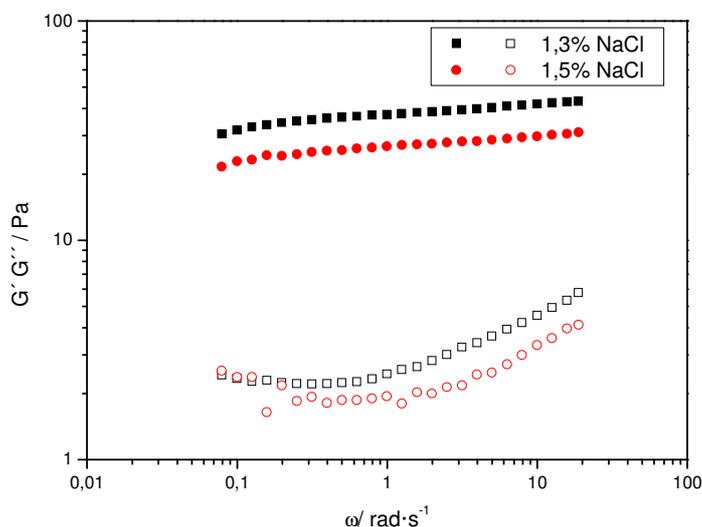
Tabla 3.1.2.12. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre la determinación del intervalo viscoelástico lineal a tres frecuencias de flujo de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.3. $T = 20^\circ \text{C}$.

[NaCl]%w/w	τ_c (Pa)			γ		
	0,1 Hz	1 Hz	3 Hz	0,1 Hz	1 Hz	3 Hz
1,3	0,50	2,01	0,25	0,019	0,062	0,045
1,5	0,80	0,80	0,20	0,037	0,038	0,037

2. Influencia de la concentración de Na^+ sobre los espectros mecánicos.

Los espectros mecánicos muestran el comportamiento típico de un gel con valores de la componente elástica G' , por encima de la componente viscosa, G'' , y poca dependencia de la frecuencia, especialmente en G' .

Los valores de los módulos viscoelásticos disminuyeron al aumentar la concentración de sal, al igual que ocurría en los geles fluidos con iones sodio preparados con el protocolo 3.2. y también con iones calcio en su formulación. De hecho, los módulos plateau correspondientes son 36,6 (1,3% NaCl) y 25,9 (1,5% NaCl) Pa, que son del mismo orden de magnitud que los valores obtenidos con el protocolo 3.2 (32,9 y 29,6) Pa, respectivamente. Es decir, se ha trabajado siempre en los intervalos de concentración de iones que provocan un descenso de consistencia al aumentar la concentración de iones promotores de la gelificación.

Fig. 3.1.2.17. Influencia de la concentración de iones Na^+ sobre los espectros mecánicos de los geles fluidos preparados con el protocolo 3.3. $T = 20^\circ \text{C}$.

De forma similar a la comparación realizada anteriormente entre el efecto de cationes Ca^{2+} y Na^+ , se presenta una comparación de los espectros mecánicos de los geles fluidos con 0,2% de gellan

y las siguientes concentraciones de sales: 0,2% CaCl_2 , 1,3% NaCl (ambos preparados con el protocolo 3.2, que implica aplicar 700 rpm durante 1500s, y 1,3% NaCl aplicando una energía mecánica algo superior (Protocolo 3.3:1000 rpm durante 2400s). Ver Figura 3.1.2.18. En todos los caso se obtienen geles fluidos con una estructura similar como indican los valores de los módulos viscoelásticos.

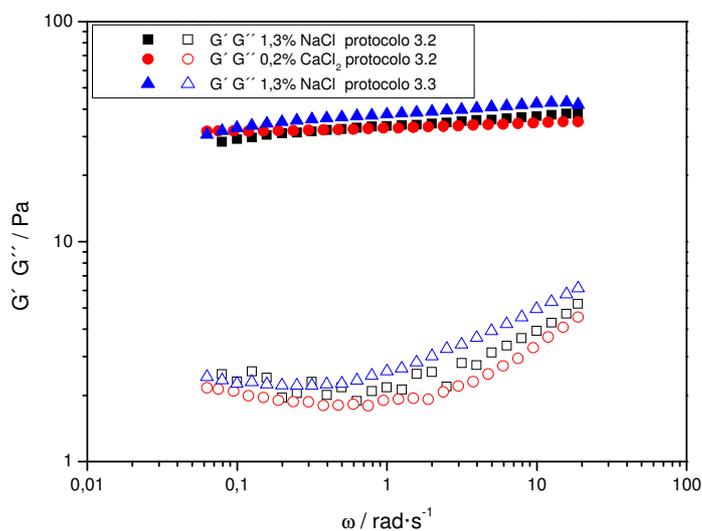


Figura 3.1.2.18. Influencia de los iones que promueven el gel y el protocolo de preparación sobre geles fluidos preparados con 0,2% de goma gellan en los espectros mecánicos. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

3.1.2.3. Consideraciones Finales.

1. La falta de reproducibilidad en los valores críticos de la zona viscoelástica lineal en ensayos oscilatorios, de G' y G'' de los espectros mecánicos permite detectar formulaciones y condiciones de procesado que conducen a la formación de geles fluidos con un grado de heterogeneidad no deseado, que a su vez conducirían a una baja estabilidad física con el tiempo de envejecimiento.

2. Sobre geles fluidos formulados con cloruro de calcio. La utilización de unas condiciones de procesado, cuyas claves fueron mantener la disolución de goma gellan bajo 700 rpm durante 1500 segundos en la rampa de enfriamiento de 80°C a 20°C , permitió preparar geles fluidos con 0,2% de goma gellan y porcentajes de cloruro de calcio comprendidos entre 0,1 y 0,2%. Estos geles presentaron una buena estabilidad física y reproducibilidad de propiedades reológicas.

- 2.1. La extensión de la zona viscoelástica lineal en cizalla oscilatoria no se vio afectada por la concentración de cloruro de calcio. Los esfuerzos críticos resultaron ser más bajos a alta frecuencia.

2.2. Los espectros mecánicos tienen la forma típica de los geles fuertes, pero la diferencia de valores entre los módulos de almacenamiento y de pérdidas es más propia de los geles débiles. Los resultados se corresponden con la región “gomosa” (“rubber-like o plateau”) de relajación, presentando el módulo plateau un claro descenso a la mayor concentración de cloruro de calcio estudiada (0,2%).

2.3. El comportamiento de flujo en cizalla estacionaria se estudió usando geometría de placas paralelas, de superficie rugosa, dada la naturaleza intrínsecamente heterogénea de los geles fluidos.

- El comportamiento fue de tipo “very shear thinning”, lo que permitió estimar un esfuerzo umbral aparente, que presentó una tendencia a disminuir con la concentración de cloruro de calcio.

- Se ha demostrado que la ecuación de Sisko permite estimar mejor la viscosidad newtoniana a alta velocidad de cizalla que la de Herschel-Bulkley modificada con un término newtoniano. Los valores de dicha viscosidad estuvieron comprendidos entre 6 y 11 mPa·s y no dependen de la concentración de sal.

- La ecuación de Herschel-Bulkley aporta valores razonables del esfuerzo umbral aparente y del índice de flujo.

3. Sobre geles fluidos formulados con cloruro de sodio. Se han formulado con éxito geles fluidos con 0,2% de goma gellan y concentraciones de cloruro de sodio comprendidas entre 1,3 y 1,7%, usando el mismo protocolo que con cloruro de calcio.

3.1. Un aumento de la concentración de cloruro de sodio provoca una ligera reducción de la extensión de la zona viscoelástica lineal en cizalla oscilatoria. Al igual que en el caso anterior, los esfuerzos críticos resultaron ser más bajos a alta frecuencia.

3.2. Tanto los esfuerzos, como las deformaciones críticas fueron menores en los geles fluidos formulados con cloruro de sodio que con cloruro de calcio.

3.3. Los espectros mecánicos son tipo gel-débil, de acuerdo con la pendiente observada en la representación doblemente logarítmica de G' vs frecuencia, a los menores valores de ésta. El módulo plateau presenta un descenso con la concentración de cloruro de sodio y sus valores son generalmente inferiores a los obtenidos cuando los geles se formularon con cloruro de calcio.

3.4. Usando el mismo protocolo de procesado, se demuestra que se pueden conseguir respuestas viscoelásticas dinámicas muy similares para geles fluidos con 0,2% de gellan, ajustando convenientemente la concentración de sales.

3.5. El comportamiento de flujo en cizalla estacionaria mantiene la característica de los geles fluidos de ser “very shear thinning”.

- El esfuerzo umbral aparente sólo desciende cuando se alcanza la concentración de NaCl más alta estudiada. Sus valores son del mismo orden de magnitud que los observados con los geles fluidos formulados con cloruro de calcio.

- El mejor ajuste de las curvas de flujo se consigue mediante una ecuación tipo Herschel-Bulkley modificada con un término de viscosidad newtoniana a velocidad de cizalla “infinita”, que ha variado entre 4 y 6 mPa·s. Al igual que los índices de flujo, que han variado entre 0,5 y 0,7, estos valores no muestran una tendencia clara con la concentración de sal.

4. Sobre los geles fluidos formulados con cloruro de sodio y preparados con una mayor energía mecánica.

4.1. La extensión de la zona viscoelástica lineal determinada en cizalla oscilatoria se reduce muy poco con el aumento de la concentración de NaCl. Los valores de las deformaciones críticas son equivalentes a los conseguidos con el protocolo anterior.

4.2. Los espectros mecánicos son muy parecidos a los conseguidos con el protocolo anterior. Las diferencias observadas en los módulos plateau son inferiores a la variabilidad experimental de la técnica.

5. El estudio realizado permite concluir que seleccionando adecuadamente las condiciones de procesado, variando las concentraciones de goma gellan y de iones promotores de la gelificación, y teniendo en cuenta, además, la distinta naturaleza química de dichos iones, se pueden diseñar geles fluidos con las características estructurales y reológicas deseadas para una aplicación concreta.

3.1.3. Comportamiento de flujo transitorio de los geles fluidos de goma gellan.

Los ensayos de inicio al flujo, tras un tiempo de equilibrado adecuado, separados por una etapa de relajación del esfuerzo constituyen una metodología ideal para ilustrar la caída de viscosidad debido a efectos tixotrópicos y la posterior recuperación (Capítulo 3.1.1). La respuesta tixotrópica responde en ciertos intervalos de velocidad de cizalla (para los valores más bajos) a fenómenos de viscoelasticidad no lineal. La realización de estos ensayos requiere del uso de reómetros de deformación controlada, como los de la serie ARES Rheometrics-TA Instruments o los antiguos Weissenberg rheogoniometer o Bohlin VOR. El problema es que el número de estos reómetros es relativamente bajo en el mundo debido a su elevado precio o a que ya no se fabrican. Por ello, se ha considerado interesante evaluar las prestaciones de los versátiles y más asequibles reómetros de esfuerzo controlado (CS) de cara a cuantificar la caída de viscosidad y recuperación de la misma. La metodología utilizada no se basará en forzar a un reómetro CS a conseguir una determinada velocidad de cizalla, gracias a sus lazos de control del esfuerzo. Por el contrario, tras determinar el tiempo de equilibrado de la muestra en el sensor, se realizará un primer ensayo de fluencia (creep) aplicando de forma instantánea un esfuerzo de cizalla y manteniéndolo durante un tiempo predeterminado. Luego se realizará la etapa de recuperación (recovery) durante un tiempo fijado y posteriormente, se aplicará de nuevo el esfuerzo inicial durante el mismo tiempo empleado en la primera etapa. La comparación de los resultados de la tercera (segundo ensayo a esfuerzo constante) y primera etapa (primer ensayo a esfuerzo constante) ofrece una oportunidad para evaluar la recuperación de la reología inicial del gel fluido.

3.1.3.1. Materiales y Métodos.

A. Materiales.

Se ha usado goma gellan comercial de bajo acilo (LA gellan), del tipo Kelcogel F (M_w : $2 \cdot 10^5$), suministrada por la empresa CP Kelco (San Diego, USA). La concentración de goma gellan utilizada fue 0,2% en peso. De aquí en adelante, se usará %, para indicar % en peso.

Se ha usado NaCl de Panreac, como fuente de cationes promotores de la formación del gel, la concentración de NaCl fue del 1,3%. Como conservante se añadió azida sódica de Panreac a la formulación final en una concentración de 0,1%.

Por otro lado, se realizaron los mismos ensayos a otra muestra de gel fluido con 0,2% de CaCl_2 de Merck, calidad analítica, sal que contiene el catión Ca^{2+} promotor de formación del gel. Los demás componentes se han usado a los mismos porcentajes de la composición anterior.

La elección de los porcentajes de NaCl y CaCl₂ se ha realizado con el objetivo de obtener respuestas en cizalla oscilatoria de baja amplitud similares (ver capítulo anterior), dado que esto indicaría la formación de una estructura de gel fluido similar.

B. Métodos.

Los geles fluidos de goma gellan se prepararon empleando el siguiente protocolo:

1.- Etapa de dispersión: La goma gellan se añadió lentamente al recipiente que contenía el agua y la azida sódica. Una vez incorporada la goma, el recipiente se colocó en un baño con una temperatura de 80 °C.

2.- Etapa de hidratación: Para facilitar la hidratación del biopolímero, la mezcla anterior se mantuvo en el baño termostático a 80 °C y se agitó a 700 r.p.m. durante 25 minutos, empleando un mezclador Ika-Visc MR-D1 en combinación con un rotor tipo coulex. Tras este tiempo, se añadió la cantidad correspondiente de CaCl₂ o NaCl (según el caso) y el conjunto se mantuvo a alta temperatura bajo agitación mecánica hasta los 30 minutos.

Al finalizar este periodo, se repusieron las pérdidas de agua debido a evaporación durante las etapas anteriores de dispersión e hidratación.

3.- Etapa de gelificación: La mezcla se introdujo en un baño a 20 °C, donde permaneció en condiciones estáticas hasta alcanzar la temperatura crítica para el inicio del proceso de gelificación, que se determinó mediante medidas reológicas. Al alcanzarse la temperatura crítica, se inició un tratamiento mecánico consistente en aplicar 700 r.p.m. con el mismo equipo descrito anteriormente, durante 1500 segundos.

Los geles fluidos se mantuvieron a la temperatura de 4,5°C, durante al menos 48 horas, hasta el momento de su estudio.

B.1. Determinación del tiempo de equilibrado.

Para determinar el tiempo de equilibrado necesario para eliminar el efecto de memoria mecánica tras la carga del sensor de medida se realizaron ensayos oscilatorios con un reómetro de esfuerzo controlado, AR2000 de TA Instruments, con una geometría placa-placa rugosa de 40 mm, en función del tiempo durante 45 minutos a una amplitud de esfuerzo constante de 0,1Pa y 1 Hz. Los ensayos se realizaron a 20° C y para evitar problemas de deshidratación de la parte de la muestra expuesta al aire se usó como fluido de sellado aceite Dow-Corning 200, de viscosidad cinemática 20 cS. El tiempo de recuperación se determinó mediante una ecuación cinética de primer orden, que ha sido usada para ajustar cinéticas de

recuperación de G' de suspensiones estabilizadas con goma xantana (Muñoz, 2001) y para modelar la influencia de la historia de cizalla controlada en la viscoelasticidad lineal de suspensiones (Mobuchon, 2007; Mobuchon, 2009).

$$G' = G'_0 + (G'_\infty - G'_0) [(1 - \exp(-kt))^m]$$

donde G' es el modulo de almacenamiento o elástico, G'_0 es el valor de G' instantáneo para un tiempo de recuperación cero, G'_∞ es el valor de G' asociado a la recuperación total, k es la constante cinética y m , un parámetro de ajuste que se ha fijado como 1 en todos los casos, de acuerdo con una cinética de primer orden.

B.2. Ensayos de fluencia (creep)-recuperación (recovery)-fluencia (creep).

Todos los ensayos se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado, AR 2000 (TA Instruments) con una geometría placa-placa rugosa (para evitar problemas de deslizamiento en la muestra) de 40 mm. El espesor de muestra fue de 1mm. La temperatura se mantuvo a 20°C, mediante un sistema peltier conectado a un baño Thermo Scientific C10.

Para la realización de estos ensayos, se aplicó un esfuerzo constante de 3 a 6 Pa durante un tiempo de consigna (set point) de 40 segundos, se dejó la muestra en reposo durante un tiempo de consigna equivalente, 40 segundos y se volvió a imponer el mismo esfuerzo constante al aplicado durante el primer ensayo de fluencia durante el mismo tiempo. Se han realizado, al menos, 3 replicados, para los que, lógicamente, siempre se ha empleado una muestra nueva en cada ensayo.

3.1.3.2. Resultado y discusión.

A. Gel fluido formulado con 0,2% gellan, 1,3% NaCl, 0,1% azida sódica.

A.1. Determinación del tiempo de equilibrado.

Para determinar el tiempo de equilibrado de este gel fluido, se aplicó la ecuación anteriormente descrita,

$$G' = G'_0 + (G'_\infty - G'_0) [(1 - \exp(-kt))^m]$$

a los resultados correspondientes del ensayo realizado al gel fluido de composición 0,2% gellan 1,3% NaCl 0,1% azida sódica. La Figura 3.1.3.2 muestra claramente que los valores de G' se estabilizaron en unos 960 segundos, pero los de G'' necesitaron un tiempo de 1200 segundos, por lo que este último tiempo fue el escogido como tiempo de equilibrado.

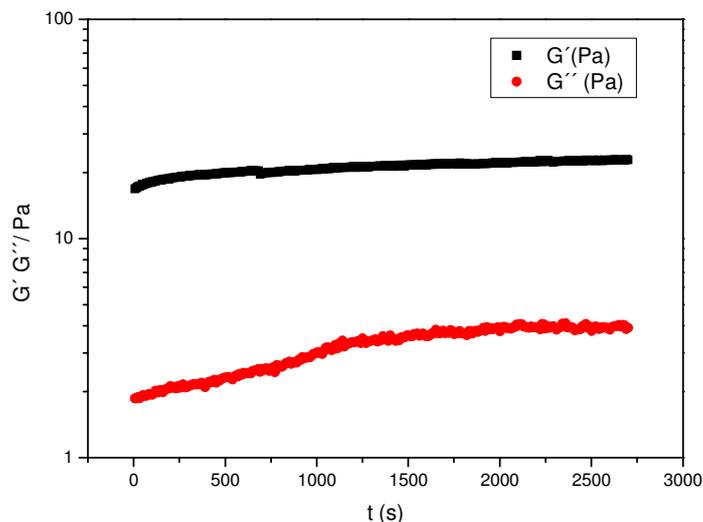


Fig. 3.1.3.2. Determinación del tiempo de equilibrado del gel fluido 0,2% gellan 1,3% NaCl 0,1% antiespumante. $T=20^{\circ}\text{C}$.

A.2. Ensayo de fluencia –recuperación-fluencia.

La figura 3.1.3.3.a muestra que la aplicación de un esfuerzo constante de 3 Pa da lugar a una evolución de la deformación por cizalla en el tiempo caracterizada por valores de la pendiente en cada punto muy bajos; es decir por velocidades de cizalla muy bajas también. La zona aparentemente lineal al final del primer ensayo de fluencia es una invitación a considerar que se ha alcanzado la respuesta de estado estacionario bajo flujo en cizalla, pero ensayos previos realizados con geles fluidos de goma gellan claramente indican que el tiempo necesario sería muy superior (del orden de 3600 segundos) (Muñoz, 2008).

Durante los 40 segundos de fluencia de un gel fluido de gellan la respuesta esperable debe ser claramente viscoelástica. Para ser más precisos, el tiempo real durante el que el reómetro aportó datos de fluencia fue de 43,5 segundos, a pesar de que el tiempo de consigna fue de 40. La elevada componente elástica de este gel fluido se pone claramente de manifiesto por la rapidísima e importante recuperación de la deformación en la etapa correspondiente, cuando el esfuerzo aplicado se retira (curva en rojo). El tiempo real de la etapa de recuperación fue de 41,5 segundos.

En principio, un valor de esfuerzo de 3 Pa no garantiza que se trabaje dentro de la zona viscoelástica lineal en los ensayos de fluencia. De todas formas las bajas pendientes de la curva deformación *versus* tiempo indican que la velocidad de cizalla es extremadamente baja,

($1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) γ , por tanto, que la hipotética destrucción estructural inducida por cizalla debería ser muy baja.

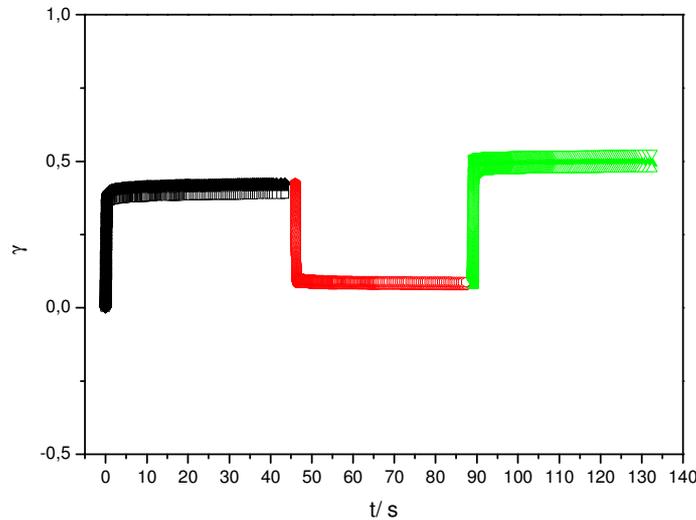


Fig. 3.1.3.3.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 3 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. $T = 20^{\circ} \text{ C}$.

Hay que destacar la forma de la figura 3.1.3.3.a en las que se puede observar que el segundo ensayo de fluencia presenta valores de deformación superiores al primero. Este resultado confirma que, en las condiciones experimentales bajo las que se desarrolló el primer ensayo de fluencia no se alcanzó la viscosidad de estado estacionario. Por otro lado, refleja la típica variabilidad de los ensayos de fluencia, que generalmente implican la necesidad de realizar entre tres y cuatro replicados para tener bien definida la respuesta de un material viscoelástico. La Figura 3.1.3.3.b presenta los resultados del ensayo en forma de gráfica viscosidad frente a tiempo. Tanto a lo largo del primer ensayo de fluencia, como del que se realiza tras el período de recuperación la viscosidad aumenta con el tiempo. Esto confirma que no se alcanzó nunca la respuesta correspondiente al estado estacionario. Es evidente que la aplicación de un esfuerzo de 3 Pa durante 43,5 segundos no ha provocado una merma de viscosidad como consecuencia de cambios estructurales irreversibles en el gel fluido. La Tabla 3.1.3.1 ilustra, con datos correspondientes a diversos tiempos de comparación, el comentario anterior y además demuestra la excelente reproducibilidad de la evolución de la viscosidad con el tiempo. De hecho, las líneas de confianza (en rojo) basadas en la desviación estándar de la media no superan el tamaño del símbolo. La Tabla 3.1.3.1 revela que la desviación estándar media de los valores de viscosidad para los tiempos de control escogidos es del 8,2%, siendo

del 9,2% para los correspondientes al primer ensayo de fluencia y del 7,2% para los del segundo.

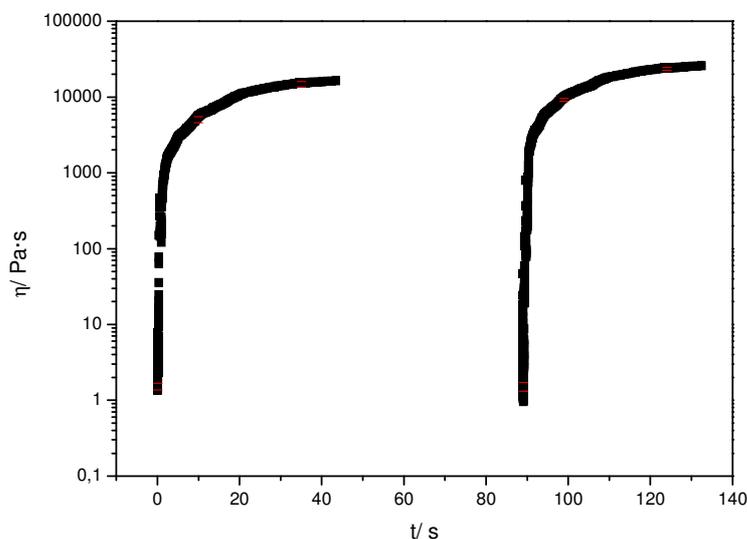


Fig. 3.1.3.3.b. Ensayo de fluencia (creep)-recuperación-fluencia aplicando 3 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la viscosidad en función del tiempo del ensayo. T = 20° C. Las desviaciones estándar vienen marcadas por las líneas rojas.

Tabla 3.1.3.1. Valores de la viscosidad media (Pa·s), desviaciones estándar e intervalos de viscosidad, considerando la desviación estándar, calculados a partir del primer ensayo de fluencia y del segundo ensayo, realizado tras un tiempo real de recuperación de 41 segundos. Se presentan datos a los 0,1; 10; y 35 segundos de flujo en el primero y segundo ensayo.

Viscosidad(Pa·s)	Fluencia 1 $\Delta t_1=0,1s$	Fluencia 2 $\Delta t_2=0,1s$	Fluencia1 $\Delta t_1=10s$	Fluencia 2 $\Delta t_2=10s$	Fluencia 1 $\Delta t_1=35s$	Fluencia 2 $\Delta t_2=35s$
media	1,52	1,52	5024	9155	14763	23589
desv. stand.	0,15	0,20	454	387	1246	1007
visco+	1,68	1,71	5478	9542	16010	24596
visco-	1,37	1,32	4570	8769	13517	22582

Un comportamiento similar se encuentra al realizar el ensayo consecutivo fluencia-recuperación-fluencia a un esfuerzo ligeramente superior, 3,5 Pa (Fig. 3.1.3.4.a). De nuevo, el tiempo real del primer ensayo de fluencia fue de 43,5 segundos y el de recuperación de 41,5 s. En este caso la reproducibilidad de los resultados de deformación es inferior a la observada para un esfuerzo de 3 Pa, pero entra dentro de la variabilidad habitual de los ensayos de fluencia.

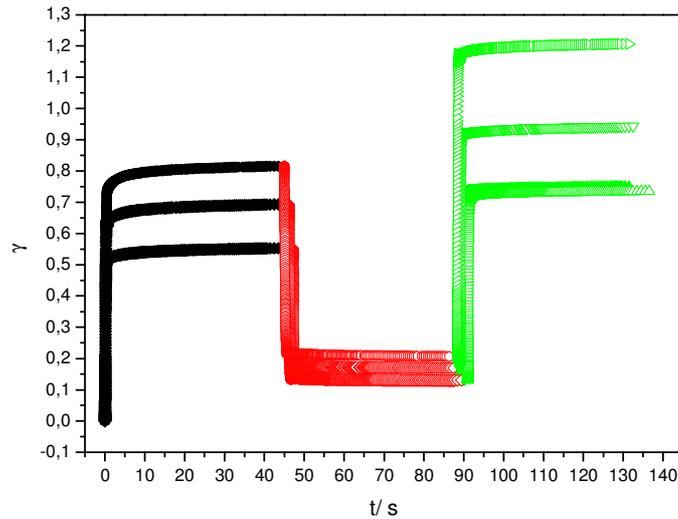


Fig. 3.1.3.4.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 3,5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. $T = 20^{\circ} \text{C}$.

Los valores correspondientes a la evolución de la viscosidad con el tiempo se presentan en la Figura 3.1.3.4.b. Se observa que con el segundo ensayo de fluencia la viscosidad sigue aumentando y no se alcanza una respuesta en estado estacionario. La Tabla 3.1.3.2 ilustra como a tiempos iguales de los correspondientes ensayos de fluencia la viscosidad aumenta claramente. La reproducibilidad de los valores de viscosidad no es tan buena como en el caso de los ensayos realizados a 3 Pa ya que la desviación estándar media es del 13,1%. De nuevo, la reproducibilidad de las viscosidades del segundo ensayo de fluencia, 10%, es mejor que la del primero (16,2%). Esto indica que si la aplicación de precizalla no es un problema, sería deseable de cara a la aplicación de esta metodología.

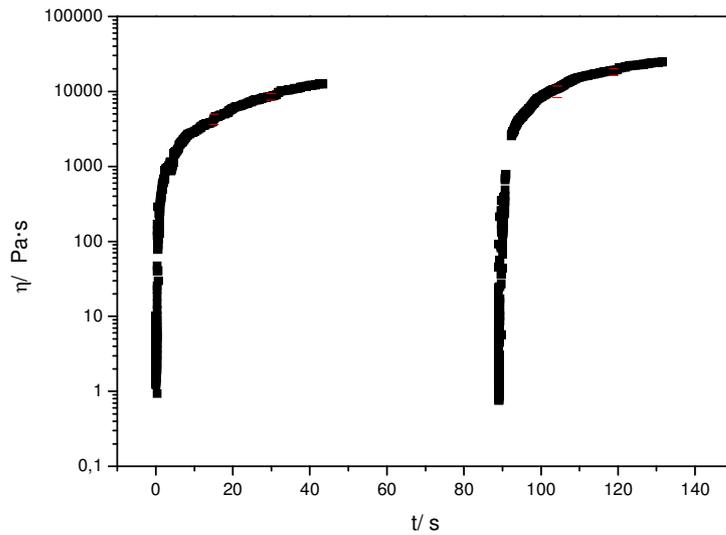


Fig. 3.1.3.4.b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 3,5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

Tabla 3.1.3.2. Valores de la viscosidad media, desviaciones estándar e intervalos de viscosidad, considerando la desviación estándar, calculados a partir del primer ensayo de fluencia y del segundo ensayo a 3,5 Pa, realizado tras un tiempo real de recuperación de 41 segundos. Se presentan datos a los 15,2 y 29,9 segundos de flujo en el primero y segundo ensayo.

Viscosidad (Pa·s)	Fluencia 1 $\Delta t_1=15,2s$	Fluencia 2 $\Delta t_2= 15,2s$	Fluencia 1 $\Delta t_1=29,9s$	Fluencia 2 $\Delta t_2=29,9s$
media	4307	8523	10045	18196
desv.est	653	838	1732	1858
visco+	4960	9361	11778	20054
visco-	3655	7685	8313	16339

La respuesta de estos geles fluidos cambia radicalmente si se aplica un esfuerzo ligeramente superior (3,7 Pa) (Figura 3.1.3.5.a, b y c). La gráfica deformación versus tiempo cambia la curvatura habitual de un ensayo de fluencia en zona lineal (que implica velocidad de cizalla decreciente, viscosidad creciente hasta llegar al estado estacionario) para mostrar la tendencia típica de muestras tixotrópicas o aparentemente tixotrópicas. La respuesta deformación-tiempo implica una rápida subida de la deformación, alcanzándose una clara evolución lineal que avala la existencia de una respuesta que prácticamente alcanza el estado estacionario para la velocidad de cizalla.

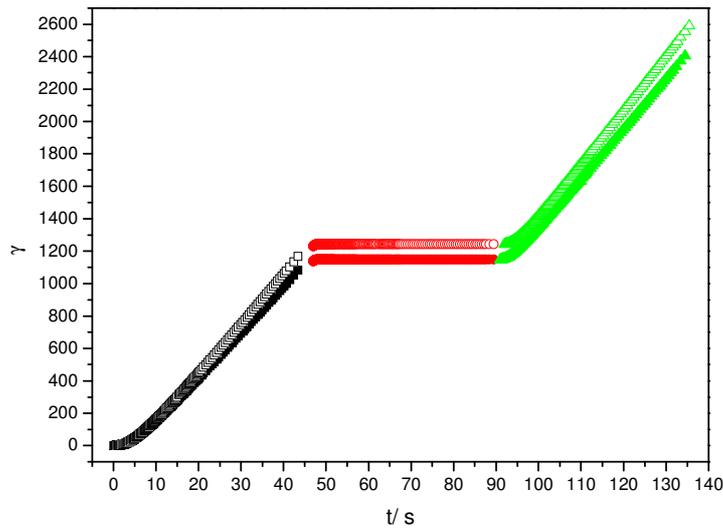


Fig. 3.1.3.5.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 3,7 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Un estudio más detallado demuestra que no se alcanza el estado estacionario real, pero sí una aproximación importante, tal como se deduce de la evolución de la velocidad de cizalla, que aumenta cada vez menos con el tiempo de cizalla, lo que implica una caída progresivamente menor de viscosidad Figura 3.1.3.5.b.

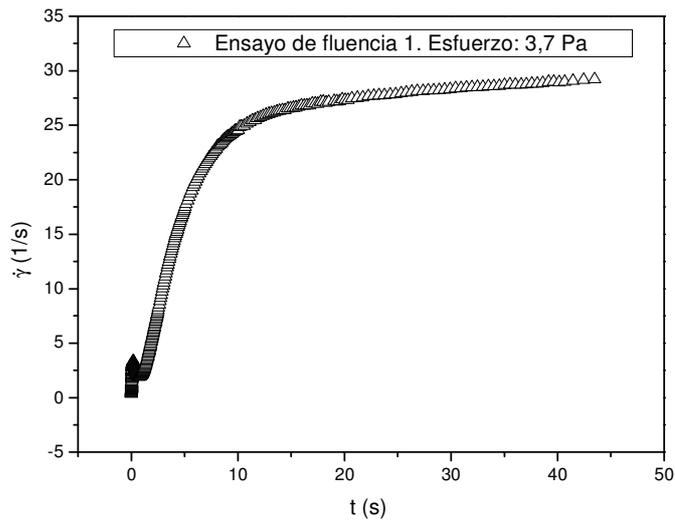


Fig. 3.1.3.5.b. Velocidad de cizalla frente al tiempo como consecuencia de un primer ensayo de fluencia a 3,7Pa. Muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl, 0.1%azida sódica. $T=20^{\circ}\text{C}$.

La etapa de recuperación se caracteriza por un mantenimiento de la deformación alcanzada (Fig. 3.1.3.5.a, líneas rojas), indicando que no quedan evidencias de recuperación elástica alguna. La evolución de la deformación y la de la velocidad de cizalla con el tiempo en el segundo ensayo de fluencia son aparentemente similares a las observadas en el primer ensayo de fluencia.

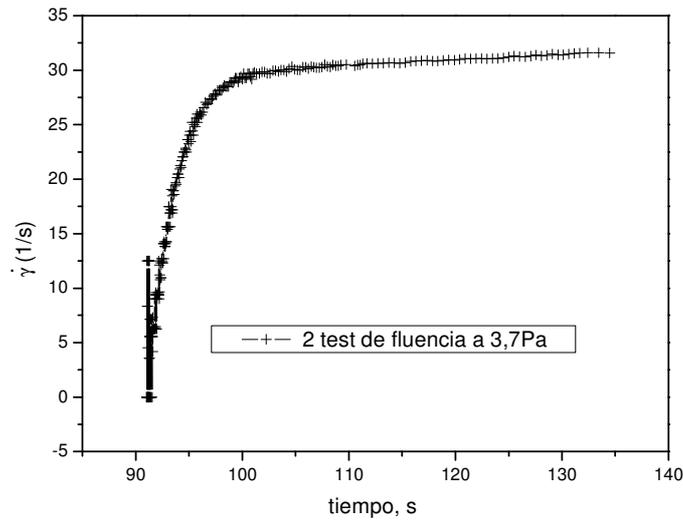


Fig. 3.1.3.5.c. Velocidad de cizalla frente al tiempo como consecuencia del 2º ensayo de fluencia a 3,7Pa. Muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl, 0,1%azida sódica. T=20°C.

La representación semilogarítmica de la viscosidad (determinada a partir del ensayo original de fluencia-recuperación-fluencia) frente al tiempo de cizalla aporta información complementaria de interés. Así, muestra la existencia de un salto instantáneo de viscosidad en la primera curva de fluencia (gráfica en detalle insertada dentro de la gráfica principal en Fig. 3.1.3.5.d).

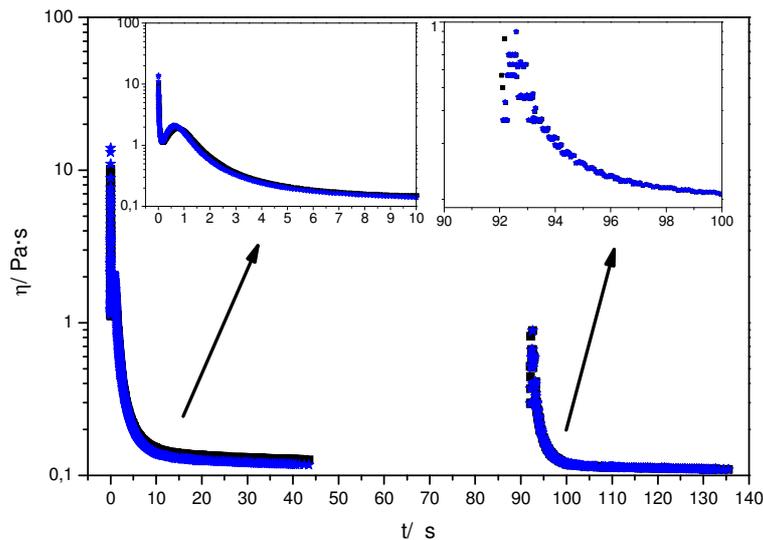


Fig. 3.1.3.5.d. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 3,7 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. $T = 20^{\circ} \text{C}$.

El salto instantáneo de viscosidad se debe atribuir a los conocidos efectos de inercia que siempre pueden ocurrir en los reómetros de esfuerzo controlado. Estos fenómenos de inercia, acoplados a una respuesta fuertemente elástica de algunos materiales, causan el conocido fenómeno de “creep ringing” en ensayos de fluencia (Ewolt y McKinley, 2007). Los fenómenos de inercia ya aparecían claramente en la representación velocidad de cizalla frente a tiempo de cizalla (Figuras 3.1.3.5.b y c). Son los responsables de la respuesta inestable a tiempo corto.

La figura 3.1.3.5.d permite comprobar que el salto inicial de viscosidad llega a un valor medio de 12000 mPa·s, seguido de un mínimo de 1111 mPa·s a 0,17s, como consecuencia de fenómenos de inercia. A continuación se produce un segundo máximo en zona de respuesta más estable, que alcanza un valor medio de 2009 mPa·s y que ocurre a un tiempo medio de 0,7s. A partir de dicho tiempo se produce una caída continua de viscosidad hasta aproximarse a un valor de estado estacionario a los 43s de flujo y cuyo valor medio es 123mPa·s. Tras la etapa de recuperación (tiempo de consigna: 40s, tiempo real de recuperación: 42,5 s) se observa la aparición, de nuevo, de un máximo de viscosidad al volver a imponer el esfuerzo inicial de 3,7 Pa, que es claramente inferior al primero. En el caso del segundo máximo, no existe una respuesta instantánea previa, ni por tanto un mínimo, alcanzándose el máximo a un tiempo inferior (valores medios: $0,22\text{s} < 0,7\text{s}$) al del primer ensayo de fluencia. Es decir los efectos de inercia son menos importantes al realizar el segundo test de fluencia, tal como se podía prever a la vista de que la respuesta inestable de velocidad de cizalla se extendió menos

en el tiempo en el segundo, que en el primer ensayo (comparar las zonas de “ruido” inicial de las figuras 3.1.3.5.b y c). De la comparación de estos resultados se puede deducir que la elasticidad del gel fluido favorece la aparición de respuestas inerciales y que la destrucción estructural causada, merma la elasticidad de la muestra y por tanto, reduce la importancia de la inercia.

La comparación de ambos máximos facilita una estimación del grado de recuperación tixotrópica que experimenta el gel fluido después de la aplicación del esfuerzo de cizalla y del período de recuperación. En este caso se observa que la recuperación no es completa tras 42,5 segundos. El valor medio para el segundo máximo de viscosidad es de 925mPa·s, mientras que el del primero es de 2009 mPa·s. Respecto a la comparación de valores medios de la viscosidades a los 43,5 segundos de flujo (tiempo máximo real de flujo alcanzado en cada etapa), se puede afirmar que son relativamente parecidos, 122,5 mPa·s en el primer caso y 113,2 mPa·s, en el segundo ya que supone una diferencia inferior al 8%. La comparación de las curvas representadas en la figura 3.1.3.5.d refleja una buena reproducibilidad de los resultados obtenidos, considerando que corresponden al esfuerzo crítico que separa un comportamiento de flujo en fluencia de un comportamiento de flujo que conduce a una respuesta de estado estacionario.

El brusco cambio de comportamiento observado al comparar los ensayos de fluencia correspondientes a (3-3,5) y 3,7 Pa indica que se puede proponer el esfuerzo de 3,6 Pa, como valor de un esfuerzo umbral (“yield stress”) aparente. Por encima de este esfuerzo crítico es evidente que el gel fluido fluye a una velocidad de cizalla significativa. Por ejemplo, si se aplican 3,7 Pa durante 40 segundos, se alcanza una velocidad de $0,03 \text{ s}^{-1}$, mientras que para el esfuerzo ligeramente inferior de 3,5 Pa, la velocidad de cizalla fue $2,7 \cdot 10^{-4} (\text{s}^{-1})$ y para 3 Pa fue de $1,9 \cdot 10^{-4} (\text{s}^{-1})$. Es decir, se produce una diferencia de dos órdenes de magnitud en la velocidad de cizalla por un aumento de tan solo 0,2 Pa. Este cambio brusco de comportamiento describe con precisión la existencia de un comportamiento de flujo “very shear thinning” y asocia este comportamiento a la existencia de un esfuerzo umbral aparente (“yield stress”).

A continuación se presentan los resultados obtenidos al aplicar esfuerzos superiores: a 3,8; 4; 4,5; 5,5 y 6 Pa. Los resultados obtenidos entre 3,8 y 4,5 Pa presentan similitudes a los obtenidos a 3,7 Pa, mientras que a partir de 5,5Pa son claramente diferentes.

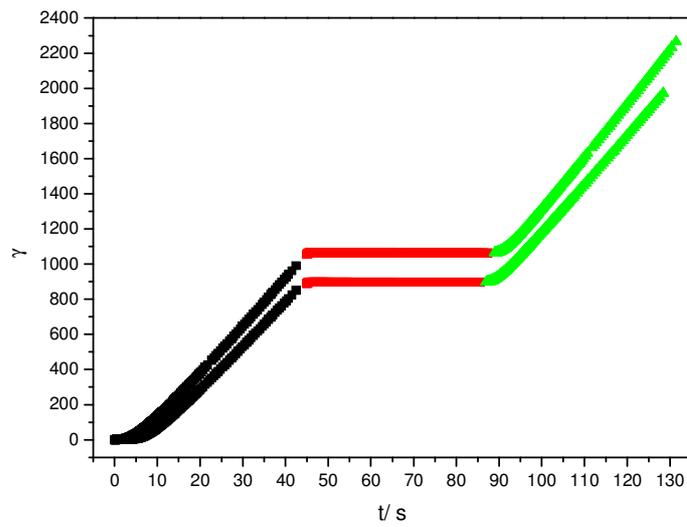


Fig. 3.1.3.6.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 3,8 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

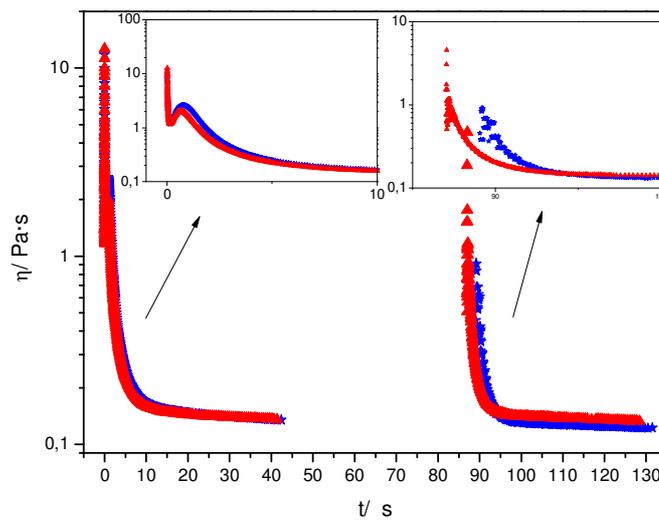


Fig. 3.1.3.6.b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 3.8 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

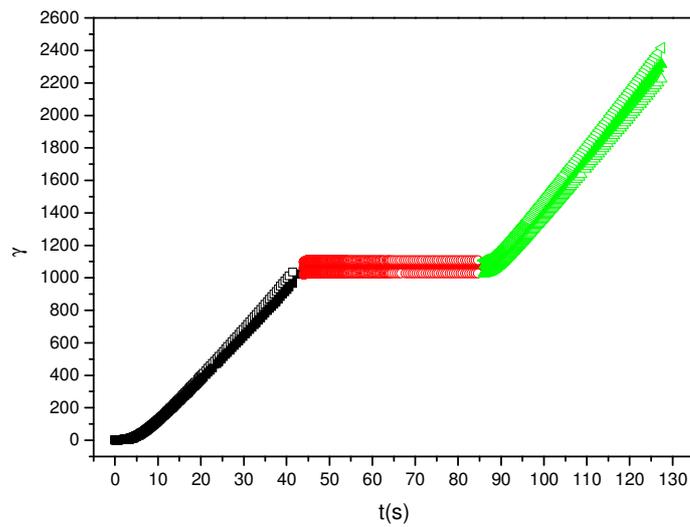


Fig. 3.1.3.7.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 4 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

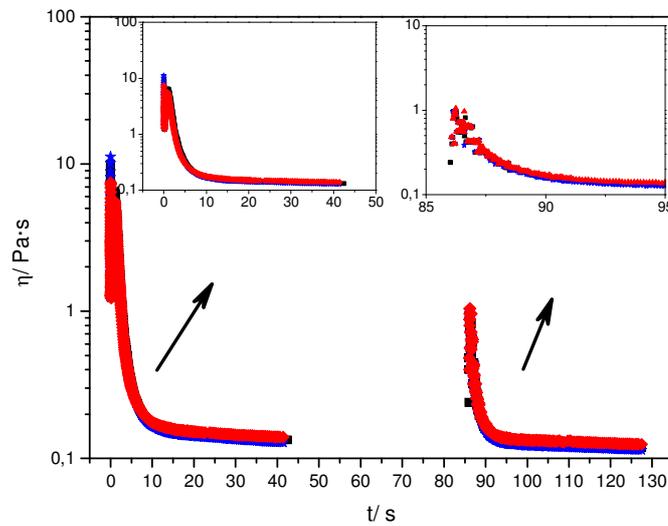


Fig. 3.1.3.7.b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 4 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

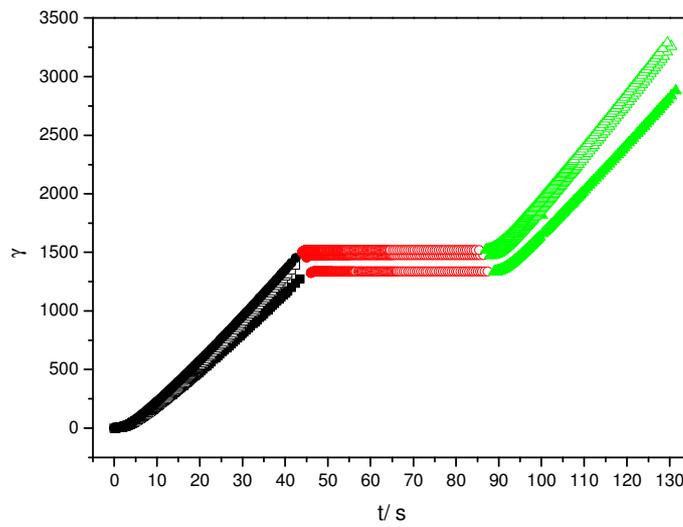


Fig. 3.1.3.8.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 4,5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

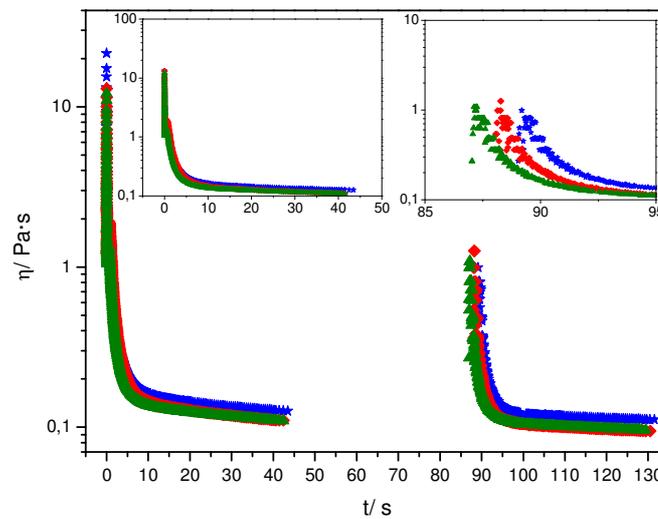


Fig. 3.1.3.8.b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 4,5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

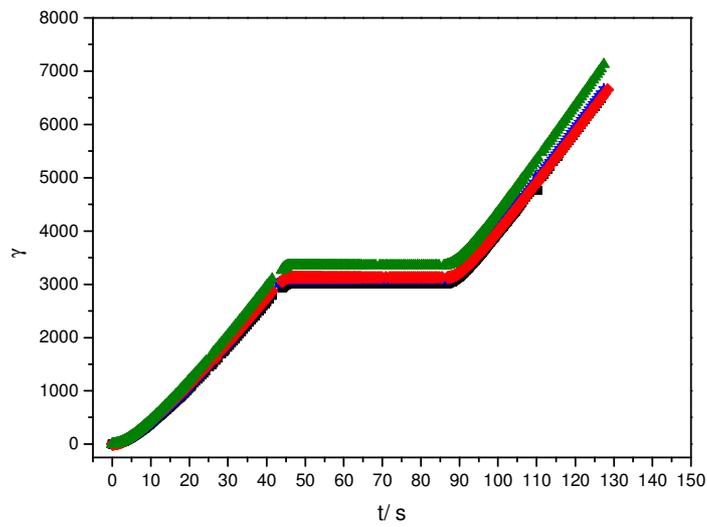


Fig. 3.1.3.9.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 5,5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

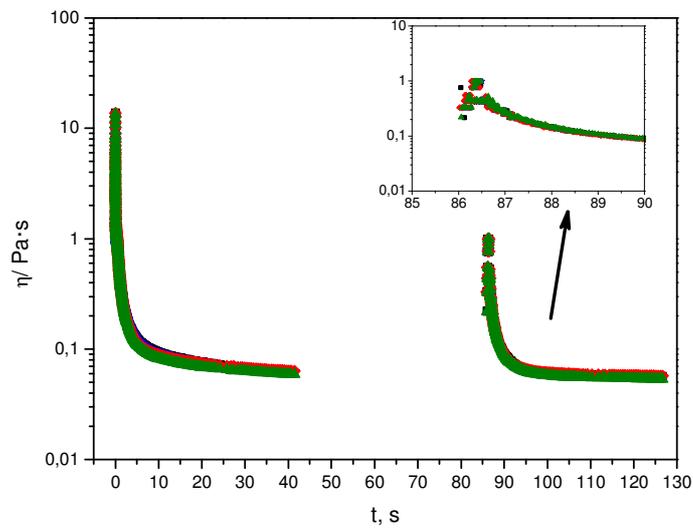


Fig. 3.1.3.9.b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 5,5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

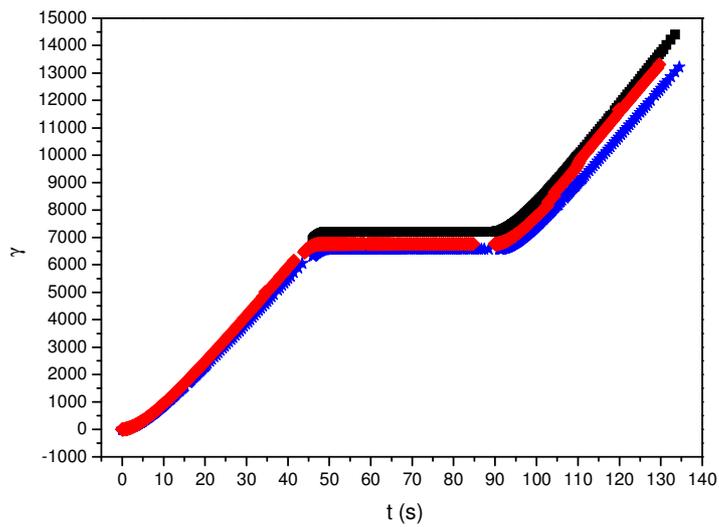


Fig. 3.1.3.10.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 6 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

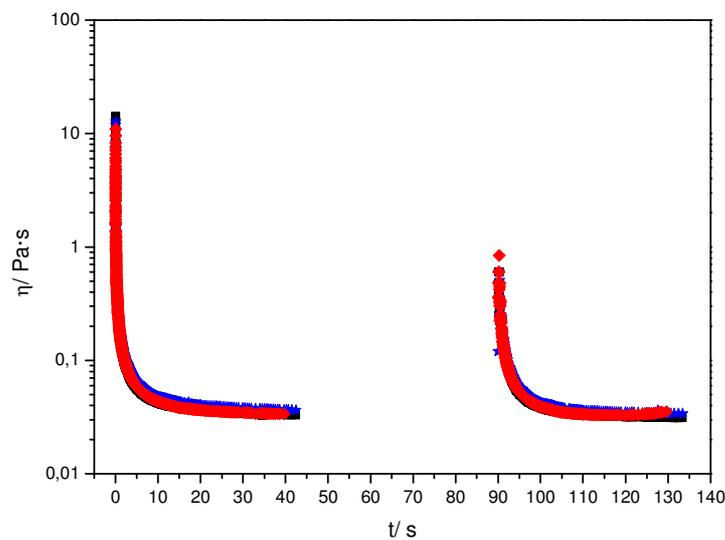


Fig. 3.1.3.10.b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 6 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 1,3% NaCl. Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

A continuación se presenta un análisis comparativo de parámetros determinados a partir de los resultados anteriores.

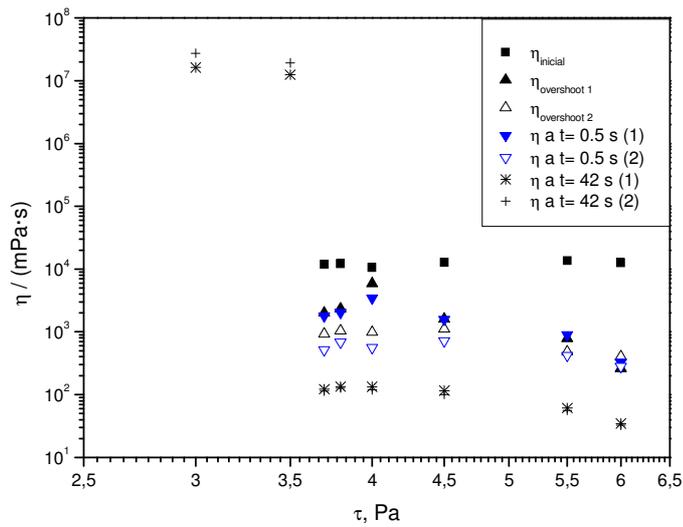


Fig. 3.1.3.11. Viscosidades aparentes de geles fluidos con 0,2%gellan, 1,3%NaCl, 0,1% azida sódica, frente al esfuerzo de cizalla, calculadas a partir de ensayos a esfuerzo constante en serie, separados por una etapa de recuperación de 41,5 (± 1)s. T=20⁰ C.

Nota: Las viscosidades del primer y segundo “overshoot” en el caso de los ensayos realizados a 5,5 y 6,0 Pa corresponden a los valores calculados a 0,6s y 0,2s, respectivamente al ser los tiempos medios a los que aparecen los “overshoots” a esfuerzos inferiores. No se aprecian “overshoots” reales ni a 5,5, ni a 6,0 Pa (ver Figs. 3.1.3.9b y 3.1.3.10b.)

La Figura 3.1.3.11 aporta una información muy interesante. En primer lugar ilustra claramente el comportamiento “very shear thinning” evitando el uso de las clásicas curvas de flujo. Los datos de viscosidad a 42 segundos de flujo corresponden a ensayos donde la historia de cizalla está completamente controlada. Téngase en cuenta que en las curvas de flujo realizadas en continuo o por procedimiento multipaso, cada valor de viscosidad está influenciado por la historia de esfuerzos o velocidades de cizalla previas aplicadas. La viscosidad cae entre 3,5 y 3,7 Pa, 5 órdenes de magnitud (caída de 5 décadas como consecuencia de un aumento del esfuerzo de tan solo 0,2Pa). Los resultados obtenidos por debajo de 3,7 Pa no corresponden a resultados de estado estacionario, responden a una típica situación de flujo en fluencia (“creep flow”). Por el contrario, las viscosidades calculadas a partir de 3,7 Pa si deben aproximarse al valor de estado estacionario, tal como avalan los resultados del segundo ensayo de fluencia. Es interesante darse cuenta que la dependencia respecto al esfuerzo, de la viscosidad medida en condiciones cercanas al estado estacionario (concretamente a los 42 segundos de flujo) muestra una tendencia a una zona aproximadamente constante de viscosidades a esfuerzos comprendidos entre 3,7 y (4 – 4,5) Pa, que es seguida por un claro descenso a esfuerzos superiores. La forma de la curva (zona de

“creep flow” con tendencia a zona “plateau”) y aparición de un segundo “plateau” a valores mucho más bajos sugiere la posibilidad de que se estén produciendo fenómenos de deslizamiento entre 3,7 y 4,5 Pa, a pesar de estar usando una geometría de placas paralelas con superficie rugosa. Otro fenómeno que puede ocurrir, a los esfuerzos más bajos en que se produce flujo en cizalla significativo, es el denominado “shear banding”, consistente en un desarrollo incompleto y no homogéneo del flujo en cizalla (Abdoulaye, 2010). Este segundo “plateau” se observa también en las viscosidades correspondientes a los sobreesfuerzos (“overshoots”) y a las calculadas a 0,5 segundos. Estas se han incluido en la figura para completar la información aportada por las viscosidades del primer y segundo overshoot, que se localizan a tiempos más bajos y por tanto más cercanos a zona de influencia de los efectos inerciales típicos de un reómetro CS. No se observa que las viscosidades iniciales registradas por el reómetro CS, que implican un “disparo cuasi-instantáneo” de viscosidad, dependan del esfuerzo de cizalla en el intervalo de valores estudiado. Esta circunstancia se puede deber a la combinación de dos factores: flujo en cizalla no homogéneo (más acusado al implicar velocidades de cizalla más bajas: *viscosidad más alta, a esfuerzo igual implica que la velocidad de cizalla resultante tiene que ser más baja*) y sobre todo una respuesta inicial influida por la inercia del reómetro CS.

Debe recordarse aquí la importancia de los valores de viscosidad en el primer overshoot y a 0,5 segundos, frente a los valores calculados para 42 segundos de flujo ya que son precisamente los valores más altos de viscosidad los que se deben tener en cuenta a la hora de seleccionar el tipo y potencia de las bombas a utilizar para conseguir el flujo efectivo de geles fluidos que hayan permanecido en reposo tras su producción durante el tiempo necesario para conseguir su estructura de equilibrio.

Para los esfuerzos iguales o superiores a 3,7Pa se observa que tras la etapa de recuperación la viscosidad del segundo “overshoot” es inferior a la del primero, excepto al esfuerzo más alto (6 Pa, Figura 3.1.2.11). La misma tendencia se observa al comparar las viscosidades calculadas a 0,5s de flujo (Figura 3.1.3.12). Esto indica que los primeros valores de “overshoot” y de viscosidad a 0,5s están asociados a una destrucción estructural importante previa, al aumentar el esfuerzo aplicado.

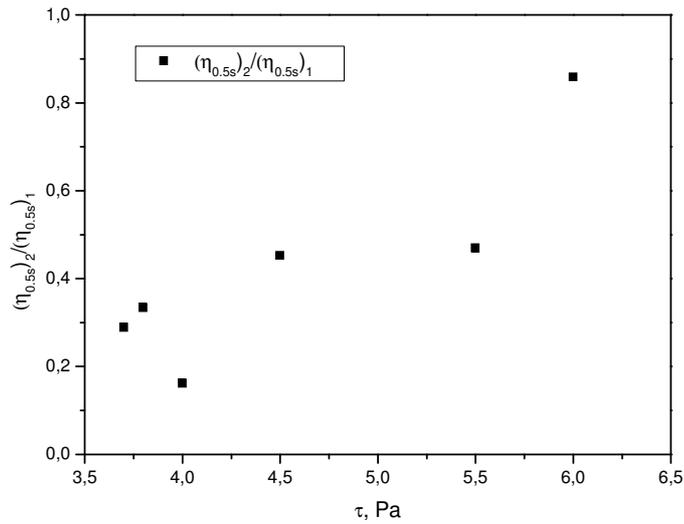


Fig. 3.1.3.12. Cociente entre las viscosidades calculadas a 0,5s del segundo respecto al primer ensayo a esfuerzo constante. Muestra: gel fluido con 0,2%gellan, 1,3%NaCl, 0,1% azida sódica. T =20⁰ C.

A continuación, se realiza un análisis similar, entre 3,7 y 6 Pa, utilizando el concepto de “sobreesfuerzo”, S^+ , que permite cuantificar la caída relativa de viscosidad y que se ha definido de la forma indicada más abajo. Se define también la relación de recuperación, R. Estos parámetros se han definido tomando como referencia las viscosidades a 0,5 segundos.

$$S^+_1 = ((\eta_{0,5} - \eta_{42s}) / \eta_{42s})_{\text{test 1}}$$

$$S^+_2 = ((\eta_{0,5} - \eta_{42s}) / \eta_{42s})_{\text{test 2}}$$

$$R = (S^+_2 / S^+_1)$$

La Figura 3.1.3.13 revela que el efecto del tiempo de cizalla es relativamente más fuerte en el primer ensayo de fluencia que en el segundo; es decir $S^+_1 > S^+_2$. Evidentemente esto es debido a que los valores próximos al estado estacionario a los 42 segundos de flujo son similares, mientras que las viscosidades calculadas a los 0,5 segundos del segundo ensayo de fluencia son claramente inferiores a las correspondientes al primer ensayo. Respecto a la influencia del esfuerzo de cizalla, no es clara en lo que respecta a S^+_1 y tampoco muestra la tendencia esperable. El valor claramente más bajo correspondiente a 6Pa es simplemente consecuencia de que la aplicación de este esfuerzo, el más alto de los estudiados, causa un fuerte efecto de destrucción en la estructura inicial en tan solo 0,5s. Una vez cizalladas las muestras, la evolución de S^+_2 es la esperable ya que tiende a aumentar con el esfuerzo

aplicado (obsérvese los límites de confianza de la figura 3.1.3.13), lo que indica una mayor destrucción estructural al aumentar el esfuerzo.

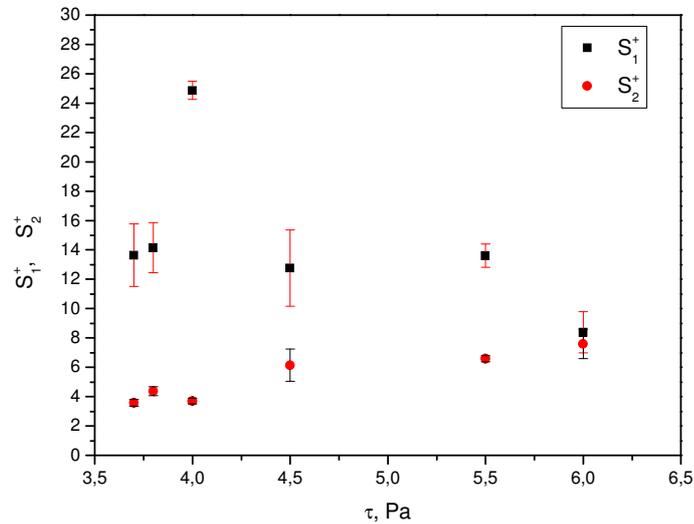


Fig. 3.1.3.13. Influencia del esfuerzo de cizalla sobre el sobreesfuerzo del primer y segundo ensayos de fluencia en serie, con un tiempo de recuperación intermedio de 41,5s. Muestra: gel fluido con 0,2%gellan, 1,3%NaCl, 0,1% azida sódica. T =20°C.

La influencia del esfuerzo de cizalla respecto a la relación de recuperación, R, se presenta en la figura 3.1.3.14 y sigue la misma tendencia que la presentada por la relación de viscosidades a 0,5s. La justificación es la misma, a medida que aumenta el esfuerzo el efecto de destrucción sobre la estructura del gel fluido es progresivamente mayor, afectando de manera especial a los resultados del primer ensayo de fluencia.

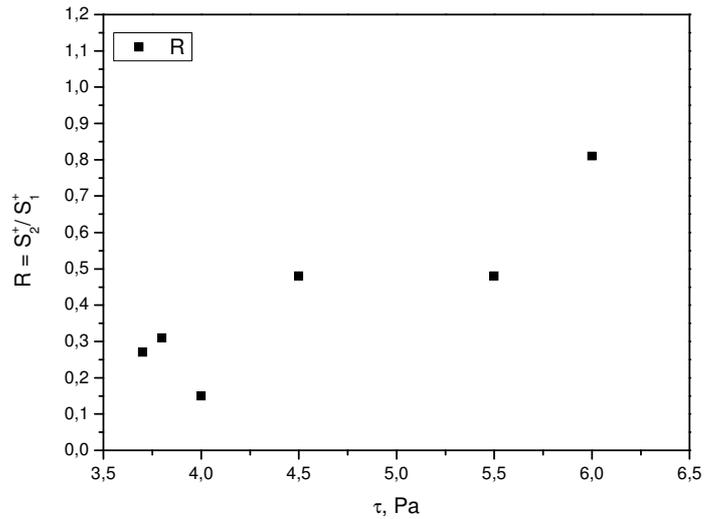


Fig. 3.1.3.14. Influencia del esfuerzo de cizalla sobre la relación de recuperación $R = (S_2^+/S_1^+)$, tomando como referencia valores de viscosidad a 0,5s. Muestra: gel fluido con 0,2%gellan, 1,3%NaCl, 0,1% azida sódica. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Como complemento de la Figura 3.1.3.11, se presenta la misma información, pero en forma de gráfica viscosidad frente a velocidad de cizalla (Figura 3.1.3.15a). Se observa claramente la ausencia de información en casi cuatro décadas de velocidad de cizalla. Afortunadamente, la falta de información se centra en el intervalo asociado a velocidades de cizalla en las que el flujo en cizalla sería en la práctica imperceptible. Además, decir que a esas velocidades tampoco un reómetro de deformación controlada podría hoy en día aportar información, a no ser que se utilizara la estrategia de superposición tiempo/temperatura. Se presenta también un detalle de la curva anterior, eliminando los resultados correspondientes a los ensayos de fluencia a esfuerzos menores a 3,5Pa (Figura 3.1.3.15b).

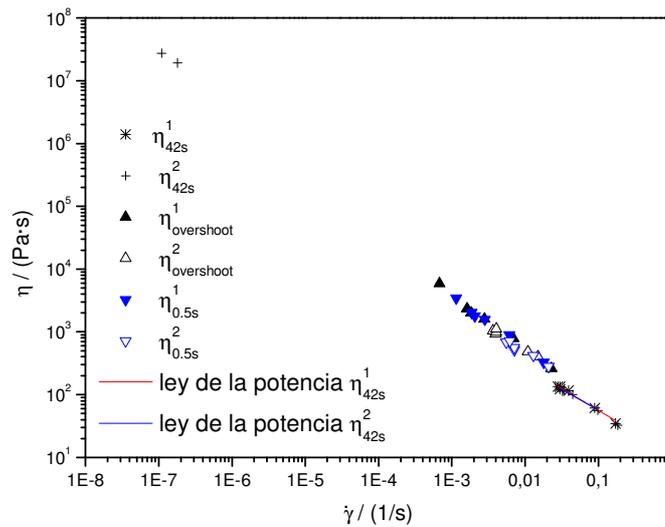


Fig. 3.1.3.15a. Curva de flujo en función de las velocidades de cizalla calculadas a partir de ensayos fluencia-recuperación-fluencia. Muestra: gel fluido con 0,2%gellan, 1,3%NaCl, 0,1% azida sódica. T =20°C.

Cuando se ha intentado ajustar la curva de flujo a la ley de la potencia ($\eta = \eta_1 \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$, donde η es la viscosidad, η_1 es el valor extrapolado de la viscosidad para velocidad de cizalla, $1s^{-1}$) a partir de las viscosidades obtenidas a partir de los segundos ensayos de fluencia a los 42s, la pendiente de la ecuación ha sido prácticamente (-1), debido a la influencia de los dos primeros puntos que corresponden a una zona de “creep flow” con velocidades de cizalla inferiores a $10^{-7} s^{-1}$. Una pendiente (-1) en la representación doblemente logarítmica de viscosidad frente a velocidad de cizalla implica la existencia de un falso flujo (zona yield stress). Esto se ve reflejado en la representación log esfuerzo vs log velocidad de cizalla (Fig. 3.1.3.15d) a los 42 segundos de cizalla del segundo ensayo de fluencia. Para evitar este resultado, se ha realizado el ajuste a la ley de la potencia a valores que se encuentren por encima de $0,02 s^{-1}$. En la tabla 3.1.3.3, se muestran los parámetros de ajuste. Los valores de la viscosidad calculada para $1s^{-1}$ a los 42s de flujo tras el primer y segundo ensayos de fluencia no son estadísticamente diferentes y las pendientes características de la zona potencial, idénticas (-0,69) (índice de flujo, n: +0,31).

Tabla 3.1.3.3. Parámetros de ajuste para las curvas de flujos resultantes de los ensayos de fluencia 1 y 2 a los 42 s.

	η_1 (Pa·s)	$E\eta_1$	(n-1)	E(n-1)	R^2
Ensayo de fluencia 1 a los 42 s	11,4	2,38	-0,69	0,06	0,981
Ensayo de fluencia 2 a los 42 s	10,9	1,67	-0,69	0,04	0,988

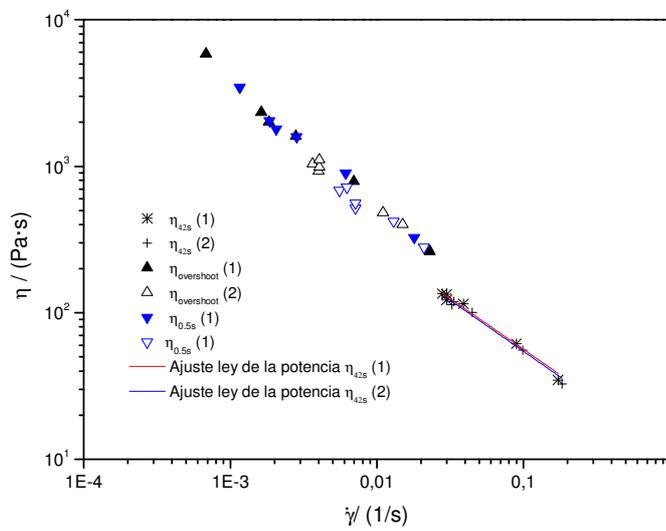


Fig. 3.1.3.15b. Detalle de la curva de flujo en función de las velocidades de cizalla calculadas a partir de ensayos fluencia-recuperación-fluencia. Muestra: gel fluido con 0,2%gellan, 1,3%NaCl, 0,1% azida sódica. T =20⁰C.

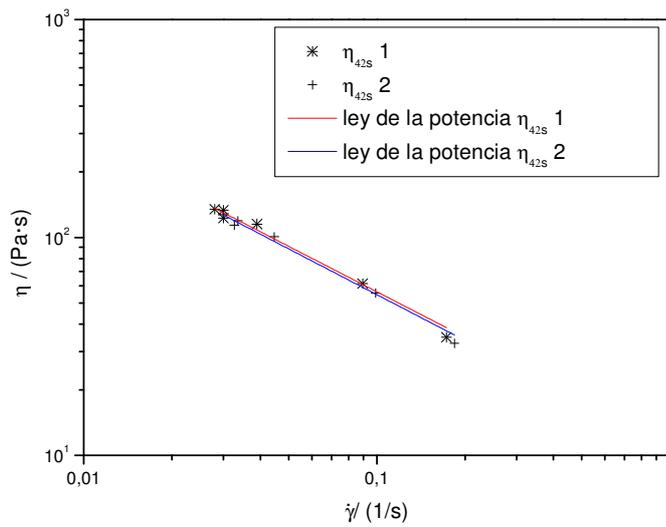


Fig. 3.1.3.15c. Detalle de la curva de flujo en función de las velocidades de cizalla calculadas a partir de ensayos fluencia-recuperación-fluencia. Muestra: gel fluido con 0,2%gellan, 1,3%NaCl, 0,1% azida sódica. T =20⁰C.

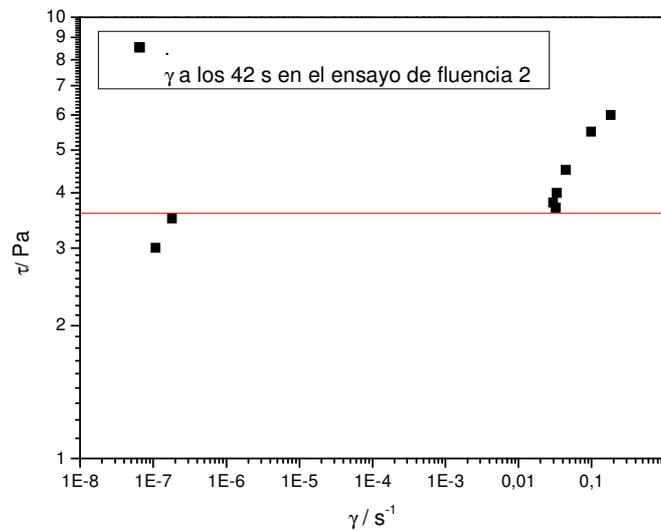


Fig. 3.1.3.15d. Curva de flujo, esfuerzo en función de las velocidades de cizalla calculadas a partir de los segundos ensayos fluencia, a los 42 s. Muestra: gel fluido con 0,2%gellan, 1,3%NaCl, 0,1% azida sódica. T =20⁰C.

B. Gel fluido formulado con 0,2% gellan 0,2% CaCl₂ 0,1% azida sódica.**B.1. Determinación del tiempo de equilibrado.**

Al igual que para el caso de los geles fluidos que contienen NaCl como promotores del gel, para determinar el tiempo de equilibrado de este gel fluido, se aplicó la ecuación anteriormente descrita

$$G' = G'_0 + (G'_\infty - G'_0) [(1 - \exp(-kt))^m]$$

a los resultados correspondientes del ensayo realizado al gel fluido de composición 0,2% gellan, 0,2% CaCl₂, 0,1% azida sódica. El tiempo necesario para llegar al equilibrio o recuperación estructural de la muestra era 1061 segundos, pero se le dejó 1200 segundos como tiempo de equilibrado.

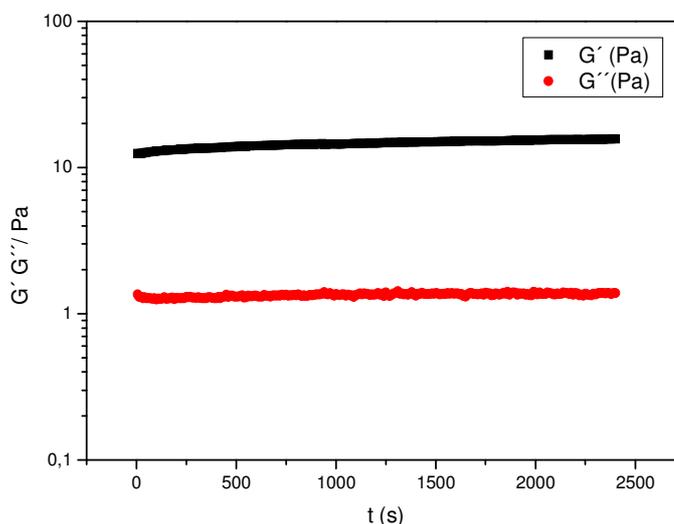


Fig. 3.1.3.16. Determinación del tiempo de equilibrado para geles fluidos con formulación 0,2% goma gellan 0,2 % CaCl₂ 0,1% azida sódica. T= 20^o C.

B.2. Ensayo fluencia-recuperación-fluencia.

En la Fig. 3.1.3.17.a se muestra la respuesta de la deformación con el tiempo en un ensayo combinado de fluencia-recuperación-fluencia a 2 Pa para un gel fluido que contiene CaCl₂ como iones promotores del gel. Como ocurría en geles fluidos con NaCl a 3 Pa la forma del ensayo combinado refleja que este esfuerzo se corresponde con una zona próxima a la newtoniana a bajas velocidades de cizalla en la curva de flujo. El hecho de que sea así, no garantiza que a 2 Pa se trabaje dentro de la zona viscoelástica lineal de fluencia, pero las bajas

pendientes de la curva de deformación en función del tiempo indican que la velocidad de cizalla es muy baja, del orden de 10^{-4} s^{-1} .

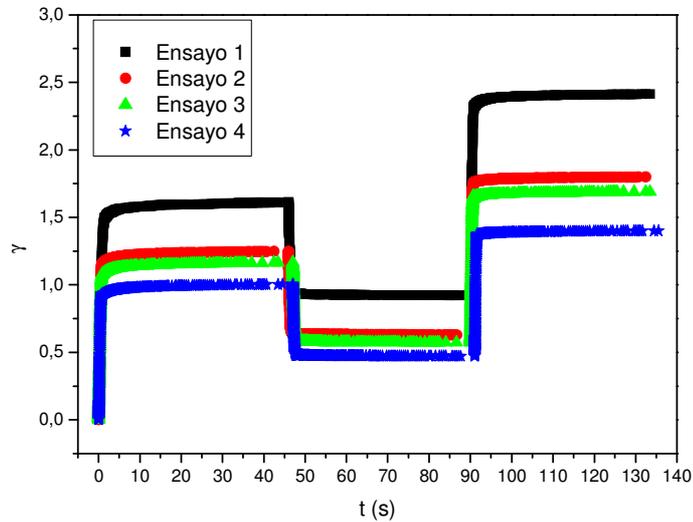


Fig. 3.1.3.17.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 2 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2% CaCl_2 . Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. $T = 20^\circ \text{ C}$.

En la figura 3.1.3.17.a. se observa que los valores de deformación en el segundo ensayo de fluencia son superiores a los valores del primer ensayo. Esto constituye una evidencia de que no se alcanza el estado estacionario en las condiciones experimentales del ensayo. Se muestran los resultados del ensayo en forma de gráfica viscosidad frente a tiempo en la figura 3.1.3.17.b. La viscosidad aumenta tanto en el primer ensayo de fluencia como en el segundo, lo cual confirma que no se alcanzó la respuesta correspondiente al estado estacionario. La aplicación de un esfuerzo de 2 Pa durante el tiempo del ensayo (43,5 s, aunque el tiempo de consigna fue de 40s) no ha provocado un descenso de la viscosidad como consecuencia de cambios irreversibles en la estructura en el gel fluido.

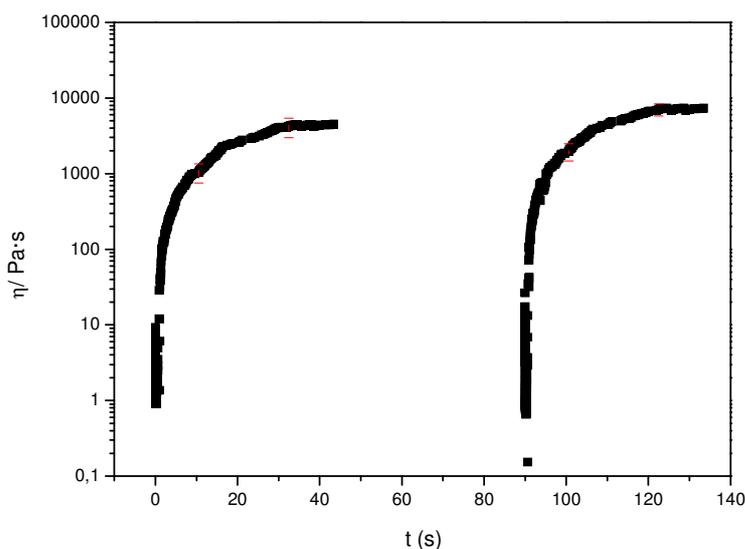


Fig. 3.1.3.17.b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 2 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2% CaCl₂. Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. T = 20^o C.

Tabla 3.1.3.4. Valores de viscosidad media, desviación estándar e intervalos de viscosidad, considerando la desviación estándar, calculados a partir del primer ensayo de fluencia y del segundo ensayo, realizado tras un tiempo real de 43,5 segundos. Se presentan datos a los 10,6; 32,5 y 40 segundos de flujo en el primero y segundo ensayo.

	Fluencia 1 Δt₁=10,6s	Fluencia 2 Δt₂=10,6s	Fluencia 1 Δt₁=32,5s	Fluencia 2 Δt₂=32,5s	Fluencia 1 Δt₁=40s	Fluencia 2 Δt₂=40s
η_{media}	1048	1969	4204	7087	5039	8194
des.stand	299	496	1215	1290	1013	876
visco+	1347	2465	5419	8377	6052	9070
visco-	749	1473	2989	5797	4025	7318

Las figuras 3.1.3.18, muestran como un ligerísimo incremento en el valor del esfuerzo aplicado ($\Delta\tau=0,25$ Pa) provoca una respuesta diferente y de gran variabilidad, de acuerdo con el hecho de corresponder a un esfuerzo localizado dentro de una zona crítica; la zona “very shear thinning”.

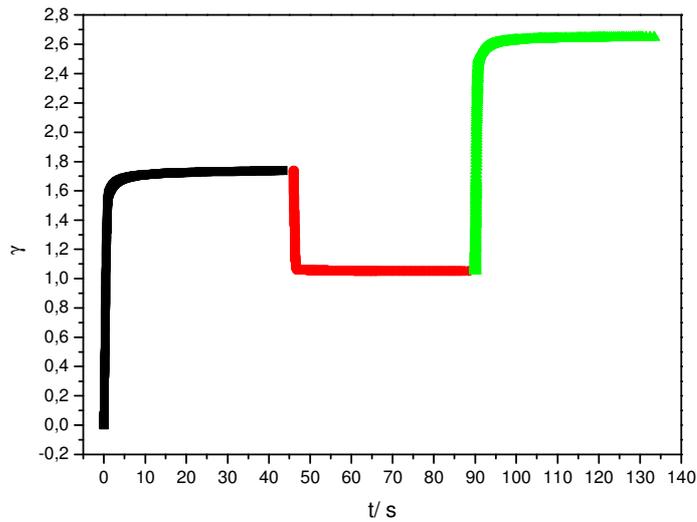


Fig. 3.1.3.18. a. 1. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia 1 aplicando 2,25 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl_2 . Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. $T = 20^\circ \text{C}$.

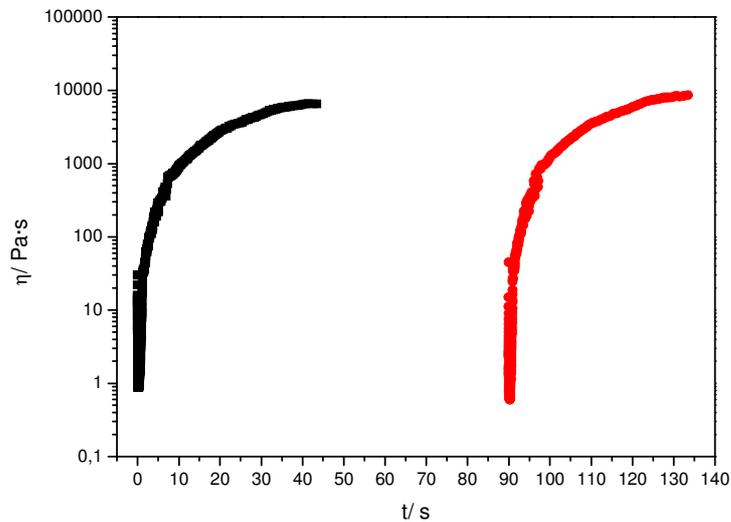


Fig. 3.1.3.18.b.1. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia 1 aplicando 2,25 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl_2 . Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. $T = 20^\circ \text{C}$.

Las figuras 3.1.3.18.a.1 y 3.1.3.18.b.1, muestran que en el primer ensayo de fluencia-recuperación-fluencia a 2,25Pa, el gel fluido con 0,2% de CaCl_2 se comporta de manera similar a los ensayos realizados a 2 Pa, donde la representación de deformación vs tiempo muestra pendientes muy bajas, indicando velocidades de cizalla bastante bajas ($\sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) y que la

probabilidad de destrucción estructural inducida por cizalla debe ser muy baja. Además, la representación de la viscosidad frente al tiempo (Fig. 3.1.3.18.b.1) avala la no destrucción estructural, ya que en ambos ensayos de fluencia, el valor de la viscosidad aumenta con el tiempo de ensayo.

Las figuras 3.1.3.18.a.2 y 3.1.3.18.b.2, correspondientes al ensayo fluencia-recuperación-fluencia 2 aplicando 2,25 Pa, muestran un comportamiento similar de la muestra al primer ensayo de fluencia del primer replicado realizado a este esfuerzo (los valores de deformación y viscosidad son muy parecidos), donde no se ha alcanzado el estado estacionario y no se produce una destrucción estructural, como indica la subida de viscosidad durante todo el tiempo del ensayo de fluencia 1. La recuperación de deformación es prácticamente la misma que en el primer ensayo (Figura 3.1.3.18.a.1). En el segundo ensayo de fluencia, en cambio, se produce un comportamiento similar al primero hasta los 2,5 segundos. A partir de ese tiempo, la pendiente de la curva aumenta gradualmente hasta los 10 segundos de ensayo, donde empieza a aumentar drásticamente, alcanzándose una evolución lineal que indica que prácticamente se ha conseguido el estado estacionario para la velocidad de cizalla.

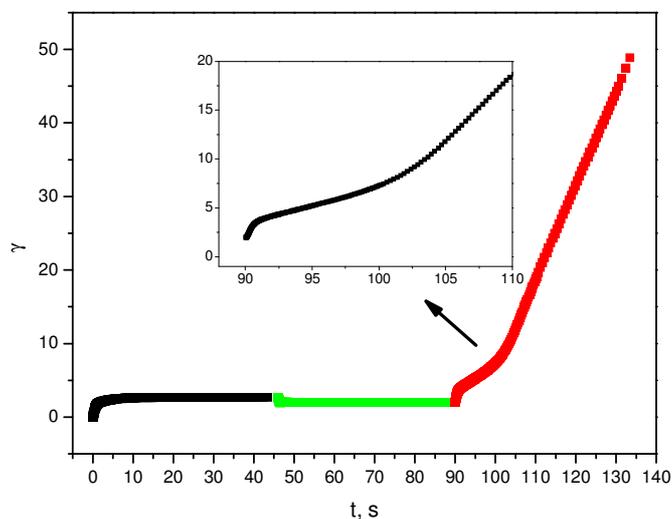


Fig. 3.1.3.18. a. 2. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia 2 aplicando 2,25 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

En el primer ensayo de fluencia se observa un aumento de la viscosidad (Fig.3.1.3.18.a), como cabía esperar, que no alcanza el estado estacionario. En el segundo ensayo de fluencia, se consigue un máximo de viscosidad (6660 mPa·s) a los 3,8 segundos y, posteriormente, ésta cae hasta llegar a un valor prácticamente constante de 1630 mPa·s.

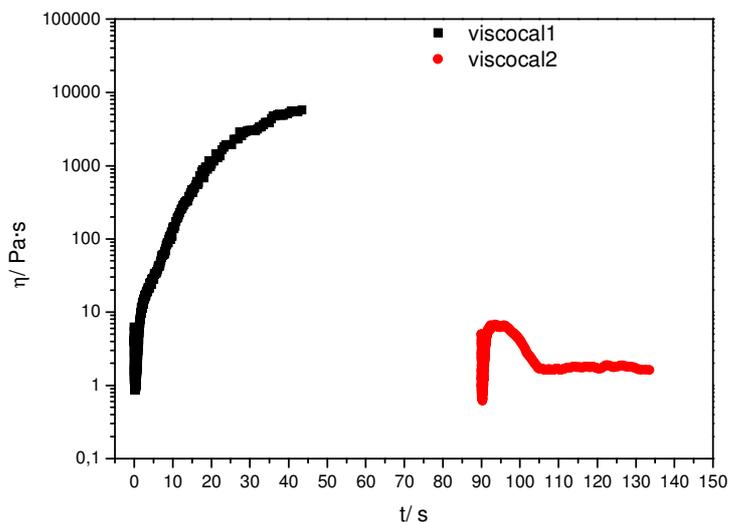


Fig. 3.1.3.18. b. 2. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia 2 aplicando 2,25 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. T = 20^o C.

En la figura 3.1.3.18.c.2 se presenta la evolución de la velocidad de cizalla calculada en función del tiempo, para el segundo ensayo de fluencia. La inestabilidad en la respuesta no supera los 0,5 s, por lo que el mínimo alcanzado a los 3,8 s es fiable y por tanto también el correspondiente máximo de viscosidad. A partir de los 16 segundos de flujo, la velocidad de cizalla se mantiene esencialmente en un valor constante, aunque presenta una ligera inestabilidad en la respuesta. A efectos prácticos se consigue un valor de viscosidad en estado estacionario tras dichos 16 s.

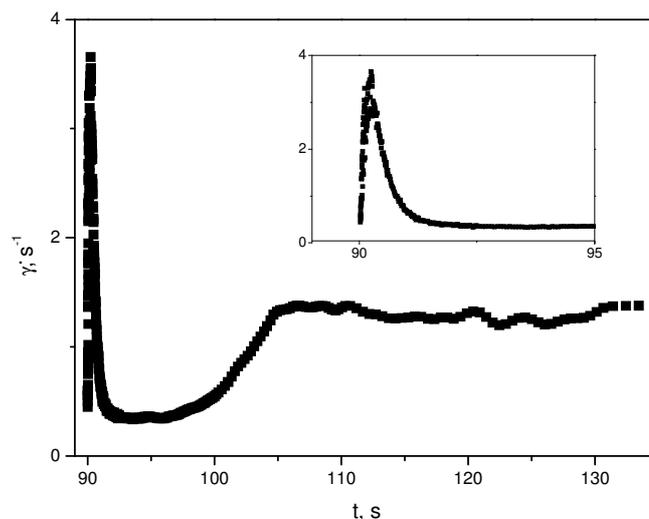


Fig. 3.1.3.18. c. 2. Segundo ensayo de fluencia 2 aplicando 2,25 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la velocidad de cizalla en función del tiempo de ensayo. T = 20^o C.

Los ensayos 3 y 4 a un esfuerzo de 2,25 Pa muestran respuestas muy similares entre sí y diferentes a las anteriores (Figuras 3.1.3.18.a.3 y a.4 y Figuras 3.1.3.18.b.3.y b.4), avalando la inestabilidad asociada a la respuesta de estos geles fluidos cuando se someten al esfuerzo crítico del comportamiento “very shear thinning”. Las gráficas deformación versus tiempo muestran un aumento progresivo de la deformación hasta alcanzar una evolución prácticamente lineal de dicho parámetro con respecto al tiempo, que puede atribuirse a una respuesta que prácticamente alcanza el estado estacionario.

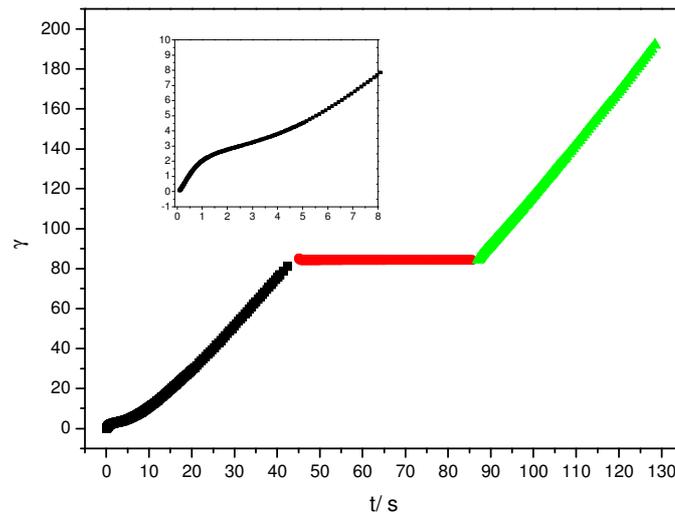


Fig. 3.1.3.18.a.3. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 2,25 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl_2 . Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. $T = 20^\circ \text{C}$.

En las representaciones correspondientes a viscosidad frente al tiempo, se observa que en el primer ensayo de fluencia la viscosidad alcanza un máximo y después cae hasta llegar a un valor constante. En el segundo ensayo de fluencia la viscosidad sube y baja casi instantáneamente, probablemente debido a un efecto de inercia del equipo que afecta a la respuesta durante 0,2 s, después la viscosidad aumenta alcanza un máximo y luego presenta una respuesta muy inestable que busca el estado estacionario.

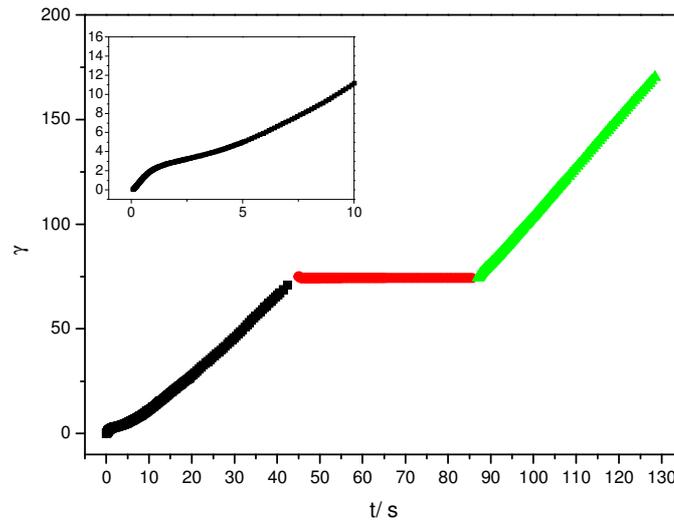


Fig. 3.1.3.18.a.4. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia 3 aplicando 2,25 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl_2 . Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. $T = 20^\circ \text{C}$.

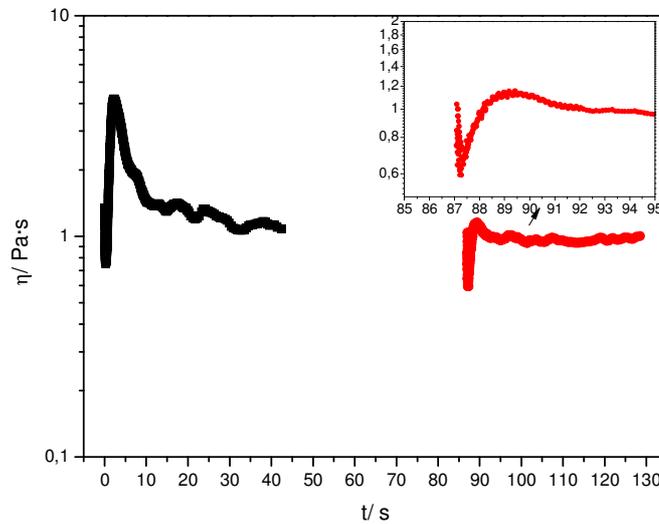


Fig. 3.1.3.18.b.4. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia 4 aplicando 2,25 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl_2 . Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. $T = 20^\circ \text{C}$.

Para valores superiores de esfuerzo, (2,5; 3; 3,5; 4,5; 5,5 y 6 Pa) de nuevo se encuentran valores decreciente de la viscosidad con el tiempo de cizalla y una mejor

reproducibilidad de los resultados, de acuerdo con el hecho de que estos esfuerzos corresponden a la zona potencial de la curva de flujo del sistema.

Los resultados revelan que para geles fluidos de goma gellan que contienen iones Ca^{2+} el esfuerzo crítico para alcanzar el colapso estructural de la muestra es 2,25 Pa. Un ligero aumento del esfuerzo (2,5 Pa) muestra una subida de la deformación con respecto al tiempo, alcanzándose una clara evolución lineal que avala la existencia de una respuesta que prácticamente da lugar al estado estacionario para la velocidad de cizalla.

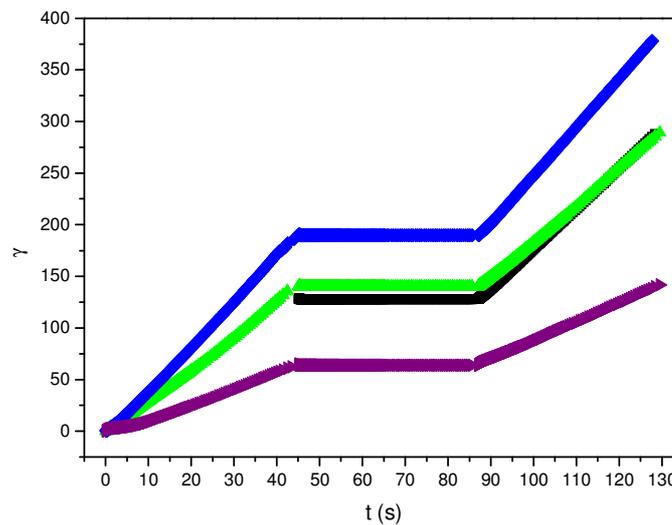


Fig. 3.1.3.19.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 2,5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl_2 . Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

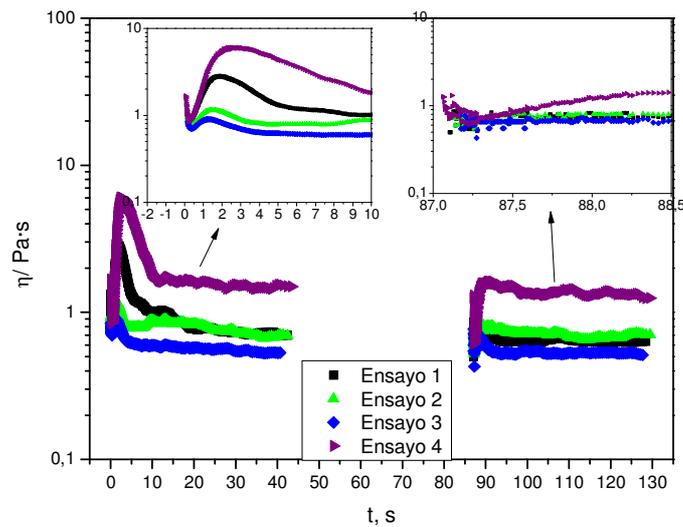


Fig. 3.1.3.19.b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 2,5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

Al igual que para el caso de los geles fluidos formulados con iones Na⁺, el salto instantáneo inicial de viscosidad se debe a efectos de inercia que tienen lugar en los reómetros de esfuerzo controlado. Esos saltos iniciales se pueden observar en las figuras insertadas con una escala detallada.

La figura 3.1.3.19.b muestra que el valor inicial de viscosidad llega a un valor medio de 1200 mPa·s, seguido de un mínimo, debido a los efectos de inercia anteriormente mencionados. Los efectos de inercia afectan a la respuesta durante un tiempo inferior a 0,5 s. A continuación, se produce un segundo máximo en una zona de respuesta más estable, que alcanza un valor medio de 2827 mPa·s, a un tiempo medio de 1,73s. A partir de este tiempo se produce una caída continua de viscosidad hasta alcanzar un valor medio de estado estacionario de 868 mPa·s. Tras la etapa de recuperación, cuyo tiempo de consigna ha sido 40s, se observa la aparición de un máximo de viscosidad inicial, menor que el que se produce en la primera etapa de fluencia, también debido a efectos de inercia, y a los 1,24s se produce un segundo máximo de viscosidad de valor medio de 990 mPa·s, disminuyendo hasta una viscosidad estacionaria de 795 mPa·s a los 40s.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al aplicar esfuerzos superiores: 3; 3,5; 4; 4,5; 5,5 y 6 Pa. Véase las figuras desde 3.1.3.20 a 3.1.3.25, todas ellas muestran un comportamiento muy similar. En las representaciones deformación en función del tiempo, se observa una rápida subida de la deformación, alcanzándose una clara evolución lineal de la deformación, indicando que se ha llegado a un estado próximo al estacionario. En todos los

casos, los valores de deformación en la etapa de recuperación se mantienen constantes, siendo los valores a partir de los cuales comienzan las segundas etapas de fluencia. En las representaciones viscosidad-tiempo de los primeros ensayos de fluencia se muestran un máximo de viscosidad que está fuertemente influenciado por los efectos de inercia del reómetro CS. Estos efectos son muchos menores en los segundos ensayos de fluencia. La proximidad entre los valores de viscosidad a 40s del primer ensayo de fluencia y del segundo y la constancia de sus valores con el tiempo, indican que se ha conseguido alcanzar condiciones muy próximas al estado estacionario.

No existe una tendencia lógica en las viscosidades máximas iniciales, que se producen de forma casi instantánea, con el esfuerzo de cizalla aplicado, lo cual puede deberse a los efectos de inercia anteriormente mencionados. En cuanto a las viscosidades alcanzadas a los 40s, se observa una disminución de la viscosidad con el esfuerzo aplicado, como consecuencia de una esperable destrucción estructural.

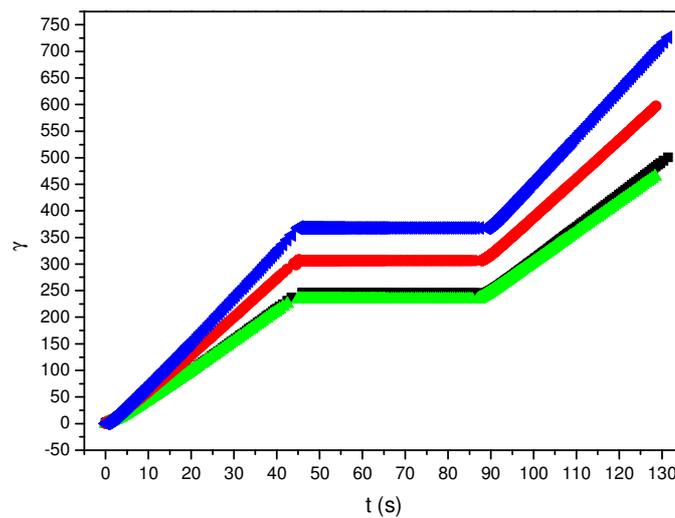


Fig. 3.1.3.20.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 3 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

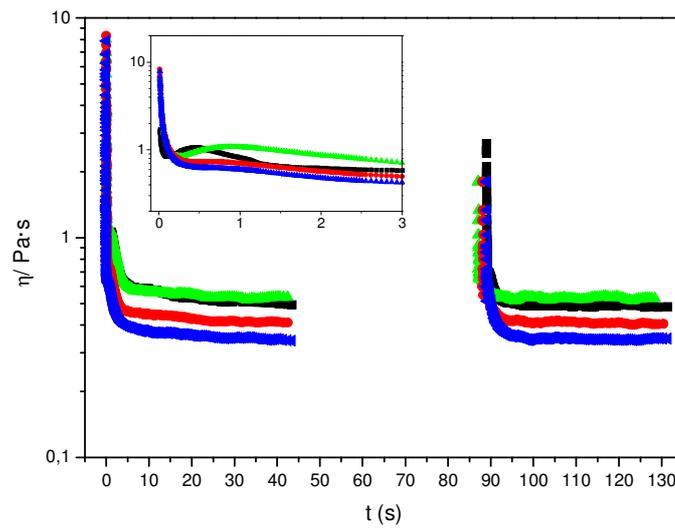


Fig. 3.1.3.20.b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 3 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

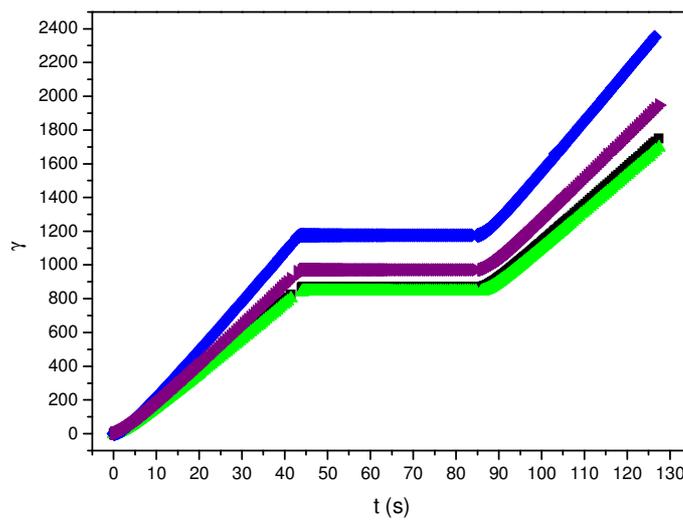


Fig. 3.1.3.21.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 3.5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

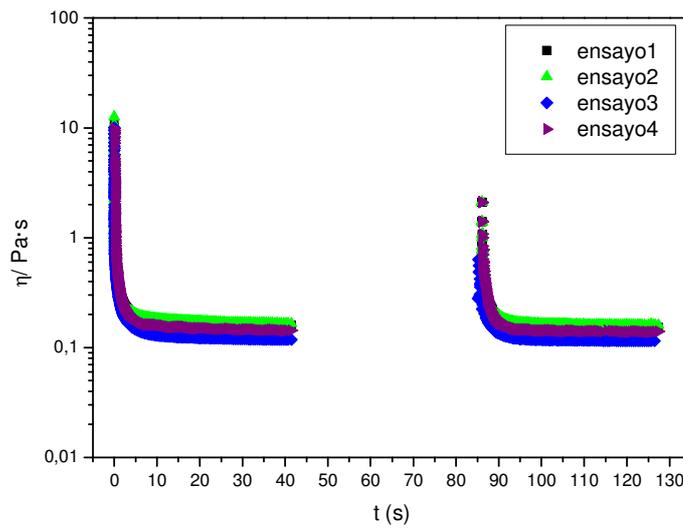


Fig. 3.1.3.21.b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 3,5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

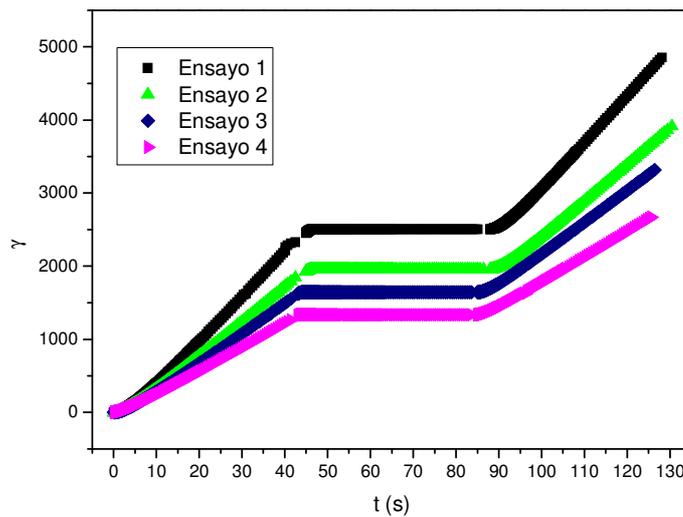


Fig. 3.1.3.22.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 4 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

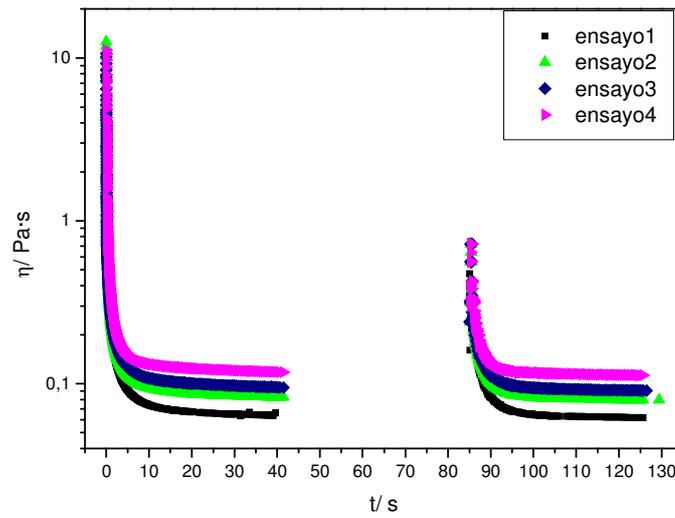


Fig. 3.1.3.22. b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 4 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

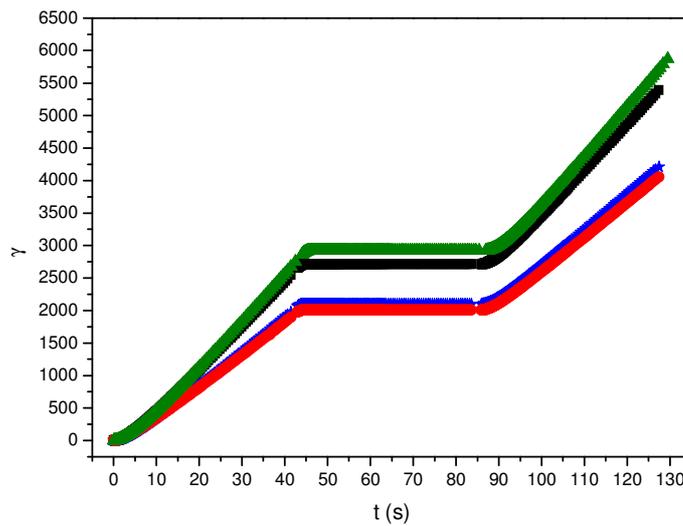


Fig. 3.1.3.23. a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 4.5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

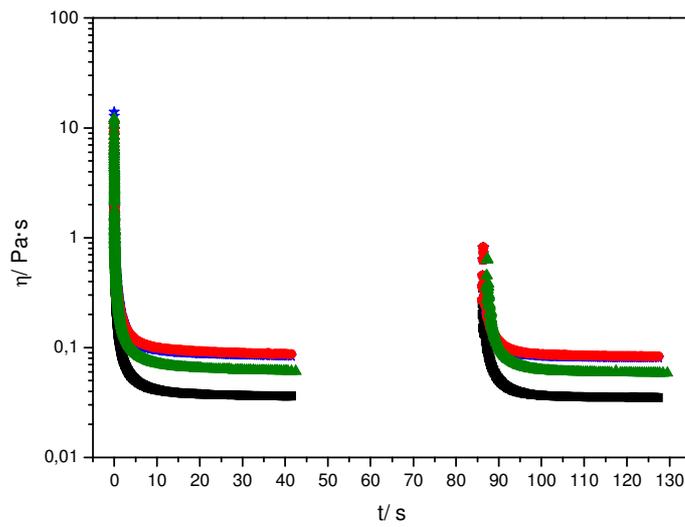


Fig. 3.1.3.23. b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 4,5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl_2 . Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

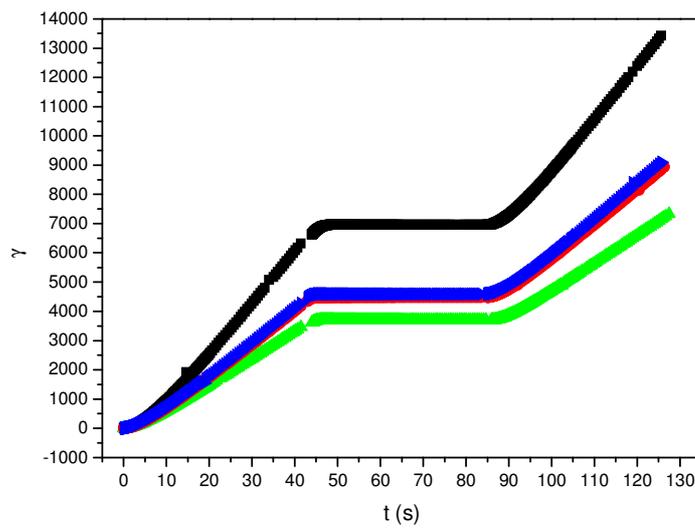


Fig. 3.1.3.24.a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 5,5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl_2 . Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

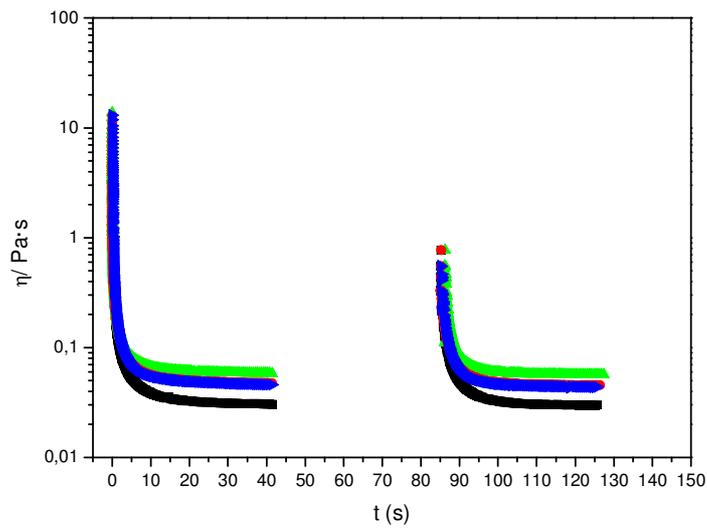


Fig. 3.1.3.24. b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 5,5 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% goma gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la viscosidad en función del tiempo de ensayo. T = 20^o C.

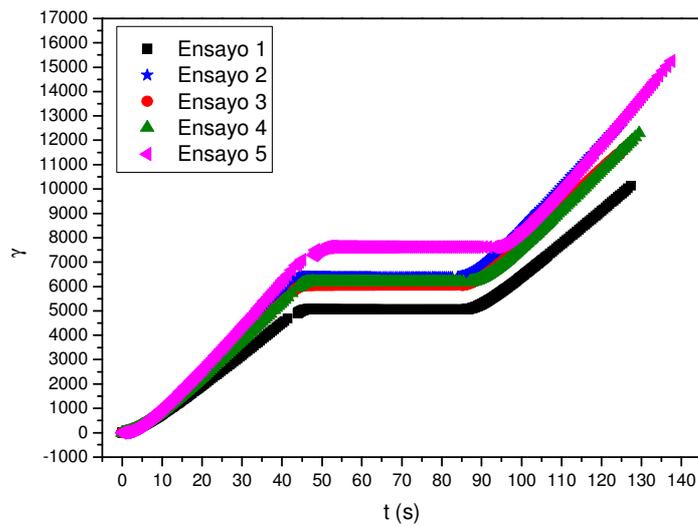


Fig. 3.1.3.25. a. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 6 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20^o C.

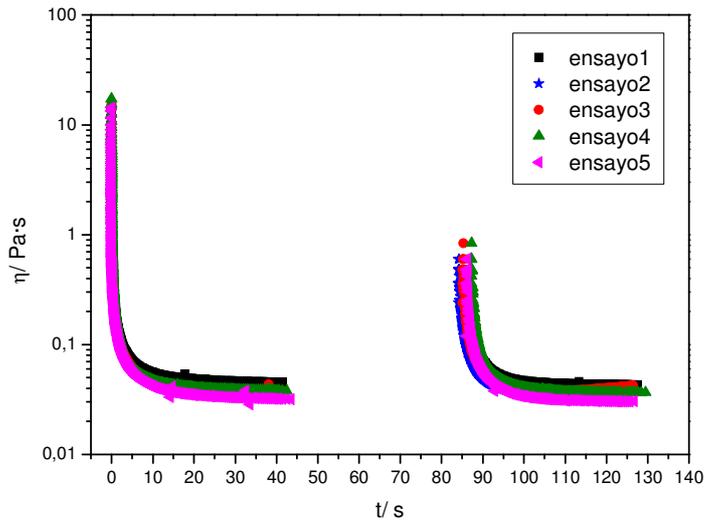


Fig. 3.1.3.25. b. Ensayo de fluencia-recuperación-fluencia aplicando 6 Pa en los ensayos de fluencia a la muestra de formulación 0,2% gellan 0,2 % CaCl₂. Representación de la deformación en función del tiempo de ensayo. T = 20⁰ C.

A continuación se presenta un análisis comparativo de parámetros determinados a partir de los resultados anteriores, como las viscosidades a 1,5 segundos, tanto para el primer ensayo de fluencia como para el segundo, y las viscosidades a 40s, también para ambos ensayos de fluencia.

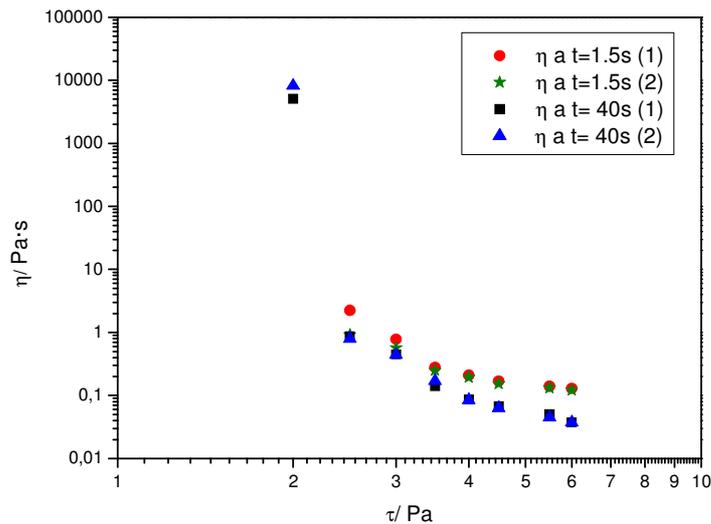


Fig. 3.1.3.26. Viscosidades aparentes de geles fluidos con 0,2% gellan, 0,2% CaCl₂, 0,1% azida sódica, frente al esfuerzo de cizalla, calculadas a partir de ensayos a esfuerzo constante en serie, separados por una etapa de recuperación de unos 40s. T= 20⁰ C.

La figura 3.1.3.26 muestra el comportamiento claramente “very shear thinning” con datos de viscosidad cuya historia de cizalla está totalmente controlada. La viscosidad cae 4 órdenes de magnitud como consecuencia de un aumento del esfuerzo de 0,5 Pa (téngase en cuenta que el valor de viscosidad a 2,25 Pa no se puede mostrar debido a que se encuentra en la zona crítica y cada uno de los replicados muestra un comportamiento diferente). Los resultados por debajo de 2,5 Pa corresponden a una situación de “creep flow”. A partir de 2,5 Pa, las viscosidades calculadas se aproximan al valor de estado estacionario, como indican los resultados de segundo ensayo de fluencia. Al igual que ocurría en los geles fluidos de Na⁺, no se observa que las viscosidades iniciales obtenidas por el reómetro CS, que implica un máximo de viscosidad casi instantáneo de viscosidad, dependan del esfuerzo de cizalla en el intervalo de viscosidades estudiados, por ello no se han incluido en la figura 3.1.3.26.

A continuación, se presenta un análisis entre 2,5 y 6 Pa, similar al que se hizo en la figura 3.1.3.13 para el caso del sodio, utilizando el sobreesfuerzo, S⁺, que permite cuantificar la caída relativa de viscosidad y la relación de recuperación, R, que se han definido como:

$$S^+_{1} = ((\eta_{1,5} - \eta_{40s})/\eta_{40s})_{test 1}$$

$$S^+_{2} = ((\eta_{1,5} - \eta_{40s})/\eta_{40s})_{test 2}$$

$$R = (S^+_{2}/S^+_{1})$$

Estos parámetros se han definido tomando como referencia las viscosidades a 1,5 segundos.

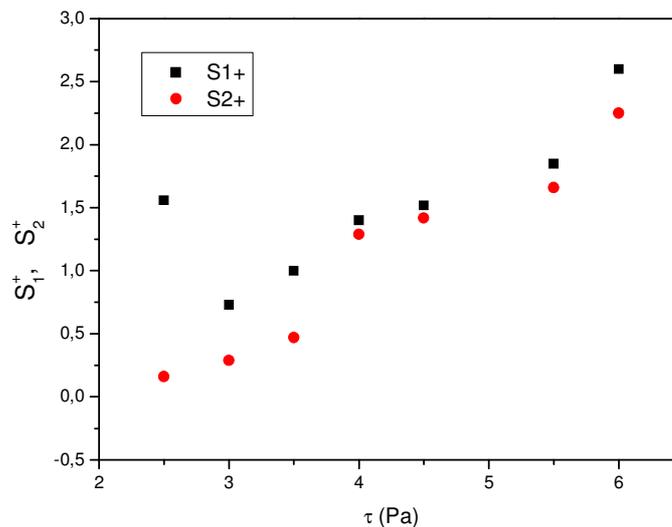


Fig. 3.1.3.27. Influencia del esfuerzo de cizalla sobre el sobreesfuerzo del primer y segundo ensayos de fluencia en serie, separados por una etapa de recuperación de unos 40s. Muestra: Gel fluido con 0,2% gellan, 0,2% CaCl₂, 0,1% azida sódica. T= 20^o C.

La figura anterior (Fig.3.1.3.27) muestra que el efecto de la cizalla es relativamente más fuerte en el primer ensayo de fluencia que en el segundo. Esto se debe a que los valores próximos al estado estacionario a los 40s de flujo son similares, mientras que las viscosidades calculadas a 1,5 s del segundo ensayo de creep son inferiores a las correspondientes al primero. A partir de 3 Pa, se observa un aumento de los sobreesfuerzos, S_1^+ y S_2^+ , con respecto al esfuerzo de cizalla, que es lo esperable, ya que indica una mayor destrucción estructural al aumentar el esfuerzo.

La influencia del esfuerzo de cizalla respecto a la relación de recuperación, R, se presenta en la figura 3.1.3.28. A partir de 4 Pa la relación de recuperación presenta valores muy próximos, indicando que la viscosidad que presentan estos geles fluidos tras fluir durante 1,5 s se recupera prácticamente en 40 s. El aumento de R observado entre 2,5 y 4 Pa, indica que en 1,5 s la estructura inicial del gel fluido no ha sido dañada de forma tan importante como a los esfuerzos superiores a 4 Pa. Por tanto, el valor de referencia que debe alcanzar el segundo máximo de viscosidad es comparativamente alto. Esta situación se va amortiguando progresivamente al aumentar el esfuerzo.

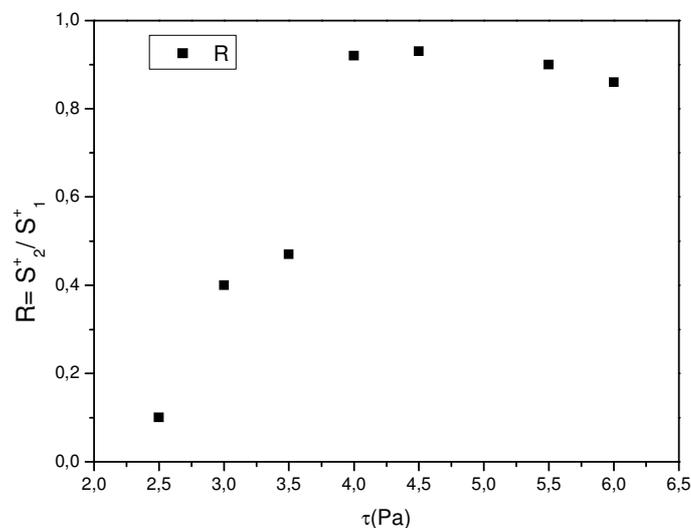


Fig. 3.1.3.28. Influencia del esfuerzo de cizalla sobre la relación de recuperación $R=S_2^+/S_1^+$, tomando como referencia valores de viscosidad a 1,5s. Muestra: Gel fluido con 0,2% gellan, 0,2% CaCl₂, 0,1% azida sódica. T= 20^o C.

En la gráfica 3.1.3.29.a, se presentan en forma de gráfica doblemente logarítmica la viscosidad frente a velocidades de cizalla. Se observa la ausencia de información en tres décadas de velocidad de cizalla.

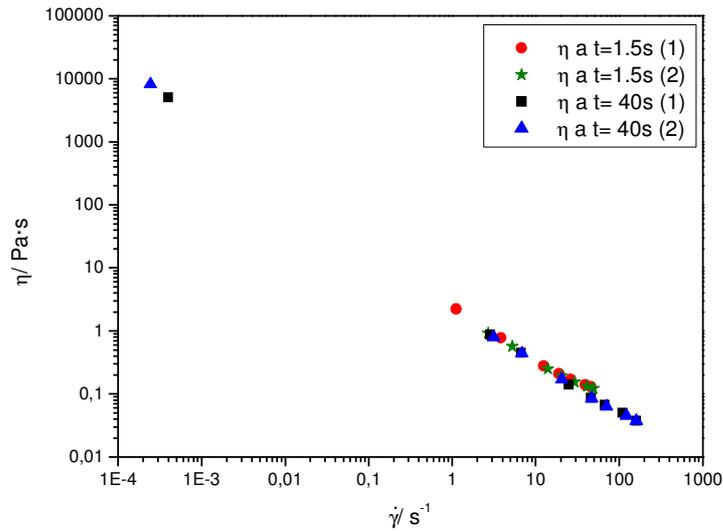


Fig. 3.1.3.29.a. Curva de flujo en función de las viscosidades de cizalla calculadas a partir de ensayos de fluencia-recuperación-fluencia. Muestra: gel fluido 0,2% gellan 0,2% CaCl₂ 0,1% azida sódica. T=20⁰C.

Se presenta también un detalle de la curva anterior eliminando los resultados correspondientes a los ensayos de fluencia a esfuerzos menores a 2,5 Pa (zona de “creep flow”).

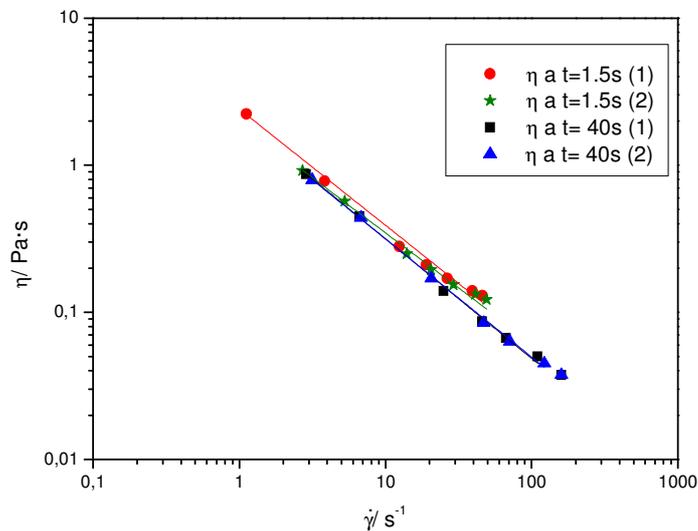


Fig. 3.1.3.29.b. Detalle de la curva de flujo en función de las viscosidades de cizalla calculadas a partir de ensayos de fluencia-recuperación-fluencia. Muestra: gel fluido 0,2% gellan 0,2% CaCl₂ 0,1% azida sódica. T=20⁰C.

En la tabla 3.1.3.5, se presentan los parámetros de ajuste, para la dependencia de la viscosidad respecto a la velocidad de cizalla, a la ley de la potencia ($\eta = \eta_1 \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$, donde η_1 es la

viscosidad calculada por la ecuación de ajuste para velocidad de cizalla de $1s^{-1}$ y n es el índice flujo). Se presentan los parámetros de ajuste tanto para las viscosidades determinadas a partir de ensayos independientes a esfuerzo constante tras 1,5 s y 40 s de flujo.

Tabla 3.1.3.5. Parámetros de ajuste para las curvas de flujo resultantes de los ensayos de fluencia 1 y 2 a los 1.5 segundos y a los 40s.

Tiempo/ensayo	η_1 (Pa·s)	$E\eta_1$	$n-1$	$E(n-1)$	R^2
1,5s(1)	2,41	0,03	-0,79	-	0,998
1,5s(2)	1,95	0,05	-0,75	0,02	0,998
40s(1)	2,06	0,04	-0,81	0,01	0,999
40s(2)	2,00	0,04	-0,80	0,01	0,999

Los valores correspondientes al tiempo de flujo en cizalla de 40 s, se pueden considerar de estado estacionario y se caracterizan por un índice de flujo de 0,2 (parecido al 0,31 de los geles fluidos preparados con 1,3% NaCl) y viscosidad calculada a $1s^{-1}$, 2000 veces superior a la del agua a 20^0C . Este valor es claramente inferior al presentado por los geles fluidos preparados con 1,3% NaCl (~ 11000 mPa·s, ver Tabla 3.1.3.3).

En figura 3.1.3.30, se muestra también el efecto very shear thinning, donde en pequeño intervalo de esfuerzo hay tres órdenes de magnitud de velocidades de cizalla sin información y como se podría asignar un valor de esfuerzo umbral práctico (“yield stress”) de 2,5 Pa. Se observa también como a medida que aumenta el esfuerzo las diferencias entre las velocidades de cizalla a 1,5 s y 40 s, se acrecientan.

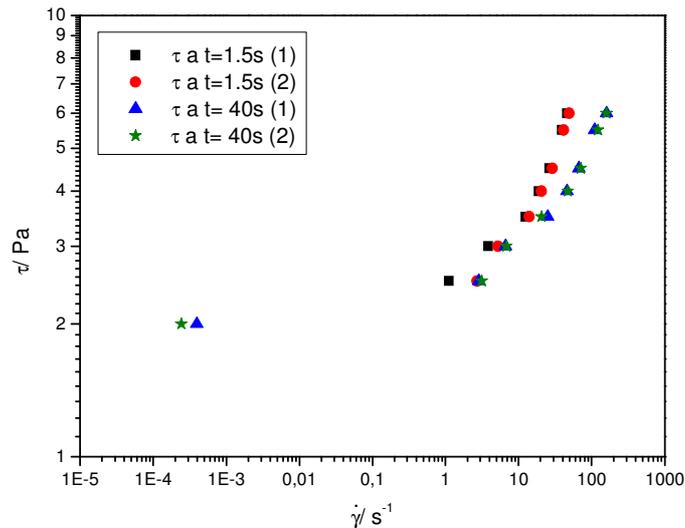


Fig. 3.1.3.30. Curva de flujo en función de las viscosidades de cizalla calculadas a partir de ensayos de fluencia-recuperación-fluencia. Muestra: gel fluido 0,2% gellan 0,2% CaCl₂ 0,1% azida sódica. T=20°C.

3.1.3.3. Conclusiones.

- **Ensayos fluencia-recuperación-fluencia para geles fluidos de composición 0,2% goma gellan 1,3% NaCl 0,1% azida sódica a 20°C.**

1. Los ensayos en serie fluencia-recuperación-fluencia a esfuerzos relativamente bajos (inferiores a 3,6 Pa) muestran una respuesta típicamente viscoelástica, de carácter predominantemente sólido, caracterizada por un lento aumento de la deformación con el tiempo (baja velocidad de cizalla, “flujo en fluencia”) y una significativa recuperación de la deformación cuando cesa la aplicación del esfuerzo. La imposición tras el tiempo de recuperación del mismo valor de esfuerzo inicial provoca una continuación del aumento de viscosidad con el tiempo de cizalla, indicando que la posible destrucción estructural del gel fluido, inducida por cizalla debe ser muy baja o inexistente.

2. Un ligero aumento del esfuerzo de cizalla (3,7Pa) cambia radicalmente la respuesta de los geles fluidos, mostrando la tendencia típica de muestras tixotrópicas o aparentemente tixotrópicas, donde la respuesta de deformación-tiempo implica un cambio de curvatura frente a la respuesta típica de fluencia en zona lineal. La subida de la deformación es muy rápida, alcanzándose una clara evolución lineal que avala la existencia de una respuesta que se aproxima al estado estacionario para la velocidad de cizalla. La etapa de recuperación se caracteriza por un mantenimiento de la deformación alcanzada, indicando la ausencia de recuperación elástica alguna.

3. El brusco cambio de respuesta observado entre 3,5 y 3,7 Pa, que se confirma a esfuerzos superiores, refleja un comportamiento “very shear thinning” y permite proponer el valor de 3,6 Pa como esfuerzo umbral para estos geles fluidos, desde el punto de vista práctico.

4. La representación de los resultados en forma viscosidad/tiempo a partir de 3,7 Pa ilustra bien la caída de viscosidad con el tiempo de cizalla y la existencia de fenómenos de inercia a tiempos bajos. La comparación de la segunda y primera curva viscosidad tiempo permite evaluar la recuperación tixotrópica tras el tiempo de recuperación seleccionado, si bien los fenómenos de inercia deben ser tenidos en cuenta.

5. Los ensayos a esfuerzo constante, tras un proceso de relajación de la muestra tras carga del sensor durante un tiempo de equilibrado previo a medida, permiten determinar la dependencia de la viscosidad respecto a la velocidad de cizalla alcanzada sin influencia de la historia mecánica de las muestras, problema que sí ocurre en las curvas de flujo clásicas. Esta dependencia se puede determinar para tiempos cortos de flujo en situaciones cercanas al inicio al flujo y para tiempos más largos, cercanos a los necesarios para respuesta en estado estacionario. En este caso el índice de flujo es 0,3 en la zona en que se cumple la ley de la potencia.

- **Ensayos fluencia-recuperación-fluencia para geles fluidos de composición 0,2% gellan 0,2% CaCl₂ 0,1% azida sódica.**

1. El esfuerzo máximo que conduce a “flujo en fluencia” de estos geles fluidos es de 2 Pa. En estas circunstancias la viscosidad desarrollada por estos geles alcanza aproximadamente el 33% de la presentada por los geles fluidos preparados con 1,3% NaCl.

2. Un ligerísimo aumento del esfuerzo de cizalla aplicado, hasta alcanzar 2,25 Pa, provoca una gran variabilidad en la respuesta obtenida. Se puede obtener desde una respuesta similar a la de un ensayo de fluencia en zona lineal de un material con fuerte componente elástica a respuesta típica de un material con propiedades de fluido, pasando por la respuesta intermedia. Los distintos resultados de la etapa de recuperación y los del segundo ensayo de fluencia confirman la caótica respuesta que se obtiene a 2,25 Pa. Este valor de esfuerzo permite localizar el inicio del comportamiento “very shear thinning” y se puede considerar como un esfuerzo umbral práctico para el inicio al flujo de estos geles fluidos.

3. Al esfuerzo de 2,5 Pa la respuesta al ensayo de fluencia es la típica de un material fluido que alcanza una velocidad de cizalla cercana a la del estado estacionario muy rápidamente, la recuperación elástica es nula y la curva de viscosidad-tiempo tras el segundo

ensayo de fluencia refleja una recuperación incompleta de la estructura inicial del gel fluido tras 40 segundos de recuperación. La inestabilidad de las curvas viscosidad-tiempo tras el primer ensayo de fluencia reflejan la cercanía al esfuerzo umbral de estos geles fluidos (2,25 Pa).

4. A medida que aumenta el esfuerzo aplicado, entre 3 y 6 Pa, la respuesta es más estable, pero del mismo tipo que la ya observada a 2,5 Pa. La representación doblemente logarítmica de esfuerzo frente a velocidad de cizalla correspondiente a tiempos de flujo de 1,5 y 40 segundos permite visualizar bien como el aumento del esfuerzo aplicado provoca un progresivo efecto tixotrópico en los geles fluidos, como indica las cada vez mayores diferencias de velocidad de cizalla a 1,5 y 40 segundos de flujo.

5. Tanto la dependencia de la viscosidad respecto a la velocidad de cizalla, como respecto al esfuerzo de cizalla y la representación doblemente logarítmica del esfuerzo respecto a la velocidad de cizalla demuestran claramente la existencia de un claro comportamiento "very shear thinning" al utilizar datos independientes de la historia de cizalla correspondientes a 40 segundos de flujo. La zona en que se cumple la ley de la potencia para tiempos cercanos a respuesta en estado estacionario se caracteriza por un índice de flujo de 0,2. Los valores de la viscosidad calculados para 1 s^{-1} para estos geles fluidos formulados con cloruro de calcio son 5,5 veces inferiores a los formulados con cloruro de sodio.

3.2. Emulsiones de α -pineno y copolímeros anfifílicos

3.2.1. Emulsiones formuladas con una combinación de copolímeros anfífilicos (Atlas G-5000 y Atlox 4913).

Tradicionalmente una emulsión se define como una dispersión de gotas de un líquido en otro, ambos inmiscibles (Dickinson, 1982). Las emulsiones son dispersiones coloidales termodinámicamente inestables desde el punto de vista físico-químico, de tal forma que rápida o lentamente se separan las dos fases inmiscibles (Borwankar and Lobo, 1992) pero son estabilizadas mejorando su estabilidad cinética (Bergensahl and Claesson, 1997) entendida ésta como la resistencia a los cambios físicos (Mulder and Walstra, 1974). Esta estabilización puede lograrse añadiendo tensioactivos y/o proteínas y/o agentes espesantes a la emulsión (Dickinson and Woskett, 1989). La influencia de los componentes de la emulsión sobre las propiedades físico-químicas de ésta ha sido estudiada por numerosos investigadores (Lindenstruth and Müller, 2006).

Las emulsiones son de gran interés industrial en sectores tan diversos como el de los productos cosméticos, la alimentación, las pinturas, los productos farmacéuticos, etc.

Si se centra el análisis en el sector agroquímico, de gran importancia en Andalucía, las emulsiones se encuentran en fertilizantes y pesticidas. Un ejemplo del uso en fertilizantes orgánicos son las emulsiones de pescado (Brown y Davis, 2007). Ejemplos de pesticidas en forma de emulsión se encuentran en herbicidas, fungicidas e insecticidas (Hill, R.L. 2009)

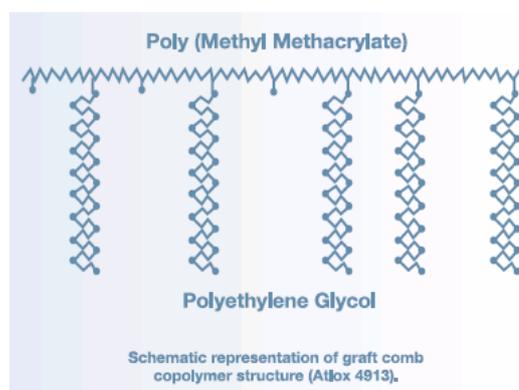
Tradicionalmente la fase orgánica de las formulaciones de pesticidas está constituida por disolventes como el ciclohexano y disolventes derivados de la petroquímica con alto contenido en compuestos aromáticos (ej: queroseno desodorizado, naftas, trimetilbenceno, xilenos), cuyo uso está siendo progresivamente restringido en el mundo desarrollado. Una buena alternativa a estos disolventes tradicionales podría ser el uso de una fase orgánica respetuosa con el medio ambiente, consistente en α -pineno, un disolvente terpénico que se puede producir a partir de la corteza de pinos o por destilación. Existe otro isómero, el β -pineno, que es más común en las resinas de pino norteamericano. La elección de α -pineno para este estudio se justifica por el hecho de que es más abundante en las resinas de pinos europeos. Ambos isómeros de pineno se pueden extraer de las resinas de otras coníferas y de otras plantas, como enebro. De hecho el contenido en ambos isómeros del pineno en el aceite esencial derivado del enebro alcanza un porcentaje superior al 80%. Se obtiene también a partir del aceite esencial del romero y a partir del aceite de eucalipto (Jäger, 2010). Las aplicaciones industriales de los isómeros del pineno incluyen la preparación de bebidas alcohólicas, como la ginebra (Wichtel, 2002).

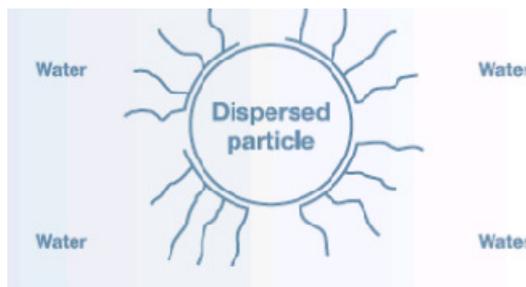
La preparación y caracterización de emulsiones O/W, en las que la fase dispersa esté constituida por α -pineno es el objetivo principal de esta parte de la Tesis Doctoral. Estas emulsiones se han preparado como matrices para la posterior incorporación de materia activa orgánica (pesticidas

en agroquímicos) en la fase dispersa. Esto último constituiría una fase de una posible futura transferencia de tecnología derivada de esta Tesis.

Como se ha comentado anteriormente, las emulsiones en su formulación contienen moléculas de naturaleza anfílica (poseen dos partes: una parte hidrófoba y otra parte hidrófila) también llamadas agentes tensioactivos, que son esenciales para su formación y estabilización. Estas moléculas, con esta estructura característica tienden a adsorberse en la interfase que se forma entre las gotas dispersas y la fase continua de las emulsiones. La presencia de estos tensioactivos es lo que permite controlar los diferentes fenómenos involucrados en la desestabilización de una emulsión. Así el tensioactivo es susceptible de contribuir a la carga eléctrica adsorbida, bien sea neutralizando la existente, bien sea aumentándola. Su adsorción en la interfase, particularmente los tensioactivos de alto peso molecular, puede resultar en un efecto de repulsión estérico; efecto que, por supuesto, depende del tamaño del grupo que produce la interacción, y de la densidad de adsorción interfacial. De esta forma, según que la presencia de tensioactivo aumente las repulsiones electrostática y estérica, o las reduzca se tenderá a estabilizar o a desestabilizar la emulsión.

En este trabajo se va a estudiar el uso de tensioactivos poliméricos (copolímeros de bloque) como emulsionantes. En particular se va a emplear el copolímero anfífilo Atlas G-5000 (copolímero de bloque AB de óxido de polialquileño, HLB= 16,9) y el copolímero anfífilo Atlox 4913. Este último es un tensioactivo polimérico tipo copolímero de injerto. Consiste en una cadena principal de ácido de polimetilmetacrílico y acrilato como fracción de anclaje y cadenas de polioxietileno (PEG) de longitud adecuada como fracción estabilizadora (Reekmans, 1998). Posee un HLB entorno a 11-12. Las dispersiones formadas usando este copolímeros se estabilizan estéricamente por el PEG hidratado que se extiende desde la estructura del acrilato del polímero y son relativamente insensibles a la presencia de sales o materiales orgánicos solubilizados en la fase acuosa. A continuación se presente un esquema de su estructura y de su mecanismo de estabilización de suspensiones y emulsiones.





Esquema mostrando la estructura del Atlox 4913 y su distribución sobre partículas en una suspensión o emulsión.

El Atlas G-5000 permite la formación de emulsiones O/W debido a su elevado HLB. En emulsiones concentradas aceite en agua, las cadenas hidrofóbicas de PHSA (ácido polihidroxiesteárico) actúan como grupos de anclaje dentro de la fase orgánica, y la hidrofílica (polietilenglicol) proporciona la estabilización de la fase acuosa externa. La penetración de las cadenas laterales hidrofóbicas en el interior de la fase orgánica puede ser varias veces superior a la de un tensioactivo convencional como el éster C_{18} de sorbitano (Reekmans, 1998). Este copolímero encuentra aplicaciones en agroquímica para formular productos como emulsiones concentradas, concentrados emulsionables, suspensiones concentradas, suspoemulsiones, ocasionalmente en microemulsiones, etc.

Estos copolímeros son capaces de reducir la tensión interfacial, gracias a que las partes hidrofóbicas de las macromoléculas tienden a colocarse en la interfase de las gotas de la fase orgánica, que se encuentran dispersas en un medio acuoso (emulsión O/W). El descenso de la tensión interfacial facilita la formación de las emulsiones. Al mismo tiempo, las partes hidrofílicas de las macromoléculas ejercen una cierta función estabilizadora ya que se pueden extender hacia el medio continuo, favoreciendo las fuerzas de repulsión estéricas entre las gotas de fase dispersa. Aún así, también se ha empleado un estabilizante adicional, concretamente un biopolímero comercial obtenido por fermentación, la goma gellan.

El objetivo de este capítulo, pues, ha sido estudiar el comportamiento reológico y la estabilidad física con el tiempo de envejecimiento de emulsiones formuladas con una fase orgánica constituida por un disolvente "verde" (α -pineno), una combinación de copolímeros anfifílicos (Atlas G-5000 y Atlox 4913) como emulsionantes y goma gellan como estabilizante.

La fase orgánica de las emulsiones estudiadas es α -pineno, un disolvente terpénico que se puede producir a partir de la corteza de pinos o por destilación. Independientemente de su origen se considera un disolvente que se degrada fácilmente en el medio ambiente.

Como ya se ha comentado, se ha usado como estabilizante adicional un biopolímero comercial obtenido por fermentación, la goma gellan. En principio, se intentó preparar dichas emulsiones empleando los geles fluidos de goma gellan que se estudiaron en los capítulos anteriores. Dada a la

baja estabilidad de las emulsiones resultantes, se optó por usar la goma gellan en forma de disolución acuosa, ya que estas disoluciones son capaces de conseguir propiedades viscoelásticas a concentraciones relativamente bajas.

3.2.1.1. Materiales y métodos.

A. Materiales.

Se usó goma gellan comercial de bajo acilo, del tipo Kelcogel F, suministrada por la empresa CP Kelco (San Diego, USA). La concentración final de las disoluciones de goma gellan utilizadas fue de 0,4% en peso. Como conservante se añadió azida sódica a la formulación final en una concentración de 0,1% en peso.

El disolvente orgánico usado fue α -pineno Leavo 95 rectificado, suministrado por la empresa Destilaciones Bordas-Chinchurreta, S.A.

Como emulsionantes se usaron dos tipos de tensioactivos: Atlas G-5000TM, un copolímero de bloque AB hidrofílico, y Atlox 4913TM, un copolímero de injerto de metil metacrilato. Ambos tensioactivos fueron suministrados por la empresa Comercial Química Massó.

B. Método.

Se han realizado dos tipos de estudios:

- Estudio de reproducibilidad de lote. Este estudio se hace para una formulación correspondiente a E30/3/0 (cuya formulación es 30% de α -pineno, 3% de Atlas G-5000, 0,4% de goma gellan y 0,05% de antiespumante, todos los porcentajes expresados en peso).
- Influencia de la combinación de copolímeros anfífilicos. Se estudia las siguientes formulaciones (tabla 4.2.1.1): E 30/X/Y, donde 30 indica que corresponde a un 30% en peso de α -pineno, X es el porcentaje en peso de Atlas G-5000 e Y es el porcentaje en peso de Atlox 4913.

Tabla 4.2.1.1. Formulación de las emulsiones estudiadas.

	E 30/3/0	E 30/2,5/0,5	E 30/2/1	E 30/1,5/1,5	E 30/0,5/2,5	E 30/0/3
α - pineno	30 %	30 %	30 %	30 %	30 %	30 %
Atlas G-5000 TM	3,0 %	2,5 %	2,0 %	1,5 %	0,5 %	0 %
Atlox 4913 TM	0 %	0,5 %	1 %	1,5 %	2,5 %	3 %
Gellan Gum	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %
Anti-foam	0,05 %	0,05 %	0,05 %	0,05 %	0,05 %	0,05 %

La concentración total de copolímero es del 3% en peso.

Las disoluciones de goma gellan se prepararon empleando el siguiente protocolo:

1.- Etapa de dispersión: La goma gellan se añadió lentamente al recipiente que contenía el agua y la azida sódica. Dicho recipiente se encontraba colocado en un baño a una temperatura de 80°C.

2.- Etapa de hidratación: Para facilitar la hidratación del biopolímero, la mezcla anterior se mantuvo a la temperatura de 80°C y se agitó a 700 r.p.m. empleando un agitador Ika-Visc MR-D1 en combinación con un rotor tipo coulex/saw tooth. El conjunto se mantuvo a alta temperatura bajo agitación hasta los 30 minutos.

Al finalizar este periodo, las pérdidas de agua, por evaporación, durante las etapas de dispersión e hidratación fueron repuestas.

Para preparar las emulsiones se siguió el siguiente protocolo:

1.- Se añadió el tensioactivo, o los tensioactivos, a la cantidad de agua necesaria para completar la formulación más el antiespumante.

2.- Se homogenizó toda la mezcla acuosa usando un Ultra-Turrax T50 a 3000 rpm hasta que la muestra quedó completamente homogénea.

3.- A continuación, se añadió el α -pineno gradualmente durante 140s a 3000 rpm y se le aplicó una velocidad de 3000 rpm durante 20 segundos con Ultra-Turrax T50 (fase de homogeneización primaria).

4.- La pre-emulsión resultante se pasó tres veces por un homogeneizador de alta presión del tipo EmulsiFlex-C5 Avestin, donde se le aplicó una presión de 10000 psi ($680 \text{ atm} = 6,9 \cdot 10^4 \text{ KPa}$) a 20000 psi ($1360 \text{ atm} = 13,8 \cdot 10^4 \text{ kPa}$).

5.- La emulsión procedente del homogeneizador, se mezcló con igual cantidad de una disolución de gellan al 0,8% en peso y se homogeneizó mediante Ultra-Turrax T50 a 3000 rpm durante 30 segundos. La emulsión final se formó por inversión de fases.

Para la caracterización de estas emulsiones, se han utilizado las siguientes técnicas:

B.1. Determinación de la distribución de tamaños de gotas (DTG).

Se ha usado un analizador de difracción laser, Mastersizer X. Se ha empleado una lente de 45 mm para obtener tamaños de 0,1 a 80 μm y como medio dispersante se ha utilizado agua destilada. La obtención de datos se ha realizado mediante el programa MasterSizer X (versión 2.19). Usando un índice de refracción de 1.464 y de absorción de 1. Estas medidas se realizaron a los dos días de preparación.

B.2. Ensayos reológicos.

B.2.1. Determinación de la zona viscoelástica lineal: se realizaron barridos de esfuerzos ($8 \cdot 10^{-3}$ a 3 Pa) a tres frecuencias diferentes: 0,1Hz, 1Hz y 3Hz. Se realizó con un reómetro de esfuerzo controlado AR2000 con un sensor rugoso de 40mm. Previamente se le dejó un tiempo de equilibrado de 600s.

B.2.2. Espectros mecánicos dentro del intervalo viscoelástico lineal: el intervalo de frecuencia estudiado fue de 3 a 0,01Hz, con 600s de tiempo de equilibrado.

B.2.3. Curvas de flujo: se realizó en un reómetro de esfuerzo controlado, Haake Mars-Thermo Scientific con un sensor Vane FL40, con criterio de control de esfuerzo. Haciendo uso del software rheowin 3.0, se aplicaron tres segmentos diferentes:

- 0,1 - 1 Pa, 10 puntos, distribución lineal, t (max) = 210 s por punto.
- 1,1 - 10 Pa, 10 puntos, distribución lineal, t (max) = 210 s por puntos.
- 12,5 - 70 Pa, 10 puntos, distribución logarítmica, t = 30 s por puntos.

Todos los ensayos reológicos se realizaron a los dos días de envejecimiento y a una temperatura de 20° C.

B.3. Otros ensayos.

- Dispersión de luz múltiple (Múltiple Light Scattering).

Se utilizó un equipo capaz de medir inestabilidades de dispersiones tales como emulsiones, mediante retrodispersión de luz (Turbiscan Lab Expert). Para ello, la muestra a analizar se encuentra en el interior de una célula de vidrio de forma cilíndrica y se cuenta con una fuente de luz ($\lambda=880$ nm) y dos sensores ópticos sincronizados que reciben uno, la luz transmitida a través de la muestra (a 180° de la luz incidente) y otro, la luz retrodispersada por la muestra (a 45° de la radiación incidente). Estos detectores están moviéndose continuamente de forma vertical en sentido ascendente y descendente a lo largo del vial que contiene la muestra (50 mm de altura). La información aportada por el equipo es procesada por el ordenador y presentada como intensidades de luz transmitida y retrodispersada a lo largo de la altura de la muestra. Se pueden comparar diferentes curvas con este tipo de información para estudiar los cambios en la separación de fases con el tiempo. Señalar que la transmisión se emplea para analizar sistemas coloidales claros o ligeramente turbios y el backscattering (retrodispersión) para los opacos. Por este motivo, solo se presentan resultados de backscattering (retrodispersión) en los sistemas estudiados.

Son posibles dos modos de trabajo:

a) Modalidad automática, que sigue la evolución del producto con el tiempo a través de la altura de la muestra con adquisiciones periódicas realizadas por el equipo en una secuencia de tiempo definida por el operador.

b) Modalidad “one scan” (un barrido), donde las adquisiciones se activan manualmente por el operador. Este modo, si bien es interesante para la medida de distintas muestras con largos periodos de rotura, debe ejecutarse con mucha precaución al insertar y extraer las diferentes muestras del equipo para no interferir en la evolución que presentan durante el proceso de separación de fases.

En este trabajo, las medidas a tiempo corto se han realizado en modo automático pero posteriormente se ha empleado el modo “one scan”, teniendo en cuenta las precauciones antes mencionadas.

Todos los resultados se obtuvieron a 25⁰ C.

- Microscopía Óptica.

Se utilizó un microscopio óptico Axio Scope A1 de la firma Carl Zeiss. Las observaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente a los dos días de preparación. Se ha usado un objetivo de 63X. Las fotomicrografías presentadas incluyen una barra horizontal, indicando su longitud real, lo que permite estimar las dimensiones de las gotas de las emulsiones.

3.2.1.2. Resultados y Discusión

3.2.1.2.1 Estudios de reproducibilidad de lote.

Con objeto de establecer el nivel de significación de las medidas sobre los diferentes lotes y replicados, se realizó un análisis estadístico para una emulsión con una formulación correspondiente a E30/3/0 (cuya formulación es 30% p:p de α -pineno, 3% p:p de Atlas G-5000, 0,4% gellan y 0,05% p:p de antiespumante).

A pesar de que se mantengan constantes todas las condiciones de procesado de las emulsiones (velocidad y presión de homogenización, secuencia de preparación, etc.) es posible que haya una cierta influencia de la preparación de lotes distintos sobre los resultados en las medidas reológicas. Por otro lado, también pueden observarse variaciones en los replicados de una medida dentro de un mismo lote, debido bien a errores en la medición del equipo o bien a la ausencia de homogeneidad en la emulsión.

Todos estos factores pueden afectar posteriormente en el análisis de resultados cuando se estudian otros factores, como podrían ser el efecto de la combinación de tensioactivos, efecto de la variación de velocidad o presión de homogenización, etc.

Por ello, este tipo de análisis sirve para detectar la existencia o no de efectos significativos cuando se estudian otros factores susceptibles de producir variaciones diferentes de los efectos de lote y replicados.

Para las emulsiones estudiadas en este trabajo, se ha llevado a cabo un análisis estadístico para los ensayos viscoelásticos dinámicos (barridos de esfuerzo y barridos de frecuencia) y en la determinación de tamaño de gotas.

Para realizar este estudio estadístico se ha hecho uso del software Statgraphics Plus versión 2.1 (SGWIN) y de Excel.

1. Determinación del tamaño de gotas.

Como se puede observar en la figura (Fig. 3.2.1.1) la reproducibilidad es muy buena.

La comparación de las medias indica que el diámetro de Sauter posee una variabilidad entre lotes del 1,1%, utilizando como criterio la desviación estándar. Un análisis más extenso, teniendo en cuenta la reproducibilidad interna de cada lote (con tres replicados) elevaría el coeficiente de variación al 1,7%. La variabilidad para el diámetro volumétrico, teniendo en cuenta la desviación estándar, es del 0,7% y para el span es 0,6%. Las variabilidades de estos parámetros teniendo en cuenta un análisis de varianza Anova son 0,98% para el volumétrico y 1,4% para el span.

Un análisis de varianza con 3 replicados por lote detecta una desviación parcial en el lote E-16-02-10. Esto se debe a que un replicado respecto a la media no alcanza el 95% de confianza. Por este motivo se recurre al uso de las medias. (Ver Anexo).

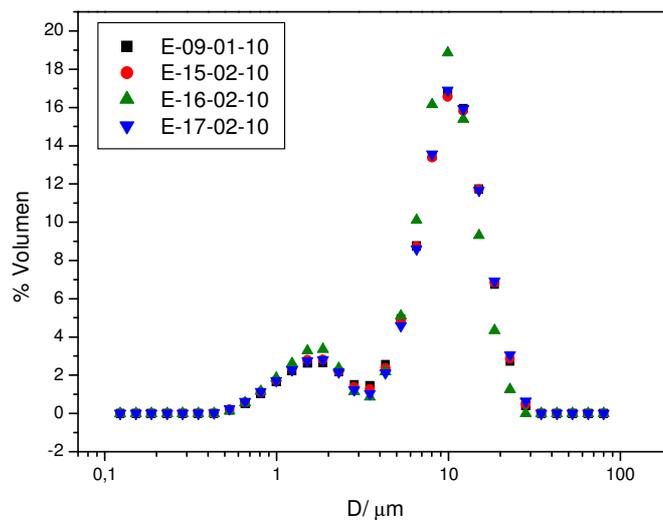


Fig. 3.2.1.1. Influencia de la reproducibilidad de lote en la Distribución de Tamaños de Gota de la emulsión E30/3/0 (formulada con 30% p:p de α -pineno y 3% p:p de Atlas G- 5000).

Tabla 3.2.1.2. Diámetros medios de Sauter, Volumétricos y Span para las diferentes emulsiones estudiadas.

Emulsión	DTG		
	D[3,2]	D[4,3]	Span
E09-02-10	4,57	8,71	1,56
E15-02-10	4,46	8,72	1,59
E16-02-10	4,46	8,73	1,58
E17-02-10	4,48	8,83	1,59

Tabla 3.2.1.3. Estudio estadístico para los valores medios de los diámetros de Sauter, Volumétricos y Span.

	DTG		
	D[3,2]	D[4,3]	Span
MEDIA	4,49	8,75	1,58
DESVIACIÓN ESTÁNDAR (d.e.)	0,05	0,06	0,01
Media + (d.e.)	4,54	8,80	1,59
Media – (d.e.)	4,44	8,69	1,57
Coef. Variación (%)	1,11	0,67	0,63

2. Determinación de la zona viscoelástica lineal.

Al hacer los barridos de esfuerzos a tres frecuencias diferentes, se deduce que la frecuencia es una variable importante a tener en cuenta. Por lo tanto, se debe tomar como esfuerzo crítico el que dé

una zona lineal más limitada, para asegurar que el espectro mecánico se realiza a un esfuerzo tal que esté dentro de la zona viscoelástica lineal para todo el intervalo de frecuencias estudiado.

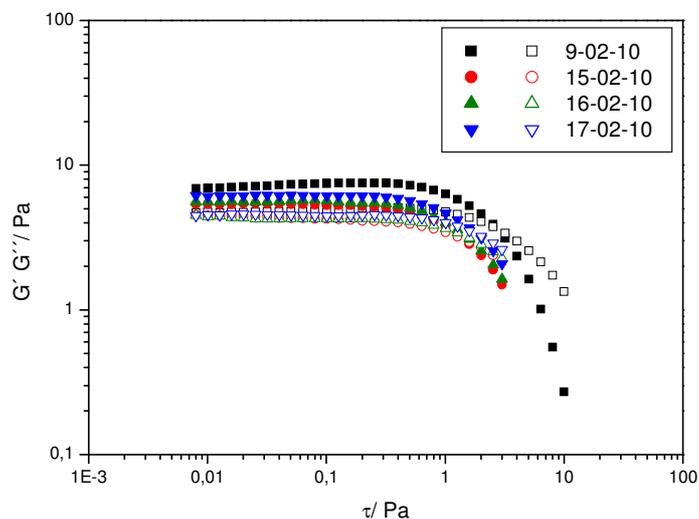


Fig. 3.2.1.2.1. Influencia de la reproducibilidad de lote sobre el barrido de esfuerzos a 0,1Hz, a 20⁰ C, para la emulsión E30/3/0. G': símbolos cerrados, G'': símbolos abiertos.

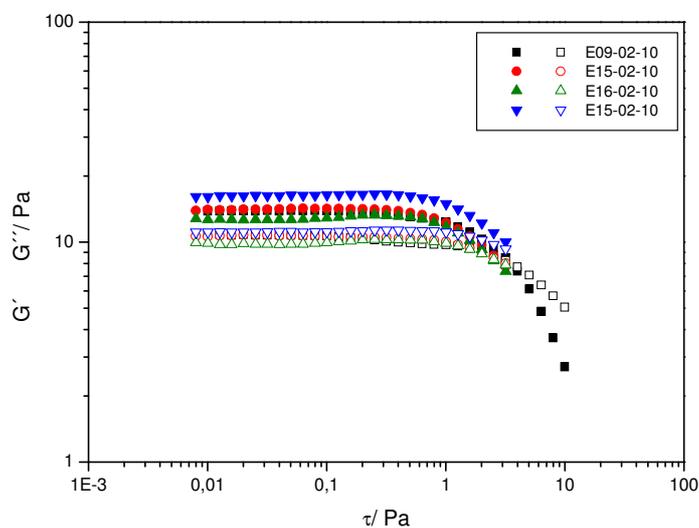


Fig. 3.2.1.2.2. Influencia de la reproducibilidad de lote sobre el barrido de esfuerzos a 1 Hz, a 20⁰ C, para la emulsión E30/3/0. G': símbolos cerrados, G'': símbolos abiertos.

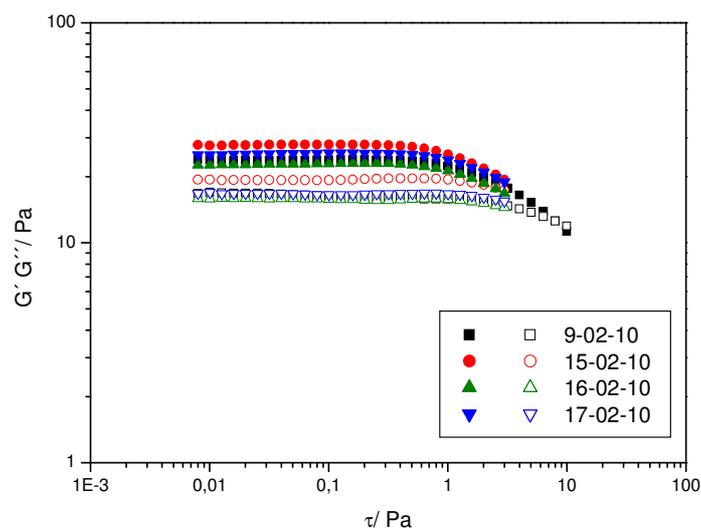


Fig. 3.2.1.2.3. Influencia de la reproducibilidad de lote sobre el barrido de esfuerzos a 3 Hz, a 20°C, para la emulsión E30/3/0. G': símbolos cerrados, G'': símbolos abiertos.

Tabla 3.2.1.2. Determinación de la zona viscoelástica lineal a 0,1 Hz, 1 Hz y 3 Hz.

Emulsión	τ_c / Pa			γ_c		
	0,1Hz	1Hz	3Hz	0,1Hz	1Hz	3Hz
E09-02-10	0,32	0,31	0,65	0,040	0,030	0,050
E15-02-10	0,26	0,38	0,41	0,040	0,020	0,020
E16-02-10	0,25	0,39	0,50	0,050	0,040	0,030
E17-02-10	0,32	0,46	0,64	0,040	0,030	0,030

La tabla 3.2.1.2 refleja que la frecuencia es una variable que influye en los barridos de esfuerzos, concretamente en los valores del esfuerzo crítico, pero no en la deformación crítica. Los valores más bajos de esfuerzo crítico se encuentran a la frecuencia más baja estudiada, es decir, 0,1 Hz y, por tanto, son éstos valores de esfuerzo crítico los que delimitan la zona viscoelástica lineal.

La variabilidad, debido al efecto lote, en los valores críticos del esfuerzo y deformación para salida de zona lineal en cizalla oscilatoria se presenta en la tabla 3.2.1.3, atendiendo al criterio de la desviación estándar. La variabilidad debido al lote de producción para el esfuerzo crítico en las condiciones más restrictivas (0,1Hz) es muy baja, avalando la buena reproducibilidad de los lotes preparados. De hecho, con la precisión de un decimal el esfuerzo crítico se mantiene en 0,3 Pa.

Tabla 3.2.1.3. Análisis estadístico mediante Excel de la determinación viscoelástica lineal a las frecuencias estudiadas.

	τ_c / Pa			γ_c		
	0,1Hz	1Hz	3Hz	0,1Hz	1Hz	3Hz
MEDIA	0,29	0,38	0,55	0,043	0,029	0,032
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0,04	0,06	0,12	0,003	0,007	0,011
Media + (d.e.)	0,33	0,45	0,67	0,046	0,036	0,043
Media - (d.e.)	0,25	0,32	0,43	0,039	0,022	0,020
Coefficiente de variación (%)	13,79	15,78	21,81	6,98	24,14	34,37

2. Espectros mecánicos.

Los espectros mecánicos (Fig. 3.2.1.4) ilustran un comportamiento viscoelástico, donde G' está por encima de G'' . Además dichos módulos viscoelásticos presentan una fuerte dependencia con la frecuencia, que se amortigua en el caso de G' a las menores frecuencias.

Se han realizado para cada uno de los cuatro lotes , tres barridos de frecuencia dentro del intervalo viscoelástico lineal, realizándose a partir de éstos un análisis estadístico del módulo de almacenamiento, G' , y del módulo de pérdidas, G'' , a tres frecuencias distintas.

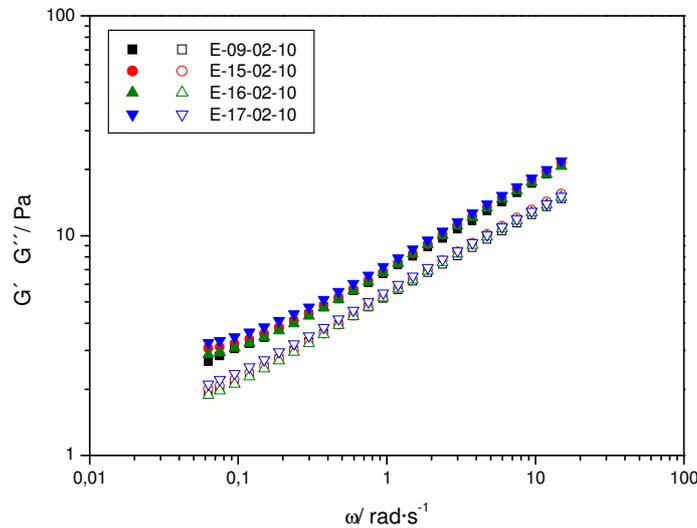


Fig. 3.2.1.4. Influencia de la reproducibilidad de lote sobre los espectros mecánicos realizados a 20⁰ C, para la emulsión E30/3/0.

Tabla 3.2.1.4. Estudio estadístico de los espectros mecánicos, correspondientes a la emulsión E30/3/0, a tres frecuencias diferentes.

	$\omega = 9,447 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$		$\omega = 0,9447 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$		$\omega = 0,09447 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa
	17,26	12,44	6,71	5,17	3,05	2,15
	17,89	13,13	6,82	5,24	3,23	2,21
	17,49	12,71	6,79	5,2	3,07	2,11
	18,28	12,89	7,23	5,47	3,46	2,36
MEDIA	17,73	12,79	6,89	5,27	3,20	2,21
DESVIACIÓN ESTANDAR	0,45	0,29	0,23	0,14	0,19	0,11
MEDIA + DES	18,18	13,08	7,12	5,41	3,39	2,32
MEDIA - DES	17,28	12,50	6,65	5,13	3,01	2,10
Coef. Variación (%)	2,54	2,28	3,34	2,66	5,93	4,98

Los resultados ponen de manifiesto, una vez más, que la variabilidad debido a un cambio de lote es muy baja cuando se comparan los valores medios de los módulos (variabilidad media para G': 3,9 % y para G'': 3,3%). La variabilidad de los resultados de los espectros mecánicos depende de la frecuencia, pudiéndose adoptar el criterio más restrictivo, el cual implica un valor del 6% en el coeficiente de variación de G' y 5% para G''. Como se puede ver en la tabla 3.2.1.4, corresponden a la frecuencia más baja estudiada. (Ver Anexo).

3.2.1.2.2 Influencia de la combinación de copolímeros anfifílicos.

Se ha estudiado la influencia de la combinación de dos copolímeros de naturaleza tensioactiva, Atlas G-5000™ y Atlox 4913™, preparadas con el protocolo anterior. Las formulaciones estudiadas han sido las siguientes:

Tabla 3.2.1.5. Formulación de las emulsiones estudiadas.

	E30/3/0	E30/2,5/0,5	E30/2/1	E30/1,5/1,5	E30/0,5/2.5	E30/0/3**
α-pineno	30 %	30 %	30 %	30 %	30 %	30 %
Atlas G-5000™	3,0 %	2,5 %	2 %	1,5 %	0,5 %	0 %
Atlox 4913™	0 %	0,5 %	1 %	1,5 %	2,5 %	3 %
Gellan en disol.	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %
Antiespumante	0,05 %	0,05 %	0,05 %	0,05 %	0,05 %	0,05 %

**E30/0/3: La pre-emulsión se formó pero el paso por el homogenizador rompe la emulsión. Ello justifica que sea necesario el control de la energía mecánica aplicada puesto que, por sí solo el copolímero anfifílico empleado, Atlox 4913, es capaz de favorecer la formación de la emulsión pero un sobre-procesamiento rompe las gotas de ésta.

1. Determinación de la distribución de tamaños de gota

En la figura 3.2.1.5, se presentan las distribuciones de tamaños de gota para las emulsiones estudiadas. En ella se puede observar una distribución bimodal, con dos máximos, uno primario y otro secundario.

A partir de esta figura, de los valores medios de los distintos diámetros (tabla 3.2.1.6) y de los estudios de reproducibilidad (ver Anexo) se concluye que las emulsiones E30/3/0, E30/2,5/0,5 y E30/2/1 tienen distribuciones de tamaños de gota que no son significativamente diferentes (análisis de la varianza, para un P= 0,95). Sin embargo, a partir de la emulsión E30/1,5/1,5 los tamaños de gota si experimentan un descenso estadísticamente significativo al disminuir la concentración de Atlas G-5000 y aumentar la de Atlox 4913 (Tabla 3.2.1.6).

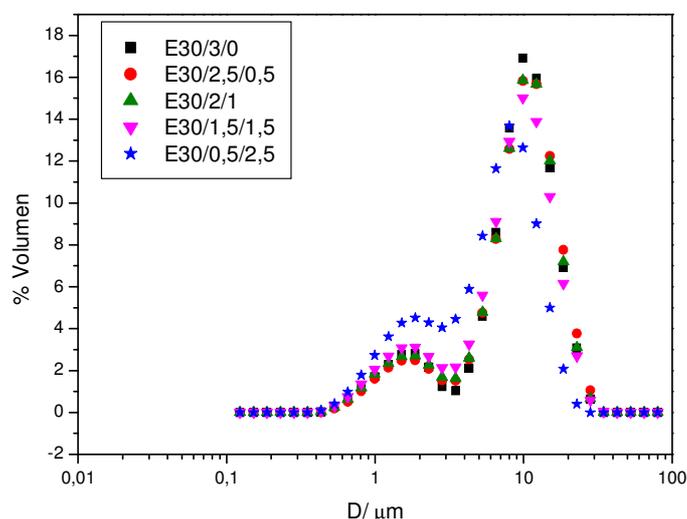


Fig. 3.2.1.5. Influencia de la combinación de copolímeros anfífilicos sobre la Distribución de Tamaños de Gota de las emulsiones estudiadas, a 20°C. Emulsiones con 30% en α -pineno, (3 a 0,5)% de Atlas G-5000 y (0 a 2,5) % Atlox 4913.

Tabla 3.2.1.6. Valores medios de los diámetros medios de Sauter, de los diámetros medios Volumétricos y Span, para las diferentes emulsiones estudiadas, a 20°C.

FORMULACIÓN	DTG		
	D[3,2]	D[4,3]	Span
E30/3/0	4,48	8,83	1,59
E30/2,5/0,5	4,69	9,11	1,62
E30/2/1	4,38	8,78	1,60
E30/1,5/1,5	3,97	8,20	1,68
E30/0,5/2,5	3,10	6,08	1,76
E30/0/3	-	-	-

En la Tabla 3.2.1.6 se aprecia también como el “span” aumenta significativamente al disminuir la relación másica Atlas G-5000/Atlox 4913, lo que implica un aumento de la polidispersión de tamaños (distribuciones más anchas).

Se puede concluir que:

a) Un aumento del contenido del copolímero Atlox 4913 en la emulsión ensancha la distribución de tamaños de gota (DTG), sobre todo a bajos diámetros, pero presenta mejores diámetros medios.

b) Para que la emulsión se forme y soporte cierta cantidad de energía mecánica, se necesita una concentración mínima (en torno a 0,5%) del copolímero Atlas G-5000. Ese hecho se explicaría teniendo en cuenta que, al ser este copolímero de carácter hidrófilo se dirige al medio continuo estructurando agua y, consecuentemente, estabilizando la emulsión mediante interacciones estéricas entre gotas de α -pineno.

2. Determinación de la zona viscoelástica lineal.

La influencia de la combinación de los tensioactivos Atlas G-5000 y Atlox 4913 sobre la extensión del intervalo viscoelástico lineal se muestra en la figura 3.2.1.6. a) a 0,1 Hz b) a 1Hz y c) a 3 Hz.

A partir de estas representaciones es posible obtener los valores de los esfuerzos críticos y de las deformaciones críticas para salida de la zona viscoelástica lineal. Dichos valores se presentan en la tabla 3.2.1.7. Un análisis de la misma pone de manifiesto una dependencia de la extensión de la zona viscoelástica lineal con la frecuencia, encontrándose valores más elevados para las frecuencias más altas y, por tanto, al ser los valores de dichos parámetros críticos más restrictivos para la frecuencia más baja estudiada serán estos los que delimitarán el intervalo viscoelástico lineal. Respecto a influencia de la concentración relativa de tensioactivos, señalar que no se encuentra tendencia alguna ni sobre los valores de los parámetros críticos ni sobre los valores de los módulos viscoelásticos, G' y G'' .

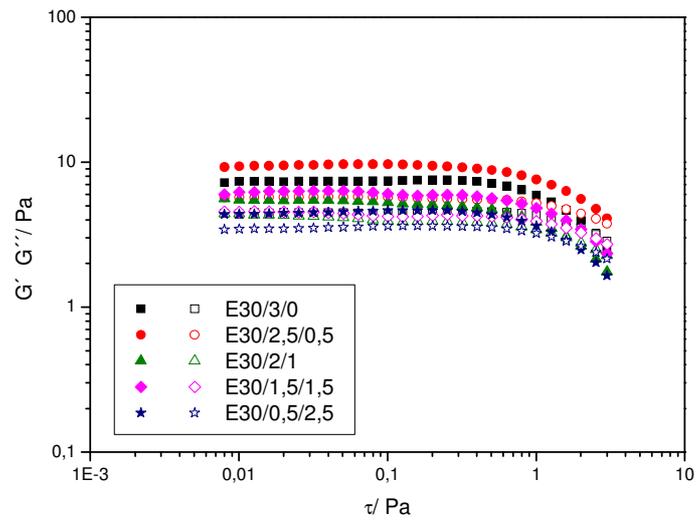


Fig. 3.2.1.6. a. Influencia de la combinación de copolímeros anfífilicos sobre los Barridos de esfuerzos a 0,1Hz, a 20° C.

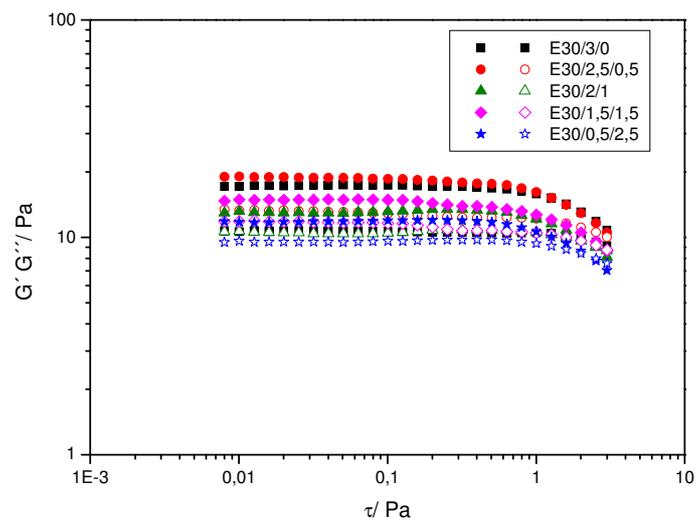


Fig. 3.2.1.6. b. Influencia de la combinación de copolímeros anfífilicos sobre los Barridos de esfuerzos a 1Hz, a 20° C.

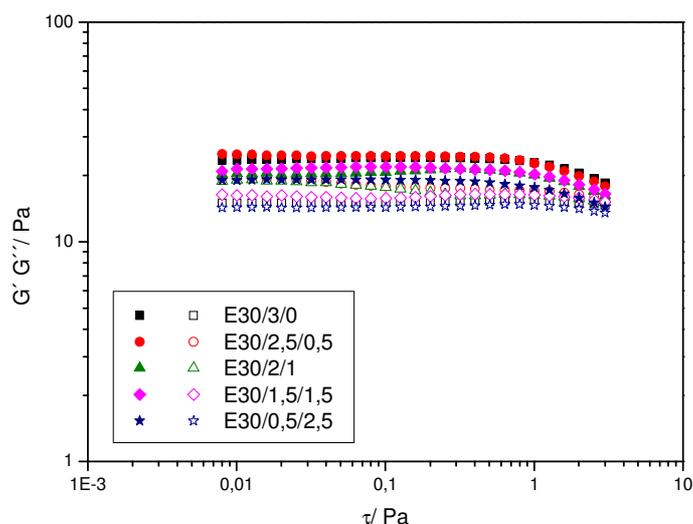


Fig. 3.2.1.6. c. Influencia de la combinación de copolímeros anfífilicos sobre los barridos de esfuerzos a 3Hz, a 20°C.

Tabla 3.2.1.7. Determinación de la zona viscoelástica lineal, a 20°C, para las diferentes emulsiones estudiadas, a tres frecuencias diferentes.

FORMULACIÓN	τ_c / Pa			γ		
	0,1Hz	1Hz	3Hz	0,1Hz	1Hz	3Hz
E30/3/0*	0,40	0,80	0,80	0,046	0,038	0,044
E30/2,5/0,5	0,25	0,20	0,45	0,029	0,010	0,034
E30/2/1	0,13	0,50	0,64	0,015	0,044	0,032
E30/1,5/1,5	0,39	0,64	0,63	0,056	0,043	0,041
E30/0,5/2,5	0,40	0,50	0,64	0,053	0,039	0,033
E30/0/3	-	-	-	-	-	-

3. Espectros mecánicos.

En los espectros mecánicos (Fig. 3.2.1.7) de las distintas emulsiones se observa un comportamiento viscoelástico, donde G' es siempre superior a G'' . Además dichos módulos viscoelásticos presentan una fuerte dependencia con la frecuencia, aunque se amortigua a baja frecuencia de forma progresiva al aumentar la concentración de Atlas G-5000. Esta figura también muestra como a medida que disminuye la concentración de Atlas G- 5000 y aumenta la de Atlox 4913, los valores de los módulos viscoelásticos tienden a disminuir. No obstante, dicho efecto se amortigua a las frecuencias más altas. Si se tienen en cuenta los estudios de reproducibilidad, se puede decir que entre las emulsiones E 30/3/0 y E 30/1,5/1,5, no existen diferencias significativas a altas frecuencias. Por el contrario, se puede decir que las diferencias entre las emulsiones E 30/1,5/1,5 y E 30/0,5/2,5 sí son significativas.

La representación doblemente logarítmica de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia (Fig. 3.2.1.7.1) ilustra el mayor carácter elástico de la emulsión formulada con el copolímero más anfifílico (Atlas G-5000). Además muestra claramente que, por el contrario, la emulsión con menos concentración de Atlas G-5000 es la de mayor carácter viscoso.

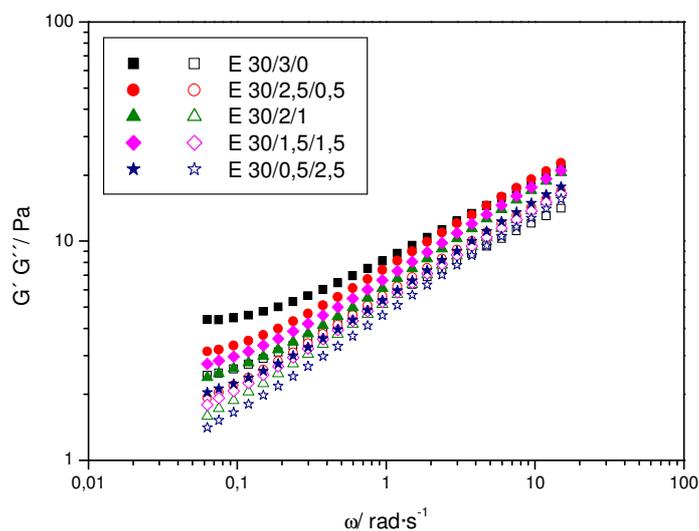


Fig. 3.2.1.7. Influencia de la combinación de copolímeros anfifílicos en los espectros mecánicos.

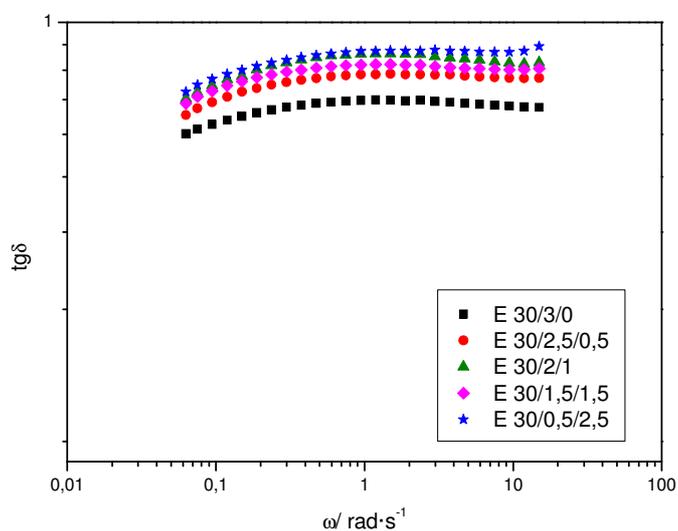


Fig. 3.2.1.7.1. Influencia de la combinación de copolímeros anfifílicos en las tangentes de pérdidas.

La figura 3.2.1.8 muestra como un aumento de la proporción de Atlas G-5000/Atlox 4913 por encima de la relación 2/1 conduce a un incremento significativo de los módulos viscoelásticos G' y G'' , a la frecuencia de comparación, $0,1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, teniendo en cuenta las desviaciones estándar de las medias.

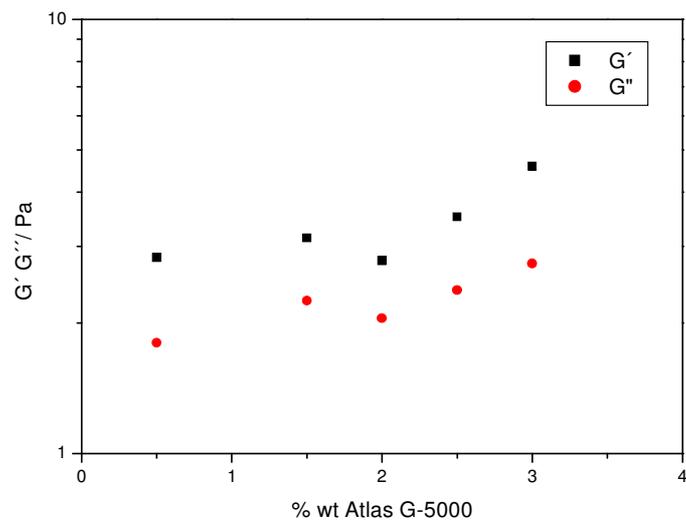


Fig. 3.2.1.8. Módulos viscoelásticos a $0,1\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ en función de la concentración relativa de Atlas G-5000.

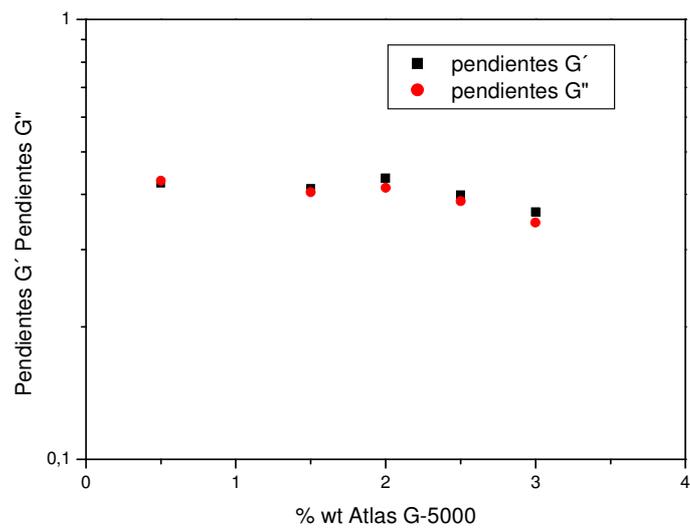


Fig. 3.2.1.9.a Pendientes características de G' y G'' a altas frecuencias en función de la concentración de Atlas G-5000.

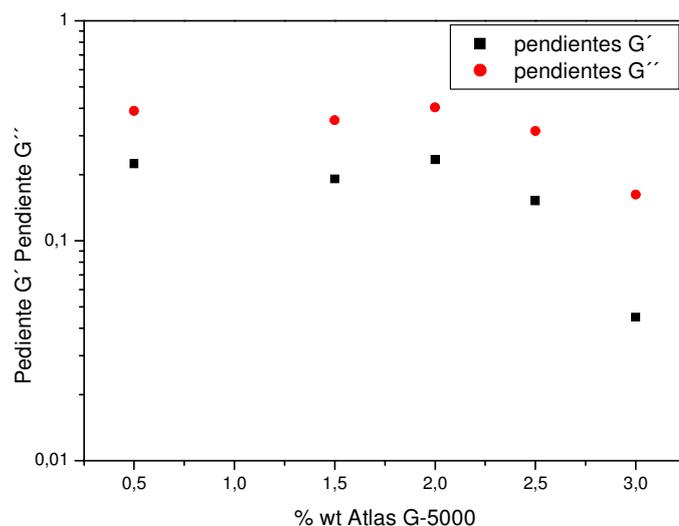


Fig. 3.2.1.9.b Pendientes características de G' y G'' a bajas frecuencias en función de la concentración de Atlas G-5000.

Las pendientes características de G' y G'' frente a la frecuencia a altos valores de ésta no varían sustancialmente hasta una concentración de Atlas G-5000 del 2% (lo que implica un 1% de Atlox 4913). Al aumentar la relación Atlas G-5000/Atlox 4913 se produce un ligero descenso de pendiente (Fig. 3.2.1.9.a). Este comportamiento se encuentra también a bajas frecuencias, pero el descenso de las pendientes es mucho más acusado. Esto refleja una cierta similitud estructural de las emulsiones y que no se observarían diferencias importantes en los espectros de relajación a tiempos cortos e intermedios. Por el contrario, estos resultados predicen claras diferencias a tiempos de relajación largos. Esto se ha comprobado calculando a partir de los espectros mecánicos, los espectros de relajación, por el método aproximado de Tschoegl (Ferry, 1980).

Una mayor concentración de Atlas G-5000 favorece el desarrollo de una zona de relajación “plateau” más pronunciada, como se puede ver en los espectros de relajación (Fig. 3.2.1.10) y como lo avala la menor dependencia de G' y G'' respecto a la frecuencia a los valores más bajos de ésta.

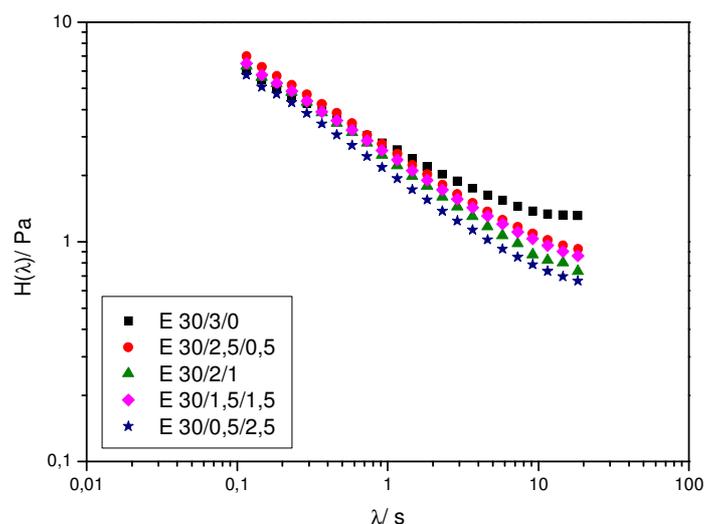


Fig. 3.2.1.10. Influencia de la combinación de copolímeros anfífilicos en los espectros de relajación.

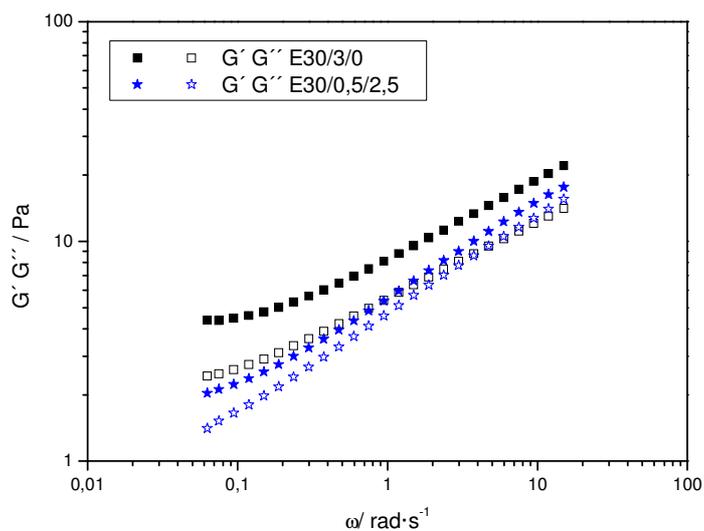


Fig. 3.2.1.11. Comparación de los espectros mecánicos de E 30/3/0 y E 30/0,5/2,5.

Para observar con mayor claridad lo que se ha expuesto líneas arriba se compararán los espectros mecánicos de las dos emulsiones con formulaciones extremas: la de mayor contenido en el copolímero Atlas G-5000 (E 30/3/0) y la de mayor contenido en Atlox 4913 (E 30/0,5/2,5) (Fig. 3.2.1.11). En estos espectros mecánicos se ve claramente cómo la adición del copolímero Atlox 4913 disminuye considerablemente los valores de G' y G'' debido al hecho, ya mencionado, de que el copolímero Atlas G-5000 estructura agua en el medio continuo, haciendo que los sistemas con mayor contenido en él sean más viscoelásticos. Así el sistema E 30/3/0 presenta una zona “plateau” más

desarrollada de acuerdo con su espectro de relajación (Fig. 3.2.1.10). Esa zona “plateau” va desapareciendo progresivamente con la adición de Atlox 4913 en sustitución de Atlas G-5000. Se puede, pues, concluir que los espectros mecánicos son capaces de detectar la presencia de Atlox 4913 conduciendo a un espectro de relajación con caída continua del módulo, al menos bajo las condiciones experimentales utilizadas.

Este fenómeno se ve claramente si se usa un factor de superposición, es decir, si se toma una de las emulsiones como referencia, en este caso E 30/2,5/0,5, y se calcula el factor tal que multiplicando por él se consigue que los valores de G' y G'' de todas las emulsiones se superpongan sobre los de referencia. Cuando esto se lleva a cabo se puede comprobar si las emulsiones tienen una estructura similar o, si por el contrario, existen diferencias estructurales.

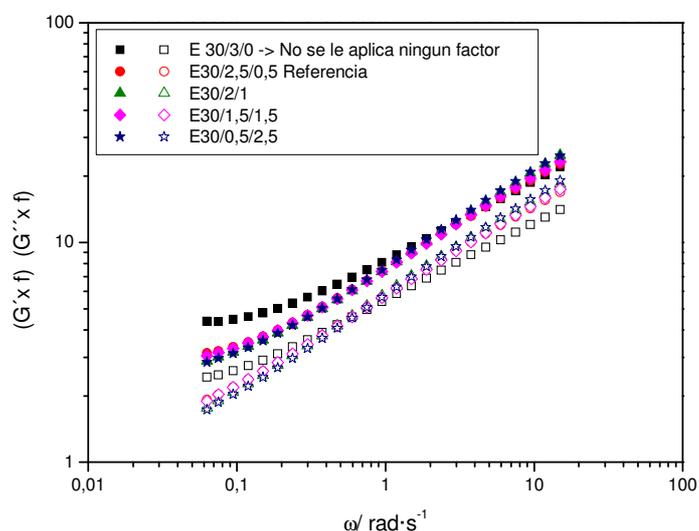


Fig. 3.2.1.12. Espectros mecánicos aplicando el factor de superposición.

En la Fig. 3.2.1.12. se presentan los espectros mecánicos con los factores de superposición. En ella, se observa que la forma de los espectros es muy parecida en las emulsiones que contienen Atlox 4913, lo cual indica que poseen una estructura muy similar entre ellas.

En la tabla 3.2.1.7 queda reflejada la tendencia que tienen los módulos viscoelásticos dinámicos a disminuir al bajar la concentración de Atlas G-5000, es decir, las emulsiones con menos concentración de dicho copolímero anfifílico, requieren un factor mayor, por lo que las diferencias de sus espectros mecánicos con los de la emulsión de referencia es mayor.

Tabla 3.2.1.7. Factores de superposición de los espectros mecánicos.

Emulsión	f1	f2
E30/2,5/0,5	1	1
E30/2/1	1,21	1,11
E30/1,5/1,5	1,11	1,05
E30/0,5/2,5	1,40	1,23

4. Curvas de flujo.

La Fig. 3.2.1.13 muestra la influencia de la combinación de copolímeros anfifílicos en las curvas de flujo. Hay que resaltar el carácter pseudoplástico de todas las formulaciones.

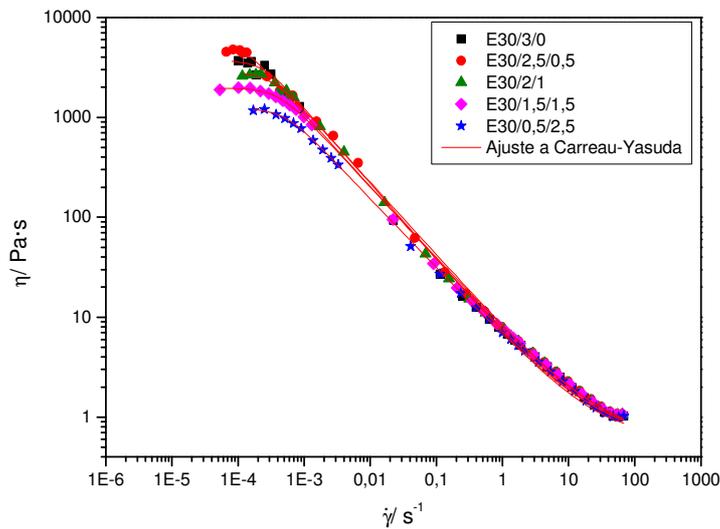


Fig. 3.2.1.13.- Influencia de la combinación de copolímeros anfifílicos en las curvas de flujo de las emulsiones estudiadas.

Las curvas de flujo se han ajustado a la ecuación de Carreau-Yasuda (Yasuda, 1981):

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^p\right)^s} \quad (1)$$

donde η es la viscosidad aparente; η_{∞} es la viscosidad límite newtoniana a altas velocidades de cizalla; η_0 la viscosidad límite newtoniana a bajas velocidades de cizalla, $\dot{\gamma}_c$, la velocidad de cizalla crítica para

salida de la zona plateau a bajas $\dot{\gamma}$ y los parámetros p y s están relacionados con la pendiente de caída de la viscosidad en la zona potencial, concretamente el resultado de la operación $(1-p*s)$ debe ser similar al índice de flujo, n.

La tabla 3.2.1.8 muestra los parámetros correspondientes del ajuste realizado a las curvas de flujo a la ecuación de Carreau- Yasuda. Un análisis de dichos parámetros revela que, a partir de la emulsión con 2,5% de Atlas G-5000, un descenso de la relación másica Atlas G-5000/Atlox 4913 conduce a una disminución de la viscosidad límite newtoniana, η_0 , y un aumento de la velocidad de cizalla crítica, $\dot{\gamma}_c$. Este resultado avala lo anteriormente visto en los espectros mecánicos, donde se observaba una tendencia a disminuir la consistencia a medida que aumentaba la presencia de Atlox 4913. El comportamiento de la emulsión E30/3/0 no sigue la tendencia anterior. Respecto a la pendiente característica de la zona en que se cumple la ley de la potencia, comentar que ésta tiende a disminuir al aumentar la relación Atlox 4913/Atlas G-5000. Es decir, el índice de flujo se incrementa al hacerlo la proporción de Atlox 4913.

Tabla 3.2.1.8. Influencia de la combinación de copolímero anfifílico en las curvas de flujo. Unidades de viscosidad: Pa·s

	η_{∞}	η_0	$E\eta_0$	$\dot{\gamma}_c$	$E\dot{\gamma}_c$	P	Ep	s	Es	P*s	n	R ²
E30/3/0	0,6	3660	285	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	3,52	1,37	0,21	0,02	0,74	0,26	0,986
E30/2.5/0.5	0,6	4786	119	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	4,58	1,59	0,16	0,06	0,73	0,27	0,997
E30/2/1	0,5	4506	802	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	1,20	-	0,59	0,08	0,71	0,29	0,993
E30/1.5/1.5	0,6	1963	18,0	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	2,28	0,25	0,31	0,05	0,71	0,29	0,999
E30/0.5/2.5	0,6	1218	18,6	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	2,39	0,32	0,29	0,05	0,68	0,32	0,999

5. Otras técnicas.

5.1. Micrografías de Rheoscope.

Las siguientes microfotografías con luz polarizada corresponden a la emulsión que no contiene nada de Atlox 4913, E30/3/0 (a), y a una de las que lo contienen, E30/2/1 (b). En ellas se puede ver como la emulsión que contiene dicho copolímero anfifílico tiene una interfase agua- α -pineno mucho más clara y birrefringente, lo cual podría indicar la formación de bicapas de Atlox 4913 en la interfase y que el Atlas G-5000 está en la fase continua estructurando agua, como ya se ha comentado anteriormente.

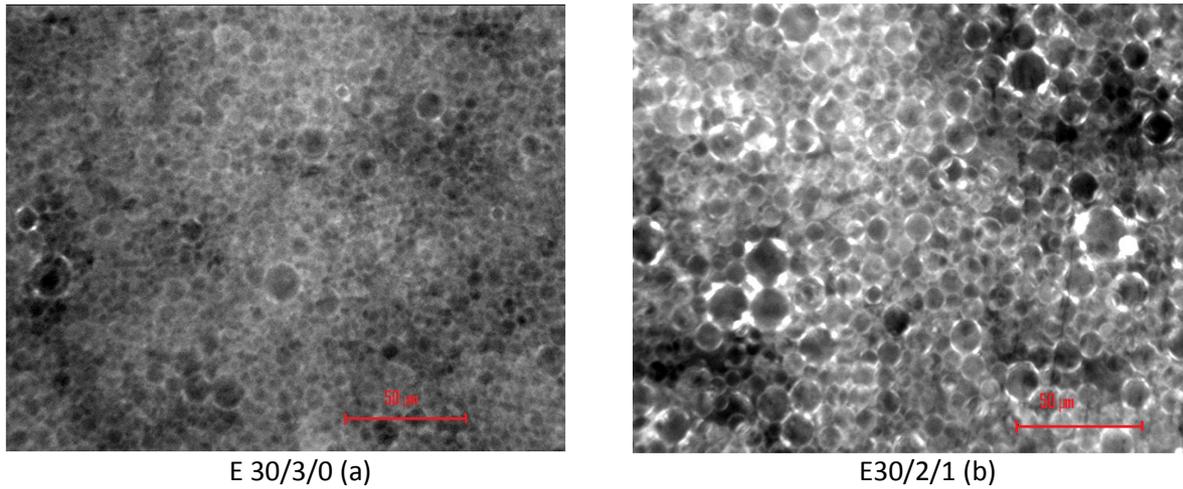


Figura 3.2.1.14. Micrografía de las emulsiones E30/3/0 (a) y E30/2/1(b) obtenidas mediante Rheoscope con luz polarizada.

5.2. Microscopía óptica.

Las mismas emulsiones estudiadas en el apartado anterior, fueron estudiadas mediante microscopía óptica con un microscopio Axio Scope A1 de la firma Carl Zeiss. Como se observa en la figura 3.2.1.15, las gotas de la emulsión que no contiene Atlox 4913 son ligeramente mayores que la que contiene un 1% de Atlox 4913. Esto queda avalado por los valores de los diámetros medios obtenidos en DTG.

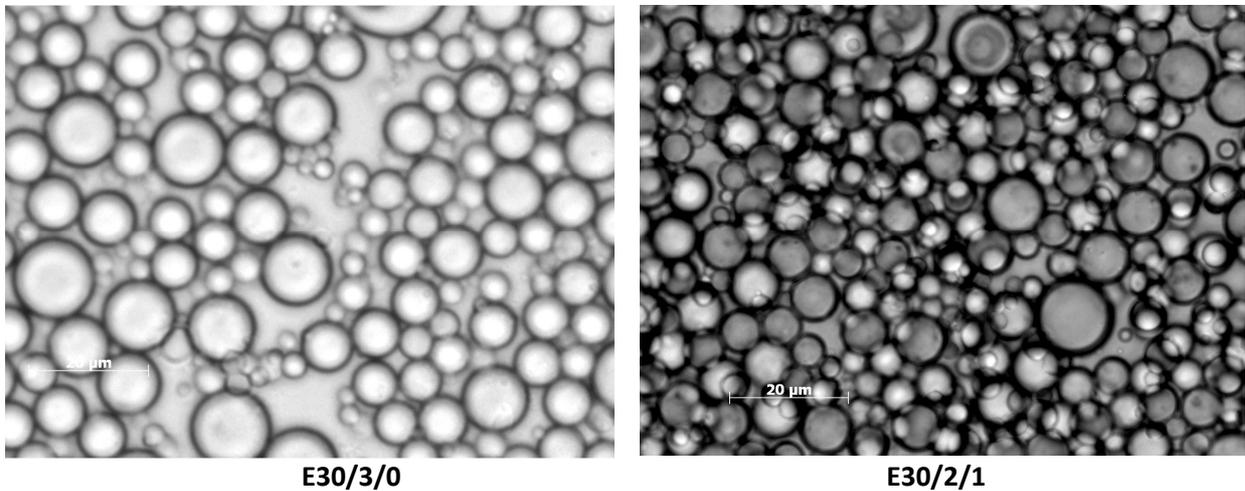


Figura 3.2.1.15. Micrografía de las emulsiones E30/3/0 (a) y E30/2/1(b) obtenidas con microscopía óptica (luz transmitida).

Los mismos resultados pueden expresarse en la Fig 3.2.1.16.b pero en modo referencia. Es decir, el primer barrido se resta de todos los demás permitiendo visualizar mejor las variaciones que se presenten. En esta forma de presentación de los resultados se puede identificar:

a) En la zona alta del vial se sigue observando variaciones en el menisco que no permiten una interpretación de los resultados.

b) En la zona central se observa claramente un descenso de BS, que se interpreta como un aumento del tamaño de partícula.

c) En modo referencia, en la parte inferior del vial se puede observar una ligera disminución del BS que indica la existencia de menos gotas en la muestra o lo que es lo mismo, una ligera clarificación, que apunta a un incipiente cremado.

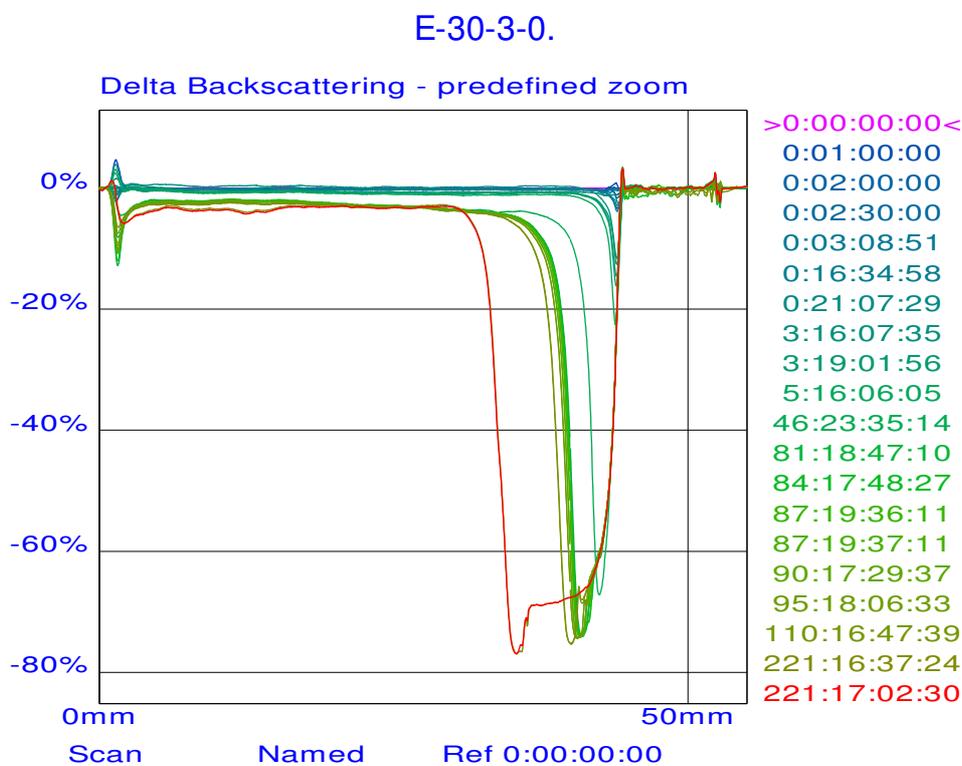


Figura 3.2.1.16. b. Backscattering en función del tiempo de envejecimiento en modo referencia de la emulsión E30/3/0.

En general, para el resto de emulsiones se encuentran resultados similares (Fig 3.2.1.16.c a Fig 3.2.1.16.j) destacando la existencia de un aumento del tamaño de gota con el tiempo de envejecimiento.

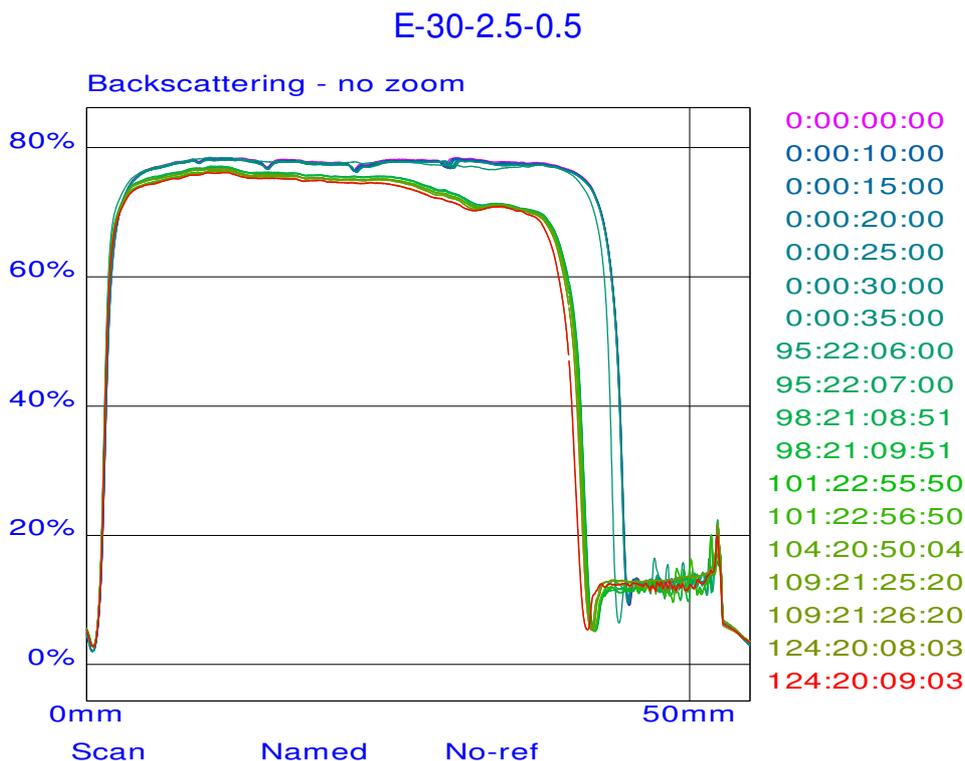


Figura 3.2.1.16. c. Backscattering en función del tiempo de envejecimiento en modo no referencia de la emulsión E30/2,5/0,5.

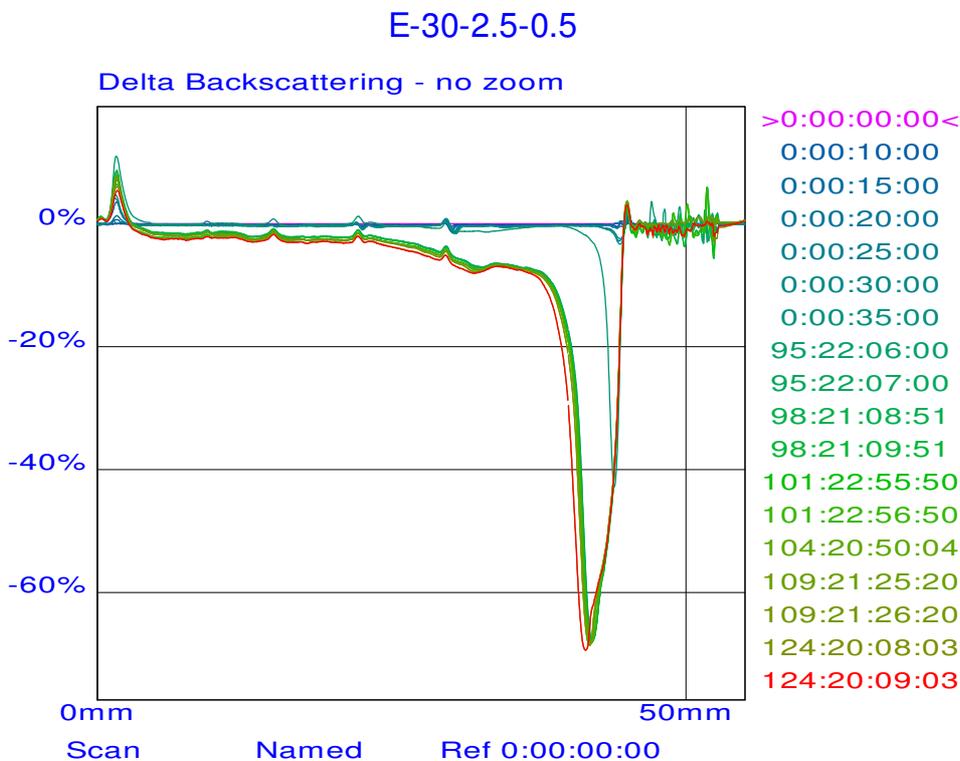


Figura 3.2.1.16. d. Backscattering en función del tiempo de envejecimiento en modo referencia de la emulsión E30/2,5/0,5.

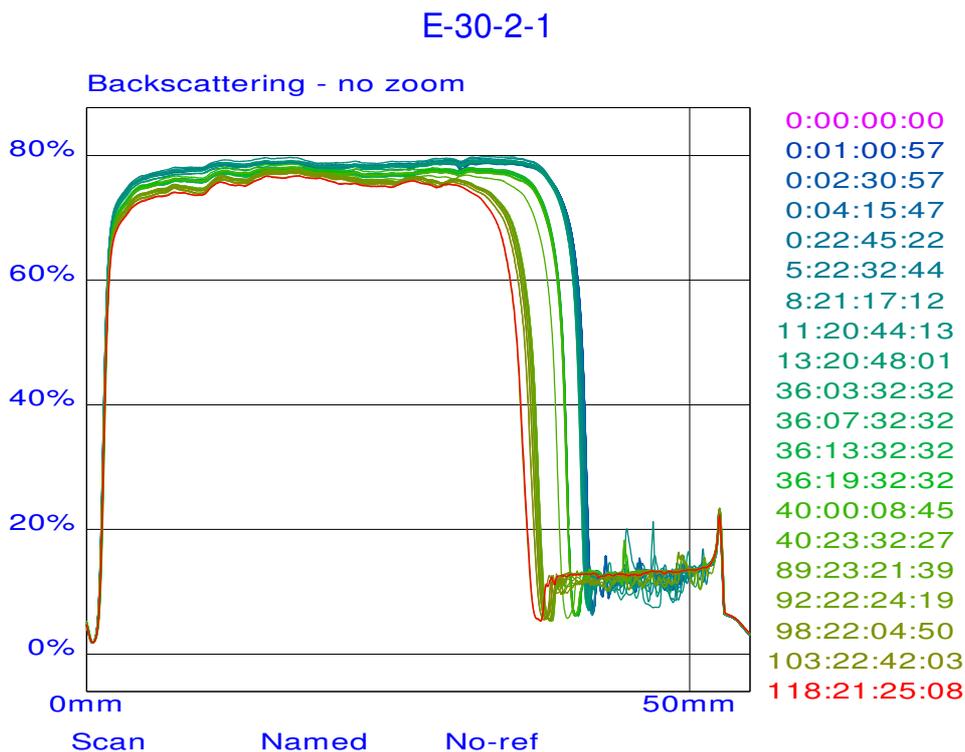


Figura 3.2.1.16. e. Backscattering en función del tiempo de envejecimiento en modo no referencia de la emulsión E30/2/1.

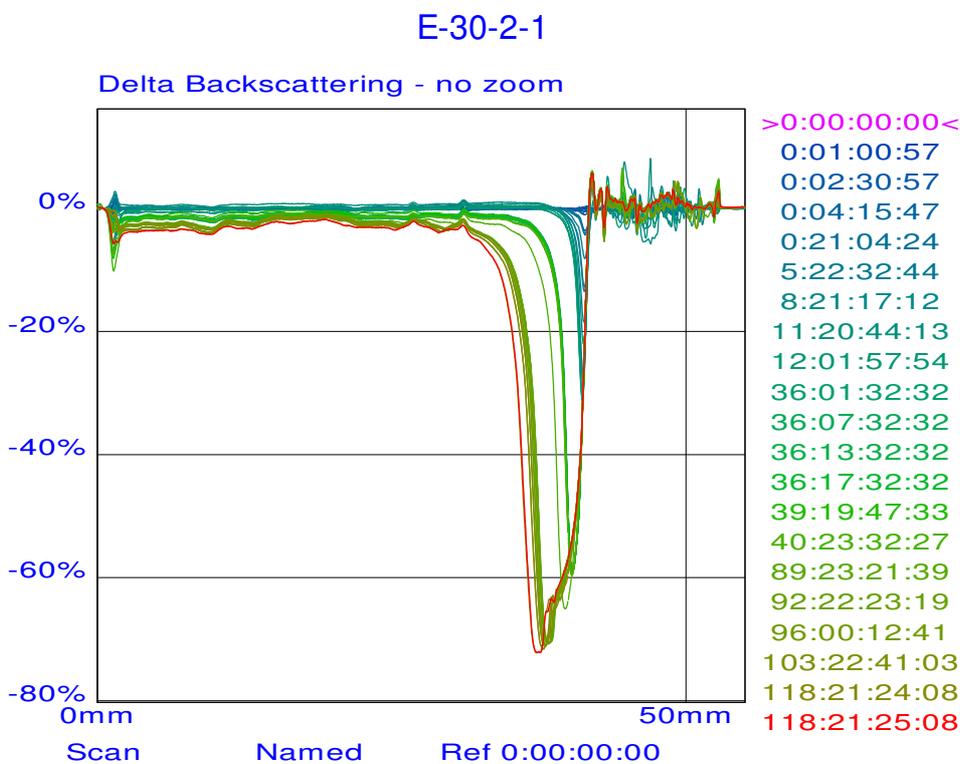


Figura 3.2.1.16. f. Backscattering en función del tiempo de envejecimiento en modo referencia de la emulsión E30/2/1.

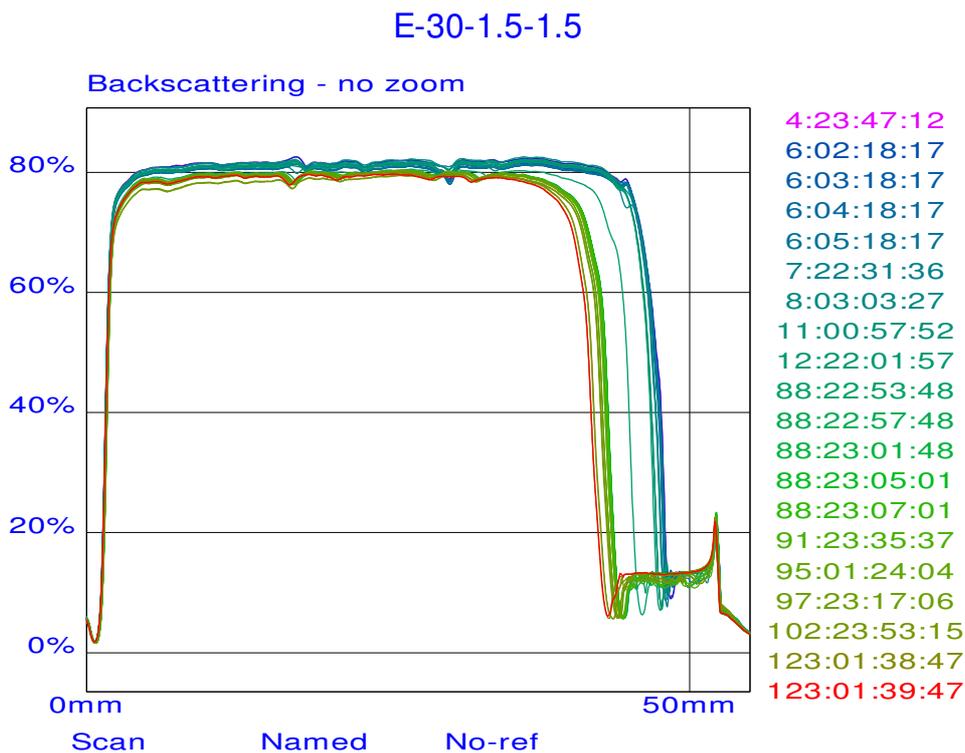


Figura 3.2.1.16.g. Backscattering en función del tiempo de envejecimiento en modo no referencia de la emulsión E30/1,5/1,5.

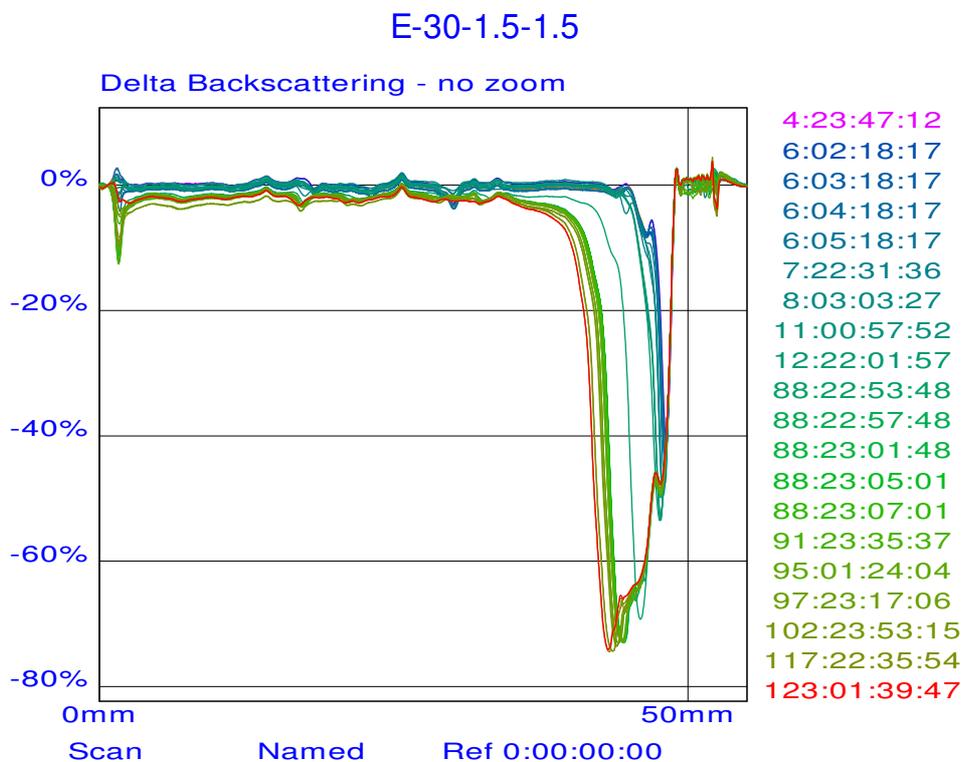


Figura 3.2.1.16.h. Backscattering en función del tiempo de envejecimiento en modo referencia de la emulsión E30/1,5/1,5.

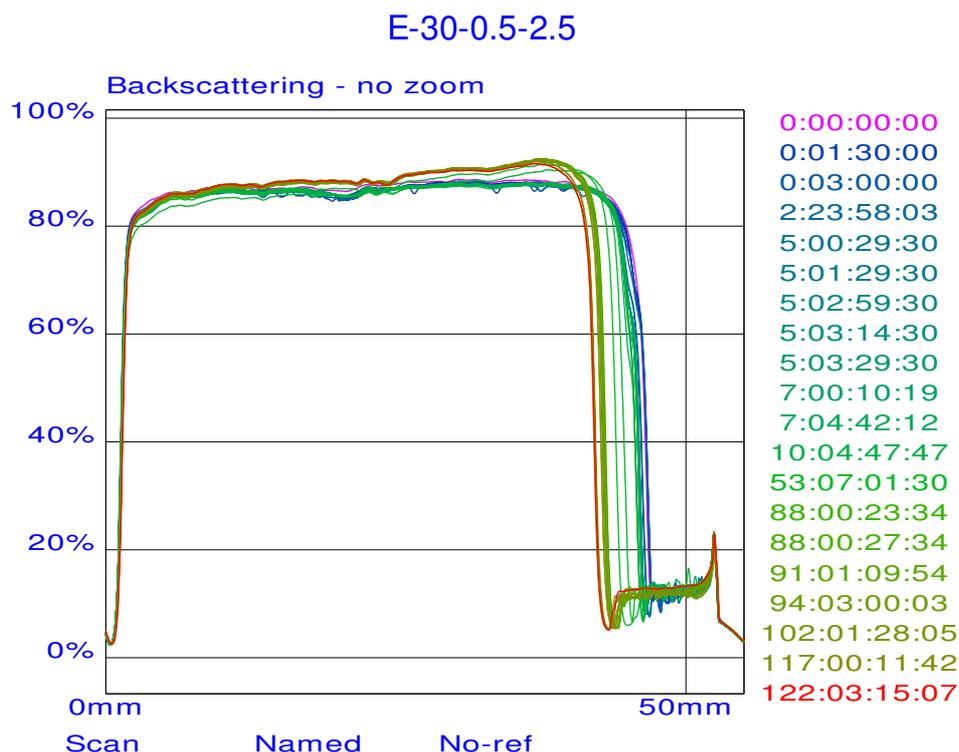


Figura 3.2.1.16.i. Backscattering en función del tiempo de envejecimiento en modo no referencia de la emulsión E30/0,5/2,5.

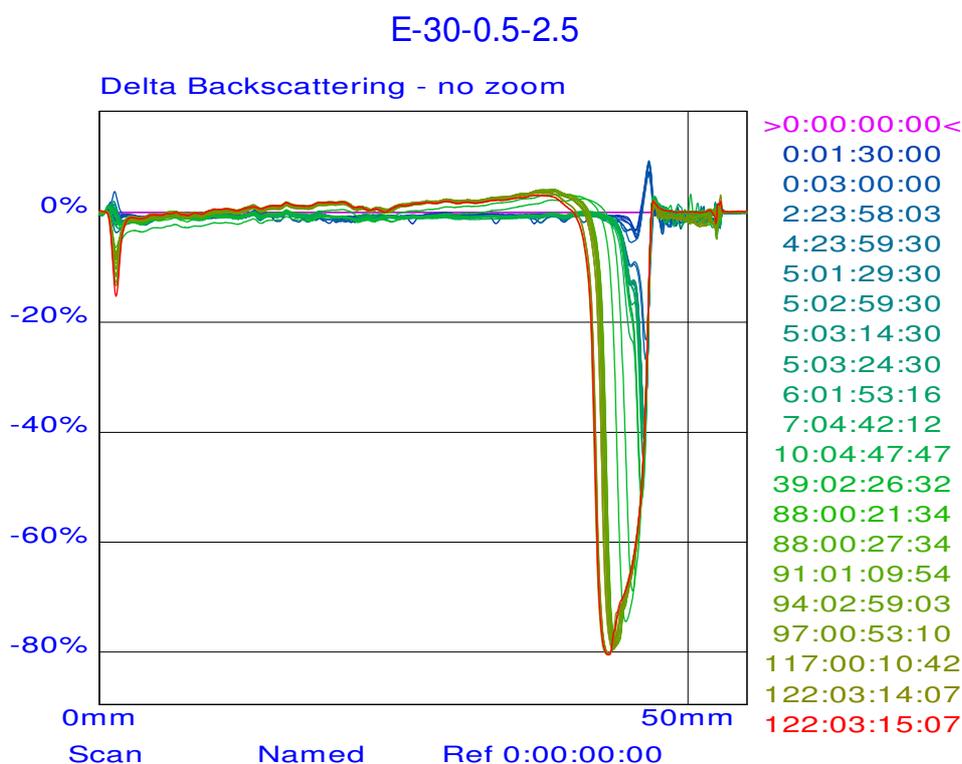


Figura 3.2.1.16.j. Backscattering en función del tiempo de envejecimiento en modo referencia de la emulsión E30/0,5/2,5.

Para conocer si la cinética de desestabilización por floculación y/o coalescencia depende de la formulación se representa el backscattering medido en la zona central frente al tiempo de

envejecimiento (Fig 3.2.1.17). En esta figura se representan los valores de % de backscattering de la zona central del vial (puntos discretos) y el ajuste a una ecuación exponencial ($BS=BS_0+ A \cdot e^{-(t/t_1)}$) de la curva % BS en función del tiempo para cada una de las emulsiones.

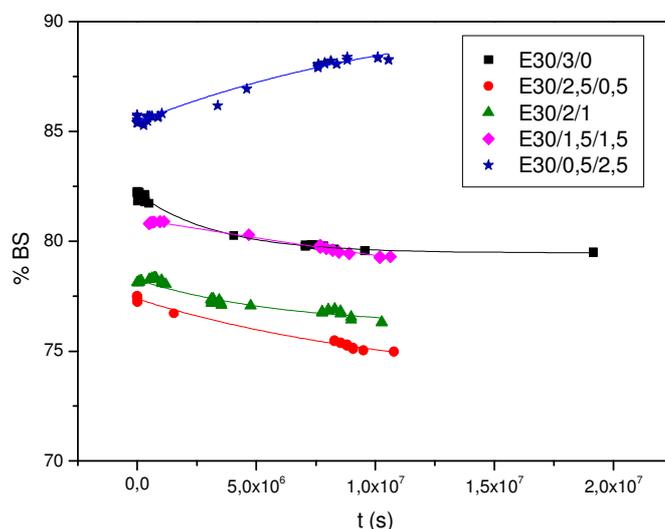


Figura 3.2.1.17. Backscattering en función del tiempo de envejecimiento en un intervalo de altura del dial comprendido entre 19,8 mm y 20 mm de las emulsiones con las formulaciones estudiadas. $T = 20^{\circ}C$.

En la figura 3.2.1.17, se observa que en todas las emulsiones menos E30/0,5/2,5, el % BS a una altura del vial de aproximadamente 19,8mm tiende a disminuir con el tiempo. Probablemente esto se deba a que las gotas migran hacia la parte superior del vial provocado por una diferencia de densidad entre la fase orgánica y la fase acuosa (el medio continuo de la emulsión). Esta migración estaría acompañada de un proceso de desestabilización por coalescencia, donde las gotas de disolvente se rompen y se unen a otras formando un menor número de gotas pero de mayor tamaño, de ahí el descenso en el % de BS. Esta coalescencia conducirá, finalmente, a una separación de fases (Fotografía 1). Este resultado queda avalado por las figuras 3.2.1.16.a, b, c, d, e, f, g y h, que muestran un descenso del BS en la parte inferior y central del vial. La emulsión E30/0,5/2,5, en cambio, muestra un aumento del %BS, en la zona central del vial, en función del tiempo, que puede deberse a una concentración progresiva de gotas del disolvente en esa zona (cremado). La migración de gotas desde la parte inferior del recipiente que contiene a la muestra hacia la parte superior estaría facilitada por la menor concentración de Atlas G-5000, copolímero capaz de estructurar agua alrededor de las gotas de fase orgánica (el responsable de aumentar la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla y los módulos viscoelásticos). El proceso de cremado implica un fenómeno asociado de floculación (Figuras 3.2.1.16i y 3.2.1.16j). Dicho proceso de floculación/cremado puede conducir a un posterior

fenómeno de coalescencia si el entramado estructural de gotas se compacta por encima del nivel crítico que las interfases protegidas por fundamentalmente Atlox 4913 pueden aguantar sin romperse.



Fotografía 1. Separación de fases de la emulsión E30/3/0.

Los parámetros de ajuste para cada una de las formulaciones se muestran en la siguiente tabla (Tabla 3.2.1.8).

Tabla 3.2.1.8. Parámetros de ajuste a una ecuación exponencial de BS en función del tiempo de las emulsiones estudiadas.

	BS_0	E_{BS0}	A	E_A	t_1 (s)	E_{t1}	R^2
E30/3/0	79,50	0,03	2,72	0,04	$3,35 \cdot 10^6$	-	0,993
E30/2,5/0,5	73,40	0,06	4,00	0,08	$1,20 \cdot 10^7$	-	0,991
E30/2/1	76,14	0,03	2,11	0,08	$5,92 \cdot 10^6$	-	0,956
E30/1,5/1,5	67,68	0,25	13,3	0,26	$7,53 \cdot 10^7$	-	0,988
E30/0,5/2,5	90,88	0,01	-5,46	0,09	$1,25 \cdot 10^7$	-	0,986

El backscattering inicial, BS_0 , no muestra ninguna tendencia con la formulación de las emulsiones. No obstante es de destacar el elevado valor de BS_0 presentado por la emulsión E30/0,5/2,5. En cuanto al parámetro A (máximo incremento de BS que prevé el modelo de ajuste), hay que destacar que para la emulsión E30/0,5/2,5 se produce un cambio de signo, siendo el valor de A negativo, debido a que existe un crecimiento exponencial del valor de BS con el tiempo, a diferencia de lo que le ocurre a los demás sistemas estudiados, que muestran un descenso exponencial. Un parámetro relevante en este estudio cinético es el tiempo t_1 , que representa un tiempo de relajación característico del proceso cinético. Corresponde al tiempo necesario para que el incremento de backscattering alcance el 37% del incremento máximo, que se alcanzaría a tiempo "infinito" (a tiempo muy prolongado en la práctica). Como se puede observar en la tabla 3.2.1.6, dicho tiempo característico no es sensible a la relación Atlas G-5000/Atlox 4913. La inversa de ese tiempo, permite calcular un coeficiente cinético de primer orden, que no mostraría una tendencia consolidada con la relación Atlas G-5000/Atlox 4913.

3.2.1.3. Conclusiones.

- *Estudio de reproducibilidad de lote.*

1.- Los lotes son reproducibles. La variabilidad interna proporciona la precisión de cada técnica siendo diferente para cada una de ellas. A título de ejemplo señalar que en los espectros mecánicos el coeficiente de variación más desfavorable resultó ser del 6%.

- *Influencia de la combinación de copolímeros anfifílicos.*

1.- Para que la emulsión se forme y soporte cierta cantidad de energía mecánica, se necesita una cantidad mínima del copolímero Atlas G-5000. Este hecho se explicaría teniendo en cuenta que, al ser este copolímero de carácter hidrófilo se dirige al medio continuo estructurando agua y, consecuentemente, estabilizando la emulsión mediante interacciones estéricas entre gotas de α -pineno.

2.- Las emulsiones presentan una distribución de tamaños de gota bimodal.

3.- Las emulsiones con mayor contenido en el copolímero Atlas G-5000 presentan mayores diámetros medios, pero una distribución de tamaños de gota (DTG) más estrecha. Por el contrario, las emulsiones con mayor porcentaje en peso de Atlox 4913 muestran diámetros pequeños y distribuciones más anchas.

4.- La extensión del intervalo viscoelástico lineal depende de la frecuencia siendo los valores de los parámetros críticos (esfuerzo y deformación críticos) más restrictivos para la frecuencia más baja estudiada (0,1 Hz).

5.- Las emulsiones estudiadas presentan un comportamiento viscoelástico con valores de G' por encima de los de G'' . Ambos módulos aumentan con la relación Atlas G-5000/Atlox 4913. Las pendientes características de la dependencia respecto a la frecuencia de los módulos de almacenamiento y de pérdidas son sensibles a la relación Atlas G-5000/Atlox 4913, sobre todo a bajas frecuencias (tiempos de relajación más largos). Los resultados a baja frecuencia muestran claramente que una mayor relación másica de Atlas G-5000/Atlox4913 favorece el desarrollo de una zona plateau más amplia.

La presencia de Atlox 4913 puede detectarse en los espectros mecánicos por la desaparición progresiva de la zona plateau, que en los espectros de relajación conduce a una caída continua del módulo.

6.- Las emulsiones estudiadas presentan un fuerte carácter pseudoplástico que se ajusta perfectamente al modelo de Carreau-Yasuda. En las emulsiones formuladas con los dos copolímeros, un aumento de la relación Atlas G-5000/Atlox 4913, da lugar a mayores viscosidades límites

newtonianas a baja velocidad de cizalla, menores velocidades de cizalla críticas para inicio de respuesta pseudoplástica y menores índices de flujo.

7.- Los espectros mecánicos y las curvas de flujo son bastante sensibles a la relación de copolímeros Atlas G-5000/Atlox 4913. Estos resultados destacan el papel que desempeña el copolímero hidrofílico Atlas G-5000 que promueve interacciones estéricas entre gotas de α -pineno por medio de un mecanismo basado en la competición para formar puentes de hidrógeno con el agua en el medio continuo.

8.- Las microfotografías obtenidas mediante microscopía óptica parecen avalar la presencia del copolímero Atlox 4913 en la interfase de las gotas y son coherentes con los resultados obtenidos en DTG.

9.- La técnica de "multiple Light scattering" permite detectar fenómenos de desestabilización dominados por mecanismos de floculación y cremado, con coalescencia retardada (caso de la emulsión formulada con mayor concentración de Atlox 4913 y menor de Atlas G-5000) frente a mecanismos dominados por coalescencia (muestras con baja concentración de Atlox 4913). El uso de una ecuación cinética de ajuste para la variación del porcentaje de retrodispersión, permite detectar claramente el predominio del proceso de floculación frente a coalescencia.

3.2.2. Efecto de adición de goma xantana sobre la reología y estabilidad de las emulsiones con Atlas G-5000, Atlox 4913 y goma gellan.

Son numerosas las formulaciones convencionales de productos agroquímicos (gránulos, disoluciones concentradas, concentrados emulsionables, etc). Sin embargo las restricciones legales introducidas por los gobiernos han hecho modificar las tendencias generales en el desarrollo de las formulaciones encaminándolas, entre otras cosas, al uso de disolventes más seguros o a su eliminación con el uso de emulsiones acuosas (Reekmans, 1998). En este sentido, las suspoemulsiones, las emulsiones O/W o emulsiones concentradas, las microemulsiones y la microencapsulación han sido formulaciones que se han desarrollado para cumplir con este objetivo.

Las emulsiones aceite en agua, al estar basadas en agua, ofrecen ventajas muy importantes respecto a los tradicionales concentrados emulsionables en términos de su coste y seguridad en el manejo, transporte y uso.

Una emulsión concentrada aceite en agua (O/W) consiste en una dispersión de gotas de aceite en un medio continuo acuoso. En la fase oleosa se debe solubilizar la materia activa de un agroquímico hidrófobo en estado líquido. Dicha materia activa, al igual que el disolvente usado como vehículo, debe cumplir el requisito de tener una baja solubilidad en agua para evitar su migración al medio continuo, que fomentaría la desestabilización de la emulsión por maduración de Ostwald (Tadros, 2005).

Las emulsiones O/W son termodinámicamente inestables pero se puede lograr formar una emulsión cinéticamente estable durante un período de tiempo razonable mediante la adición de emulsionantes y/o agentes estabilizantes antes del proceso de homogeneización.

Los emulsionantes son moléculas que se adsorben en la superficie de las gotas recién formadas durante la homogeneización, formando una capa protectora que evita que las gotas se acerquen lo suficiente como para agregarse (estabilización estérica). Los tensioactivos no iónicos o poliméricos son los más eficientes para este propósito. Dentro de los tensioactivos poliméricos las estructuras moleculares preferidas son los copolímeros block del tipo A-B o A-B-A o los copolímeros de injerto, que contienen grupos hidrófobos (que se anclan a las gotas de fase dispersa, O) e hidrófilos, cadenas solvables que se extienden hacia el medio continuo y que ejercen una función estabilizadora a través de un mecanismo basados en interacciones estéricas.

Como ya se ha mencionado otro de los ingredientes de las emulsiones suelen ser los estabilizantes, los cuales se utilizan para aumentar la viscosidad de la fase continua y mejorar así, la estabilidad física de la emulsión a largo plazo, retardando el movimiento de las gotas. En la

formulación de agroquímicos se usan polisacáridos tales como la goma xantana (Reekmans, 1998).

La goma xantana es un heteropolisacárido extracelular, aniónico, de alto peso molecular producido por la fermentación aeróbica de la *Xanthomonas campestris* (Glicksman, 1969; 1973; Graham, 1977; Aspinall, 1983). Su estructura primaria está formada por unidades pentasacáridicas de repetición (Jansson et al., 1975). La goma xantana no es un polisacárido gelificante pudiendo existir en disolución con una conformación de la cadena rígida, ordenada, lo cual le permite formar disoluciones altamente viscosas a bajas concentraciones. Estas disoluciones acuosas son extremadamente pseudoplásticas y se pueden preparar de manera que presenten altos valores de esfuerzo para inicio al flujo, por lo que son casi ideales para estabilizar dispersiones acuosas, suspensiones y emulsiones. (Kirk-Othmer, 2011). Su gran estabilidad frente al pH y la temperatura también hacen que tenga una gran aceptación en la industria alimentaria.

A veces puede resultar interesante, por los efectos sinérgicos positivos que se pueden producir, el empleo de mezclas de polisacáridos como estabilizantes. La goma xantana muestra grandes interacciones sinérgicas que han sido objeto de numerosas investigaciones (Lundin & Hermansson, 1995; Mannion et al., 1992; Tako et al., 1984; Paradossi, 2002) pero un polisacárido poco empleado en este tipo de formulaciones y con un gran potencial práctico es la goma gelana o gellan.

La goma gellan es un polisacárido aniónico que se obtiene por fermentación microbiana. Su estructura molecular consiste en una macromolécula lineal basada en unidades de glucosa, ramnosa y ácido glucurónico (Chandrasekaran and Radha, 1995). La forma nativa o de alto acilo contiene dos grupos de sustituyentes de tipo acilo (acetato y glicerato) en la molécula de glucosa. Mediante tratamiento alcalino se logra desacetilar la macromolécula (retirar los grupos acetato y glicerato) para producir la goma gellan de bajo acilo.

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar cómo influye la naturaleza del polisacárido (gellan, xantana o mezclas de ambas) en la estabilización de una emulsión formulada, como vehículo modelo para agroquímicos, usando α -pineno como disolvente orgánico y con una mezcla de copolímeros anfifílicos con propiedades emulsionantes.

3.2.2.1. Materiales y métodos.

A. Materiales.

Se ha usado goma gellan comercial de bajo acilo, del tipo Kelcogel F, suministrada por la empresa CP Kelco (San Diego, USA) y goma xantana de Sigma Aldrich. La concentración final de cada disolución de goma utilizada fue de 0,4% en peso.

Como conservante se añadió azida sódica a la formulación final en una concentración de 0,1% en peso.

El disolvente orgánico usado fue α -pineno Leavo 95 rectificado, suministrado por la empresa Destilaciones Bordas-Chinchurreta, S.A.

Como emulsionantes se usaron dos tipos de tensioactivos: Atlas G-5000TM, un copolímero de bloque AB hidrofílico, y Atlox 4913TM, un copolímero de injerto de metil metacrilato (methyl methacrylate) y grupos laterales hidrófilos de poletilenglicol. Ambos tensioactivos fabricados por Croda y suministrados por la empresa Comercial Química Massó. Las formulaciones estudiadas fueron las siguientes (Tabla 3.2.2.1):

Tabla 3.2.2.1. Formulación de las emulsiones estudiadas.

	E 30/2/1	EXG 30/2/1	EGGXG 30/2/1
α-pineno	30 wt %	30 wt %	30 wt %
Atlas G-5000TM	2 wt %	2 wt %	2 wt %
Atlox 4913TM	1 wt %	1 wt %	1 wt %
Goma usada	0,4 wt % gellan	0,4 wt % xantana	0,2 wt % xantana 0,2wt % gellan
Antiespumante	0,05 wt %	0,05 wt %	0,05 wt %

B. Métodos.

Preparación de las disoluciones de polisacáridos y de las emulsiones:

Las disoluciones de goma, con una concentración de 0,8% en peso, se prepararon en dos etapas: a) dispersando lentamente la goma en caliente (80° C) y b) hidratándola en caliente bajo agitación mecánica (Ika-Visc MR-D1 en combinación con un rotor tipo coulex).

Al finalizar este periodo se repusieron las pérdidas de agua, que habían ocurrido por evaporación durante las etapas de dispersión e hidratación.

Para preparar las emulsiones se siguió el siguiente protocolo:

1.- Se mezclaron los componentes de la fase acuosa (tensioactivos, antiespumante y agua) usando un Ultra-Turrax T50, con una unidad de dispersión G45F, hasta conseguir una fase homogénea.

2.- A continuación, se añadió lentamente el α -pineno, al mismo tiempo que el sistema era agitado empleando el homogeneizador anterior (Ultra-Turrax T50).

3.- La pre-emulsión resultante se pasó tres veces por un homogeneizador de alta presión del tipo EmulsiFlex-C5 Avestin.

4.- Finalmente, la emulsión procedente del homogeneizador, se mezcló con igual cantidad de una disolución de concentración total de goma del 0,8%. La emulsión E30/2/1 contenía una cantidad total de 0,4% de goma gellan; la emulsión EXG30/2/1 contenía 0,4% de goma xantana; la emulsión EGGXG30/2/1 contenía un 0,2% de goma xantana y 0,2% de goma gellan; en la emulsión EW30/2/1 la cantidad correspondiente al polisacárido se sustituye por agua) y se homogeneizó mediante Ultra-Turrax T50.

Es importante destacar que la emulsión formulada sin la adición de gomas (EW30/2/1) no era estable y carecía de propiedades viscoelásticas por lo que no se le pudo hacer un estudio reológico, únicamente un seguimiento del proceso de desestabilización mediante la técnica de múltiple Light scattering que se describe líneas abajo.

B.1. Distribución de tamaños de gota.

Se usó un analizador de difracción láser, Mastersizer X. Se ha empleado una lente de 45 mm para obtener tamaños de 0,1 a 80 μm y como medio dispersante se ha utilizado agua destilada. La obtención de datos se ha realizado mediante el programa MasterSizer X (versión 2.19). Con un índice de refracción de 1,464 y de absorción 1 utilizados. Las medidas se realizaron a los días de preparación.

B.2. Determinación de la zona viscoelástica lineal.

Se realizaron barridos de esfuerzos ($8 \cdot 10^{-3}$ a 3 Pa) a tres frecuencias diferentes: 0,1Hz, 1Hz y 3Hz. Se realizó con un reómetro de esfuerzo controlado AR2000 y un sensor placa-placa rugoso (con el objeto de evitar posibles fenómenos de deslizamiento) de 40mm. Previamente se le dejó un tiempo de equilibrado de 600s. Los ensayos se realizaron a $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$, usando un sistema Peltier.

B.3. Espectros mecánicos.

Se efectuó un barrido de frecuencias desde 3 a 0,01Hz, con 600s de tiempo de equilibrado, a un esfuerzo que se localiza dentro del intervalo viscoelástico lineal. Para ello se ha empleado el mismo reómetro y sensor que en el apartado anterior. Los ensayos se realizaron a $20 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, usando un sistema Peltier.

B.4. Curvas de flujo.

Las curvas de flujo se han determinado haciendo uso del reómetro de esfuerzo controlado, Haake Mars- Thermo Scientific (Alemania) junto con un sensor Vane FL40 ($R_i=20\text{mm}$, $R_a= 21,70\text{mm}$ y altura= 55mm), empleando un criterio de control de esfuerzo. Con el objeto de obtener la máxima información posible se obtuvo el comportamiento de flujo a partir de tres segmentos diferentes gracias al software del reómetro, Rheowin 3.0. Los ensayos se realizaron a $20 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, usando un termostato-circulador Phoenix C25P (Thermo Scientific).

Los estudios reológicos se realizaron a emulsiones con un tiempo de envejecimiento de 2 días.

B.5. Otras técnicas.

- Microscopía Óptica.

Se utilizó un microscopio óptico Axio Scope A1 de la firma Carl Zeiss. Las observaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Se ha usado un objetivo de 63X. Las fotomicrografías presentadas incluyen una barra horizontal, indicando su longitud real, lo que permite estimar las dimensiones de las gotas de las emulsiones. Las observaciones se realizaron a emulsiones con un tiempo de envejecimiento de 2 días.

- Múltiple Light Scattering.

Se utilizó un equipo capaz de medir inestabilidades de sistemas tales como las emulsiones mediante retrodispersión de la luz (Turbiscan Lab Expert). Para ello dispone de un emisor de luz y dos receptores; uno de transmitancia y otro de back scattering. Presenta la ventaja de que ambos receptores están en continuo movimiento vertical.

3.2.2.2. Resultados y Discusión.

1. Distribución de tamaños de gotas.

Los valores medios de los diámetros (Tabla 3.2.2.2) y la propia distribución de las curvas (Figura 3.2.2.2) muestran que las diferencias estructurales observadas en los espectros mecánicos (ver más adelante) son debidas al biopolímero utilizado para estabilizar la emulsión, y no al tamaño de gotas, ya que estos son similares en todos los casos.

Usando el método de One-way Anova mediante el programa Statgraphics Plus, se determina que los valores de diámetros de Sauter son estadísticamente iguales en todas las emulsiones. No obstante, los diámetros volumétricos y el span de la emulsión EGGXG30/2/1 muestran valores que son significativamente diferentes al resto de las emulsiones, aunque las diferencias son muy pequeñas. La similitud de las DTGs queda reflejada en la figura siguiente (Fig. 3.2.2.1), teniendo en cuenta además que las medidas se refieren a un lote.

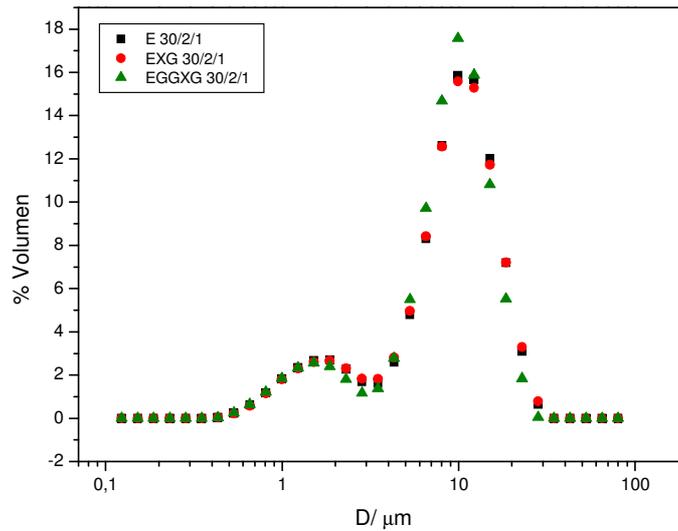


Fig. 3.2.2.1. Influencia del polisacárido usado para estabilizar la emulsión. T: ambiente.

Tabla 3.2.2.2.- Influencia del polisacárido usado para estabiliza la emulsión en la DTG. T: ambiente.

FORMULACIÓN	DTG		
	D[3,2] (µm)	D[4,3] (µm)	Span
E30/2/1	4,38	8,78	1,60
EXG30/2/1	4,41	8,78	1,63
EGGX30/2/1	4,38	8,34	1,52

2. Determinación de la zona viscoelástica lineal.

Con objeto de determinar la extensión de la zona viscoelástica lineal, se han realizado barridos de esfuerzo a tres frecuencias diferentes (0,1Hz, 1Hz y 3Hz). Ni en las figuras de barridos de esfuerzo (Fig. 3.2.2.2), ni en la tabla (tabla 3.2.2.3) donde se muestran los valores de esfuerzo y deformación crítica a tres frecuencias diferentes, se puede observar una tendencia clara atribuible al tipo de biopolímero utilizado para estabilizar la emulsión. Es decir, que no se puede afirmar, por ejemplo, que la incorporación de goma xantana a la formulación que contiene gellan mejore la extensión de la zona lineal. Respecto a la frecuencia, se puede observar una gran variabilidad en los valores de los parámetros críticos, de manera que a cada formulación estudiada, le corresponde una frecuencia u otra como más restrictiva para determinar el intervalo lineal.

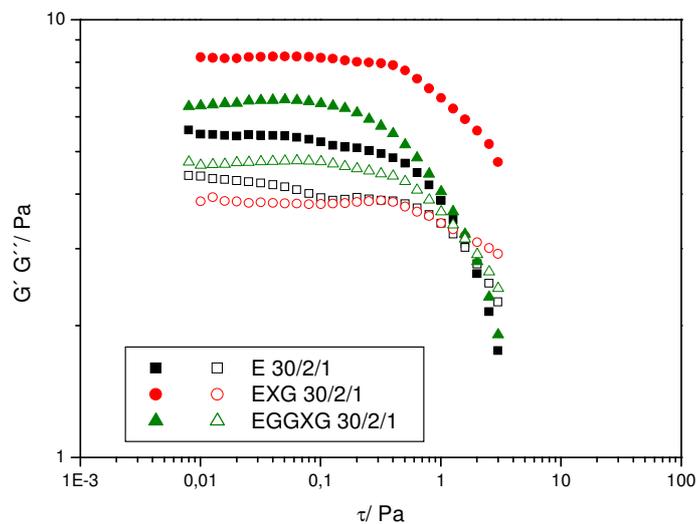


Fig. 3.2.2.3.a. Influencia del polisacárido utilizado para estabilizar la emulsión en la determinación de la zona viscoelástica lineal a 0,1Hz. T = 20⁰ C.

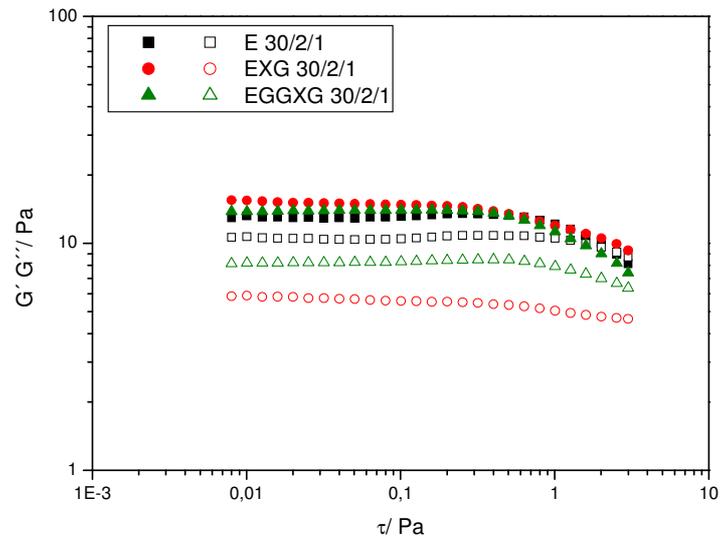


Fig. 3.2.2.2.b. Influencia del polisacárido utilizado para estabilizar la emulsión en la determinación de la zona viscoelástica lineal a 1Hz. T=20⁰ C.

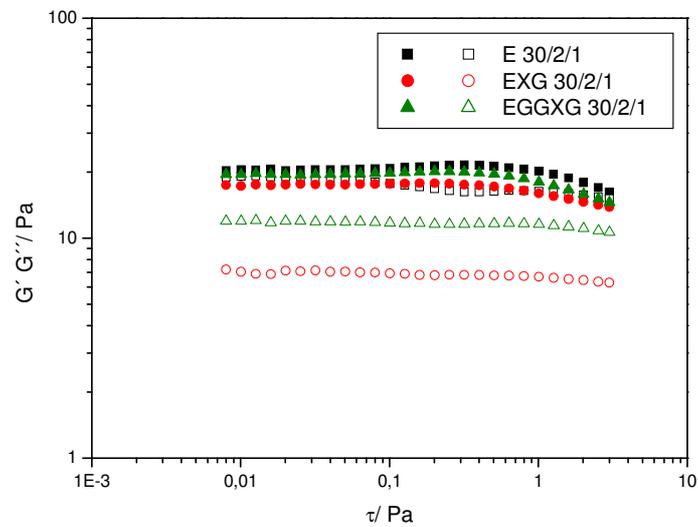


Fig. 3.2.2.2.c. Influencia del polisacárido utilizado para estabilizar la emulsión en la determinación de la zona viscoelástica lineal a 3Hz. T= 20⁰ C.

Tabla 3.2.2.3.- Determinación de la zona viscoelástica lineal. T= 20⁰ C.

	0,1 Hz		1 Hz		3 Hz	
	τ_c (Pa)	γ_c	τ_c (Pa)	γ_c	τ_c (Pa)	γ_c
E 30/2/1	0,13	0,015	0,50	0,044	0,64	0,032
EXG 30/2/1	0,40	0,036	0,25	0,021	0,50	0,031
EGGXG 30/2/1	0,20	0,026	0,40	0,031	0,63	0,045

3. Espectros mecánicos.

Una vez que se conoce la extensión de la zona viscoelástica lineal se ha estudiado la influencia de la frecuencia. Los espectros mecánicos muestran formas cualitativamente diferentes para las tres formulaciones estudiadas, poniendo de manifiesto que poseen estructuras diferentes.

El uso de goma xantana en lugar de goma gellan da lugar a un sistema más viscoelástico, tal como muestra la figura doblemente logarítmica de tangente de pérdidas ($\text{tg}\delta$) frente a la frecuencia (Fig.3.2.2.3). Además, las pendientes características de G'' frente a la frecuencia (Tabla 3.2.2.4) indican claramente que el proceso de relajación de la emulsión formulada con goma xantana es mucho más lento que cuando se usa la goma gellan, lo que implica un mayor carácter elástico.

Tabla 3.2.2.4.- Pendientes características de G'' a alta y baja frecuencia. $T= 20^0$ C.

	Pendiente característica de G'' a baja frecuencia	Pendiente característica de G'' a alta frecuencia
E 30/2/1	0,39	0,41
EXG 30/2/1	0,22	0,24
EGGXG 30/2/1	0,29	0,30

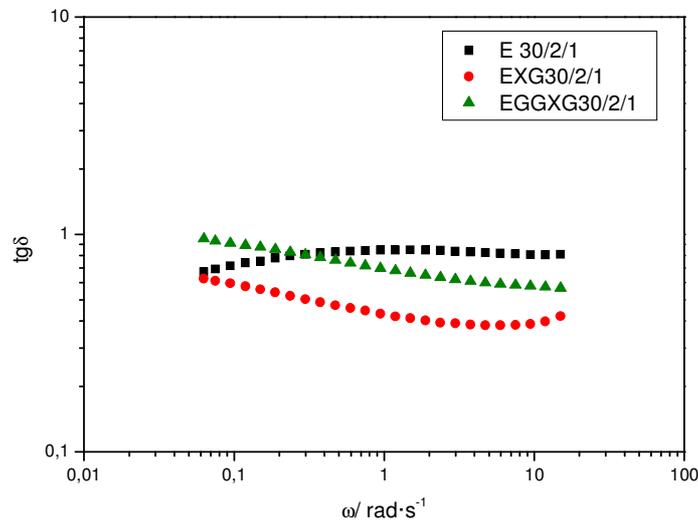


Fig.3.2.2.3. Influencia de la goma utilizada como estabilizante en las tangentes de pérdidas. $T= 20^0$ C.

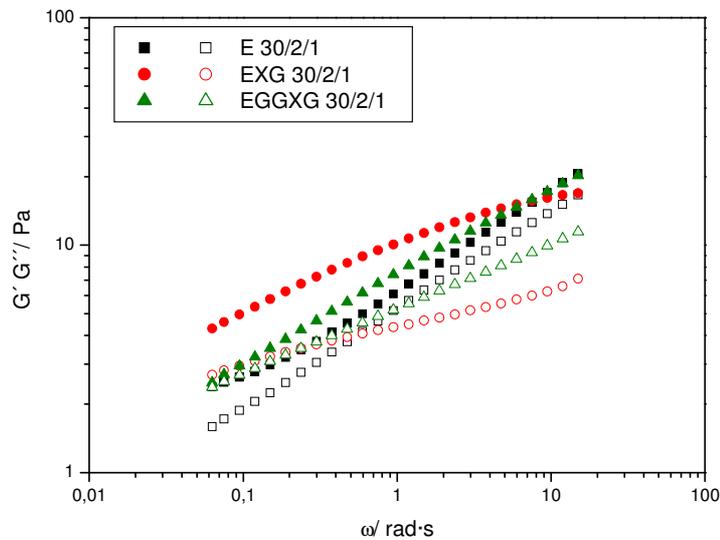


Fig. 3.2.2.4. Influencia del polisacárido usado en la estabilización de la emulsión en los espectros mecánicos. $T = 20^{\circ} \text{C}$.

El uso de una mezcla de ambas gomas en porcentajes idénticos, no repercute en una mejora del espectro mecánico, entendiéndose como mejora que la emulsión resultante presente propiedades viscoelásticas más acusadas.

Una visión global de los espectros mecánicos (Fig.3.2.2.4) indica que los valores de G' de la emulsión formulada con las dos gomas están dominados por la presencia de goma gellan. No obstante, no se puede decir lo mismo respecto a los valores de G'' .

Las pendientes características de G' y G'' a baja frecuencia (que corresponde a tiempos de relajación largos) de la emulsión formulada con las dos gomas son muy similares a las de la emulsión que sólo contiene goma xantana. No obstante, la drástica caída de G' en comparación con los valores de la emulsión formulada con goma xantana, como único polisacárido, provoca que lo más característico del espectro mecánico de la emulsión con ambas gomas sea que a bajas frecuencias, G' y G'' prácticamente coincidan. Esto puede indicar que la zona de relajación terminal posiblemente aparezca a frecuencias ligeramente inferiores a las mínimas estudiadas.

Un análisis en función del tiempo (espectros de relajación) (Fig.3.2.2.5) revela como a tiempos cortos los espectros de la emulsión formulada con goma gellan y la emulsión formulada con la mezcla de goma gellan y goma xantana coinciden mientras que, a tiempos largos, es el espectro de relajación de la emulsión formulada con goma xantana la que coincide con el de la emulsión formulada con ambas gomas. Estos resultados, junto con la similitud de las pendientes de los módulos viscoelásticos, G' y G'' , a las menores frecuencias, confirman que la goma xantana domina los espectros de relajación a tiempo largo.

Esto sugiere que la presencia de ambas gomas ejerce una labor estabilizadora independiente, hecho que se corresponde con la existencia de incompatibilidad termodinámica entre ambas gomas, basado en el mecanismo de volumen excluido (Zasytkin et al, 1997). Este hecho no es sorprendente teniendo en cuenta el protocolo de preparación de la emulsión, donde cada una de las gomas se ha incorporado en forma de disolución previamente preparada y con la misma concentración de agua.

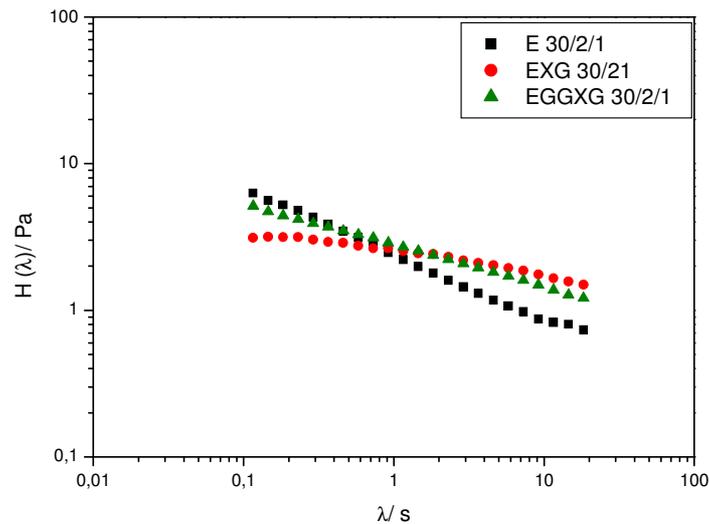


Fig.3.2.2. 5. Influencia de la goma utilizada para estabilizar la emulsión en los espectros de relajación. $T=20^{\circ}C$.

4. Curvas de flujo.

El comportamiento de las emulsiones estudiadas cuando son sometidas a flujo se muestra en la representación doblemente logarítmica de la viscosidad aparente frente a la velocidad de cizalla (Fig.3.2.2.6).

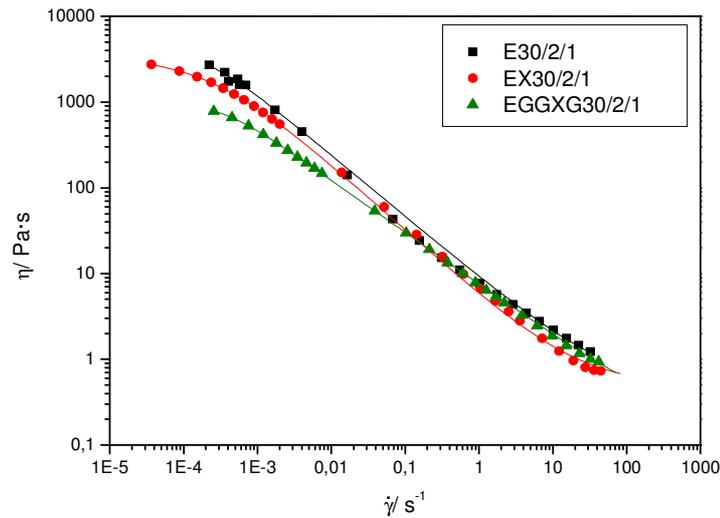


Fig.3.2.2.6. Influencia del polisacárido utilizado para estabilizar la emulsión en las curvas de flujo. T= 20⁰ C.

Tanto las emulsiones formuladas con un solo polisacárido como la formulada por la mezcla de ambos presentan una curva de flujo en la que podemos distinguir tres zonas claramente diferenciadas: a) a bajas velocidades de cizalla las emulsiones tienden a alcanzar una zona plateau de viscosidad constante, determinada por la denominada viscosidad límite newtoniana a bajas velocidades de cizalla, η_0 b) a velocidades de cizalla intermedias el comportamiento es pseudoplástico, caracterizado por un descenso de la viscosidad a medida que aumenta la velocidad de cizalla y c) finalmente, a altas velocidades de cizalla vuelve a aparecer una zona con tendencia a alcanzar una viscosidad newtoniana, definida por la denominada viscosidad infinita, η_∞ .

El comportamiento estructural anteriormente descrito ha sido ajustado a la ecuación de Carreau- Yasuda (Yasuda, 1981).

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^p\right)^s}$$

Los parámetros de ajuste de los resultados experimentales al modelo de Carreau-Yasuda se muestran en la tabla 3.2.2.5. En todos los casos, el coeficiente de regresión es superior a 0,99. Un análisis de los parámetros revela que el efecto más notorio del cambio de polisacárido en el comportamiento de flujo radica en los valores de la viscosidad límite newtoniana a bajas velocidades de cizalla y en la pendiente de la zona pseudoplástica, que viene representada por el producto de los parámetros p y s. La emulsión formulada con goma gellan presenta valores de

viscosidad η_0 superiores a la formulada con goma xantana y la mezcla de ambas produce un efecto sinérgico negativo sobre este valor. Es también la emulsión que contiene goma xantana la más pseudoplástica y la menos, la que contiene a ambos polisacáridos. Por tanto, el uso de las dos gomas simultáneamente no es recomendable, dado que se busca un efecto estabilizador de la emulsión.

Tabla 3.2.2.5. Parámetros de ajuste de las curvas de flujo usando el modelo de Carreau-Yasuda.

	η_∞ (Pa·s)	η_0 (Pa·s)	$E\eta_0$	γ_c (s ⁻¹)	$E\gamma_c$	P	E_p	s	Es	P*s	R ²
E30/2/1	0,5	4506	802	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	1,20	-	0,59	0,07	0,71	0,992
EXG30/2/1	0,4	3403	36,2	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,75	0,02	1,01	0,05	0,76	0,999
EGGXG30/2/1	0,5	1144	80,6	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0,99	0,13	0,65	0,11	0,64	0,999

5. Otras técnicas.

- **Múltiple Light Scattering.**

En las figuras 3.2.2.6 se muestran los perfiles de backscattering en modo referencia y no referencia de las emulsiones estudiadas.

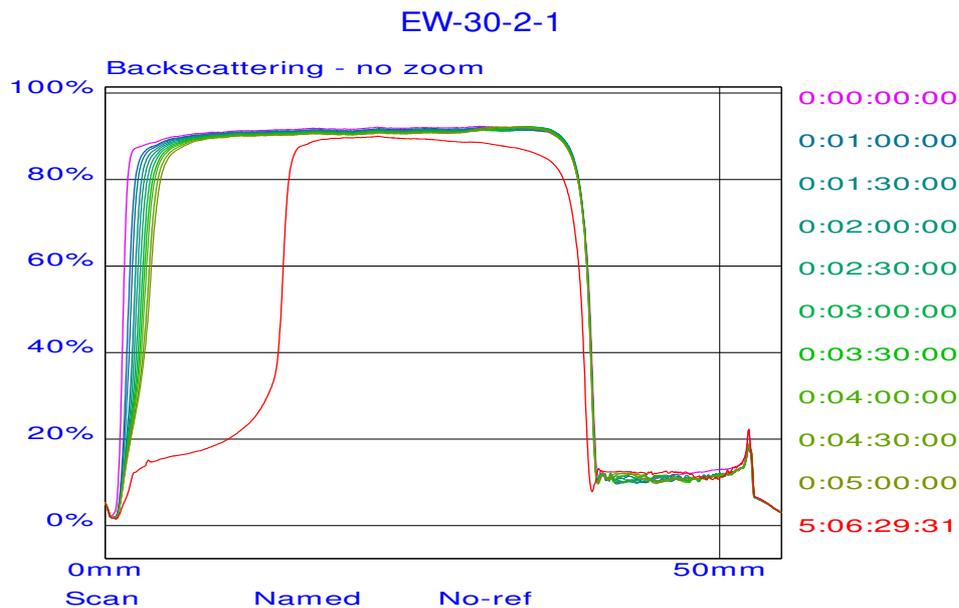


Figura 3.2.2.6.a Resultados de backscattering en modo no referencia de la emulsión EW30/2/1.

En la figura 3.2.2.6.a se observa un descenso de backscattering con el tiempo de envejecimiento. Este efecto está presente a lo largo de toda la longitud del vial que contiene la muestra, pero es más acusado en la parte baja del recipiente. Señalar que el desplazamiento de los resultados de backscattering que se observan en la zona alta del vial corresponden a una variación en el volumen de la muestra por lo que no van a ser sometidos a análisis. En base a lo

observado en las otras dos zonas se puede afirmar que en la muestra se produce, fundamentalmente, un fenómeno de desestabilización por cremado acompañado de un ligero aumento del tamaño de gota (coalescencia).

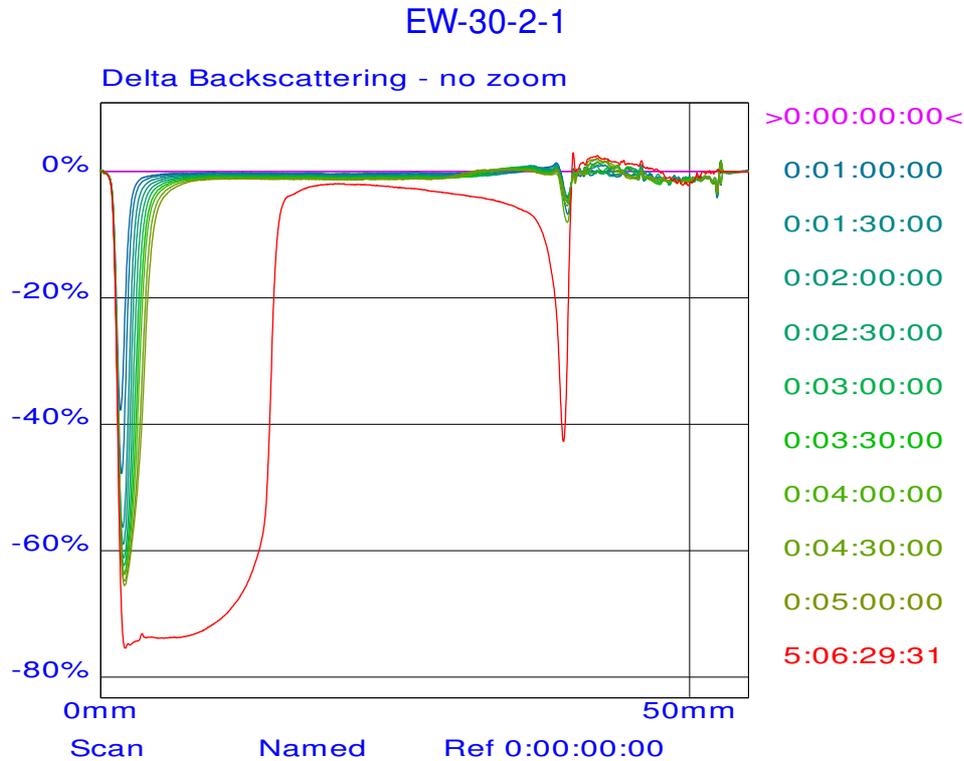


Figura 3.2.2.6.b Resultados de backscattering en modo referencia de la emulsión EW30/2/1.

Los resultados de múltiple light-scattering, correspondientes a la emulsión que no emplea polisacárido en su formulación, expresados en modo referencia se presentan en la figura 3.2.2.6.b. En ella se observan los mismos efectos que en la figura anterior. Estos resultados fueron confirmados posteriormente de forma visual cuando se constató una desestabilización por cremado en la emulsión (Fotografía 1). Ahora bien, más que el tipo de fenómeno de desestabilización que se produce en el sistema se debe destacar el tiempo en el que se produce dicho fenómeno. Como observamos en las figuras, en menos de 5 horas el equipo ya es capaz de detectarlo y con total claridad en 5 días.

En los resultados de backscattering obtenidos para la emulsión E30/2/1 (fig 3.2.2.6.c), al igual que en el caso anterior, se observa un descenso del backscattering en función del tiempo de envejecimiento en toda la longitud del recipiente que la contiene, aunque este fenómeno resulta ser mucho más lento que para la emulsión que no posee ninguna goma.



Fotografía 1.- Emulsión EW30/2/1 a los cinco días de preparación.

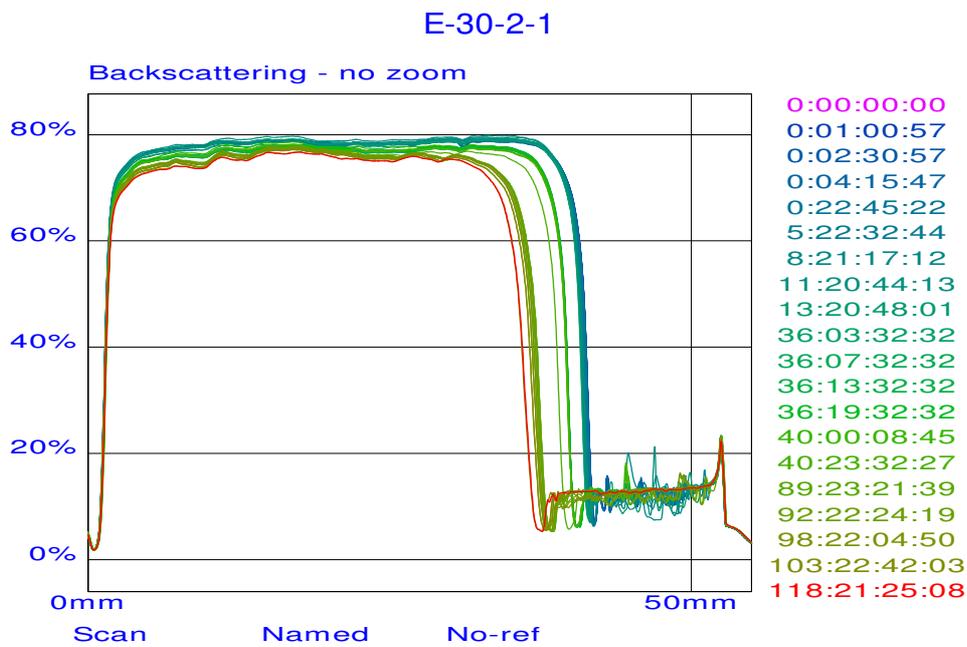


Figura 4.2.2.6.c Resultados de backscattering en modo no referencia de la emulsión E30/2/1.

Cuando los resultados se presentan en modo referencia (figura 3.2.2.6.d) se puede apreciar con mayor claridad la existencia de un fenómeno de desestabilización por cremado (caracterizado por un descenso de backscattering en la zona baja del vial) acompañado, en este caso, fundamentalmente, por un claro aumento del tamaño de gota debido a un fenómeno de coalescencia que conduce, finalmente a un proceso de separación de fases, como puede observarse visualmente con el tiempo (Fotografía 2).



Fotografía 2.- Emulsión E-30-2-1.

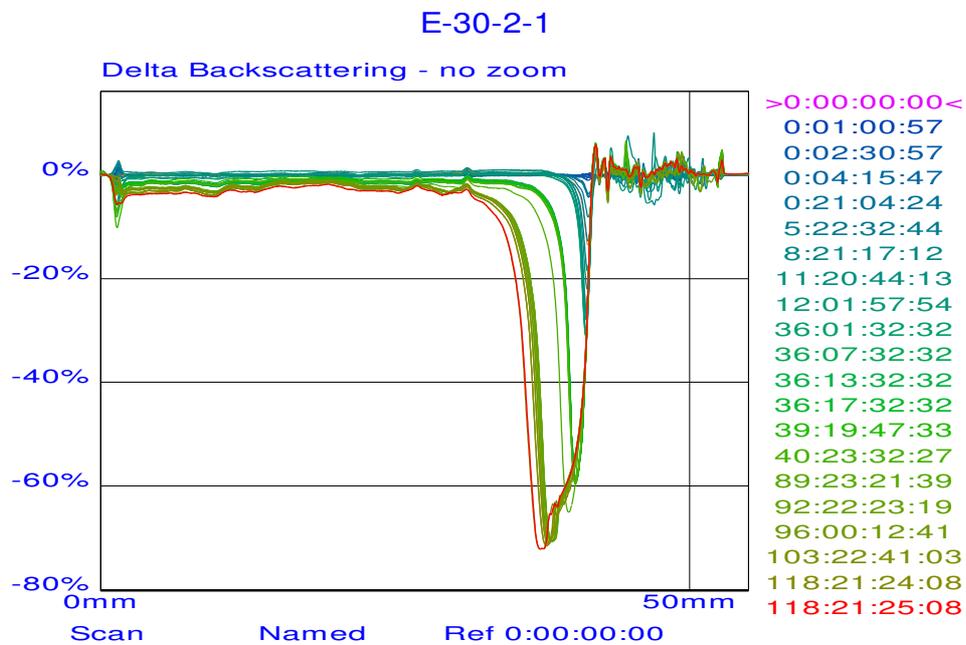


Figura 3.2.2.6.d Resultados de backscattering en modo referencia de la emulsión E30/2/1.

Los resultados de backscattering en modo no referencia y en modo referencia (Fig 3.2.2.6.f) para las emulsiones EXG30/2/1 y EGGXG30/2/1 (Fig 3.2.2.6.e a Fig 3.2.2.6.h) son cualitativamente similares a los presentados por la emulsión formulada con goma gellan.

EXG-30-2-1.

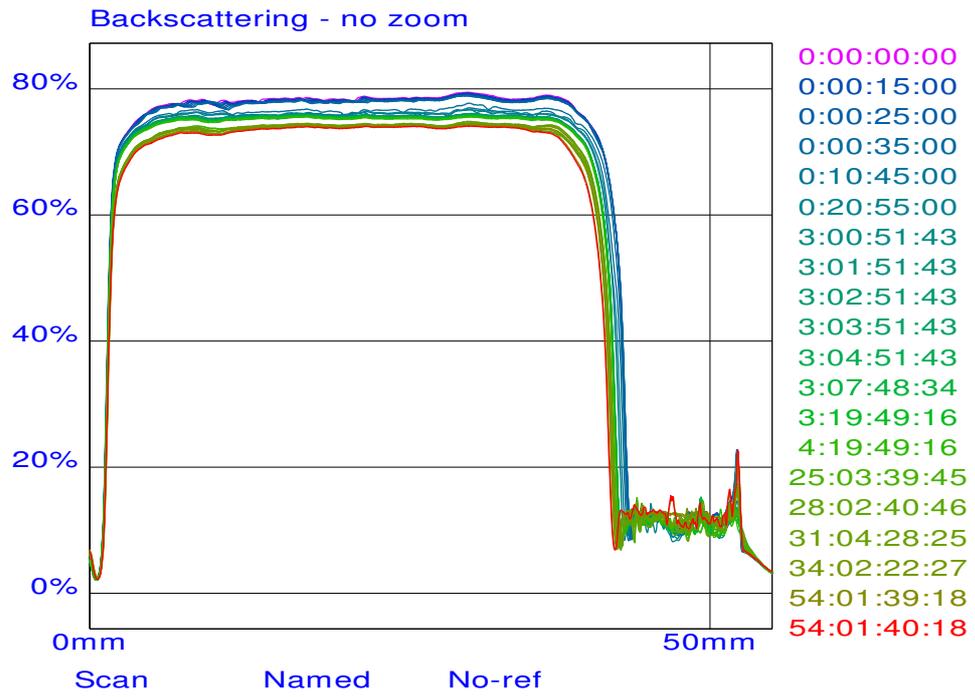


Figura 3.2.2.6.e Resultados de backscattering en modo no referencia de la emulsión EXG30/2/1.

EXG-30-2-1.

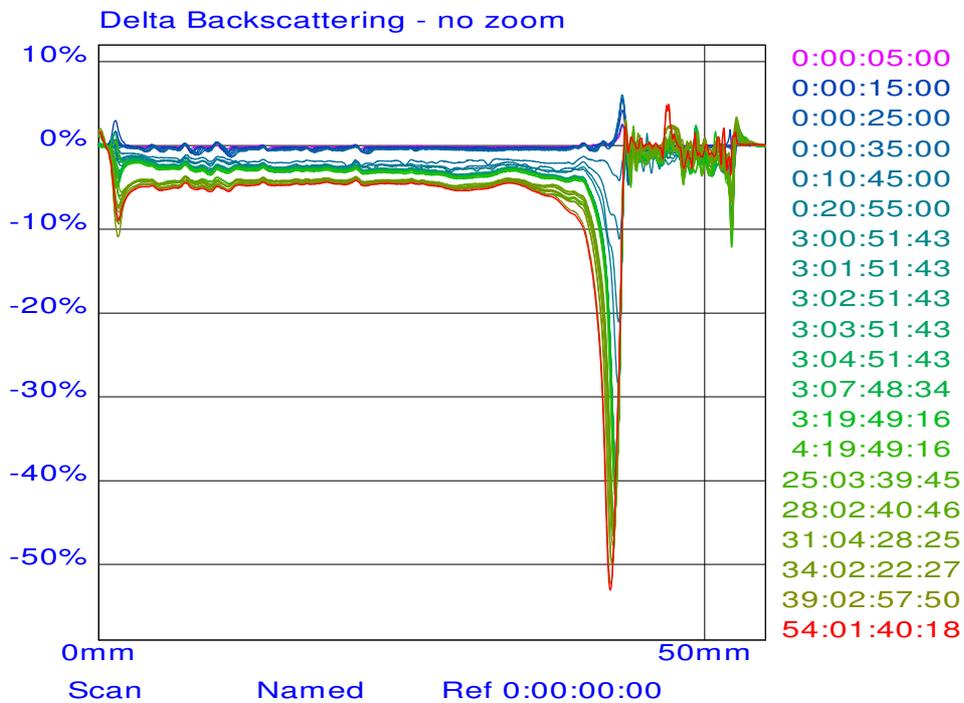


Figura 3.2.2.6.f Resultados de backscattering en modo referencia de la emulsión EXG30/2/1.

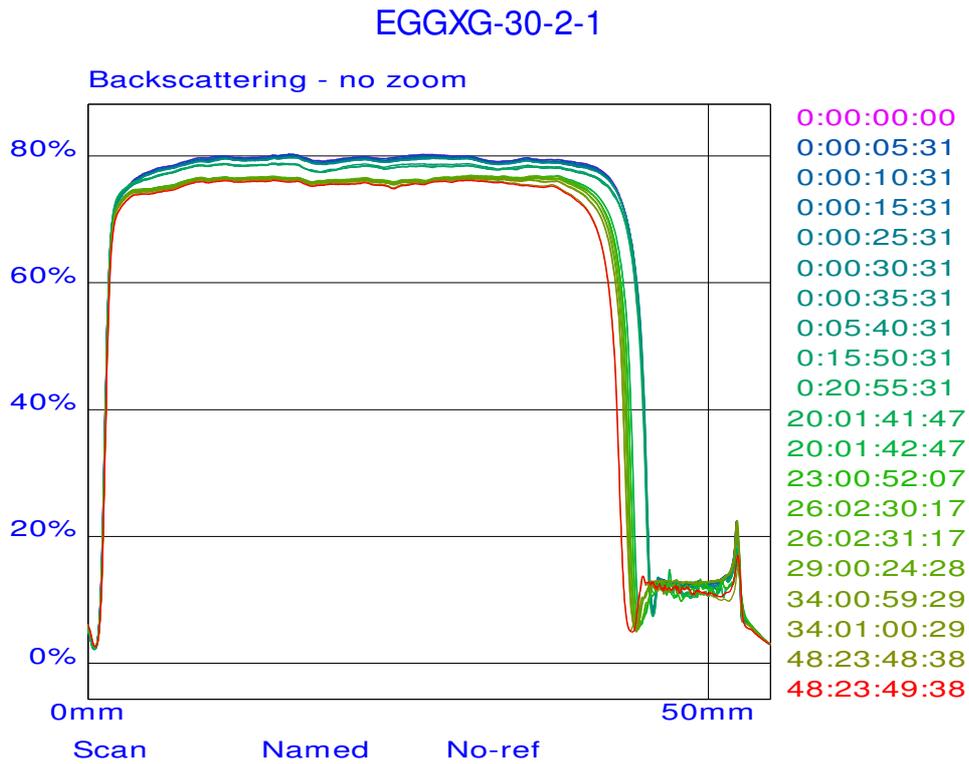


Figura 3.2.2.6.g Resultados de backscattering en modo no referencia de la emulsión EGGXG30/2/1.

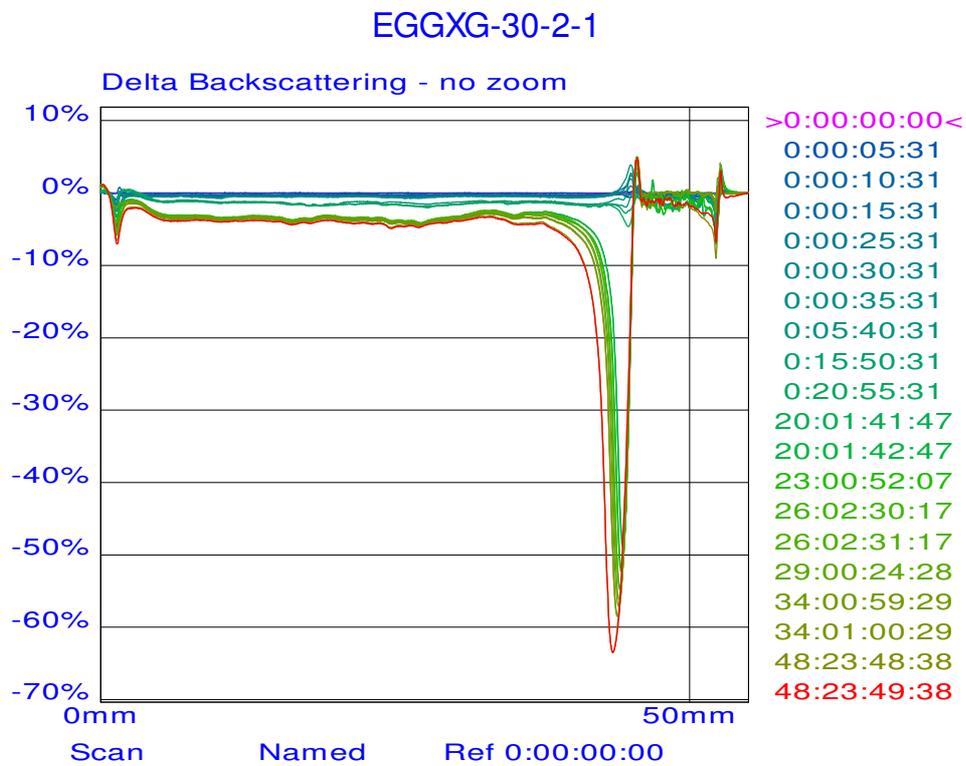


Figura 3.2.2.6.h Resultados de backscattering en modo referencia de la emulsión EGGXG30/2/1.

Los resultados anteriores ponen de manifiesto una clara conclusión: la necesidad de incluir polisacáridos en la formulación de estas emulsiones para garantizar un mínimo de estabilidad en el sistema.

Con el objeto de comparar las cinéticas de desestabilización por coalescencia se representa el valor medio de backscattering en la zona central del vial frente al tiempo de envejecimiento (Fig 3.2.2.7). De esta figura resaltar la caída amortiguada del % BS (aumento del tamaño de gotas) con el tiempo de envejecimiento, en la emulsión que contiene goma gellan y la excelente estabilidad de valores a tiempos cortos. Por el contrario, la pendiente inicial de esta curva aumenta fuertemente cuando se incorpora a la formulación la goma xantana, aunque a tiempo intermedio parece equilibrarse. Por este motivo, podemos afirmar que la incorporación de goma xantana a la formulación acelera la desestabilización de la emulsión.

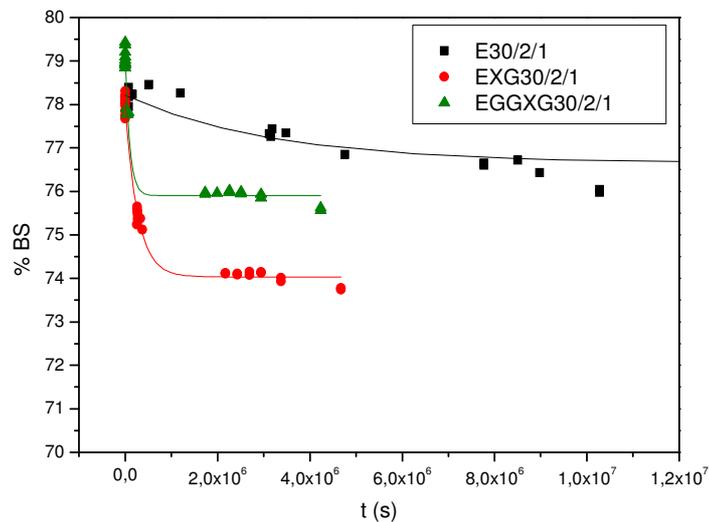


Fig. 3.2.2.7. Backscattering en función de tiempo de envejecimiento a una altura del dial comprendida entre 19,8 mm y 20 mm. T =20^o C.

Con el objeto de cuantificar lo que se observa visualmente en la figura 3.2.2.7, se ha realizado un ajuste de los resultados a una ecuación exponencial ($BS=BS_0 +Ae^{-t/t_1}$), como ya se hizo en el capítulo anterior. Un análisis de los parámetros de ajuste (tabla 3.2.2.6) pone de manifiesto que el tiempo necesario para que el BS disminuya un 63% respecto al valor que predice la ecuación como de equilibrio, resulta ser mayor para la emulsión que contiene goma gellan como único polisacárido. Es decir presenta una cinética de caída de BS más lenta. De hecho la inversa de ese tiempo permite definir un coeficiente cinético de primer orden ($k=1,7\cdot 10^{-7} s^{-1}$). Dicho tiempo t_1 disminuye sustancialmente cuando se usa goma xantana en lugar de goma gellan, de $5,93\cdot 10^6$ a $2,7\cdot 10^5$ s, lo que implica un aumento del coeficiente cinético de caída de BS a $3,7\cdot 10^{-6} (s^{-1})$, un

orden de magnitud superior. El uso de una mezcla al 50% de ambas gomas implica un descenso de t_1 tal, que el coeficiente cinético aumenta de nuevo un orden de magnitud, a 10^{-5} (s^{-1}).

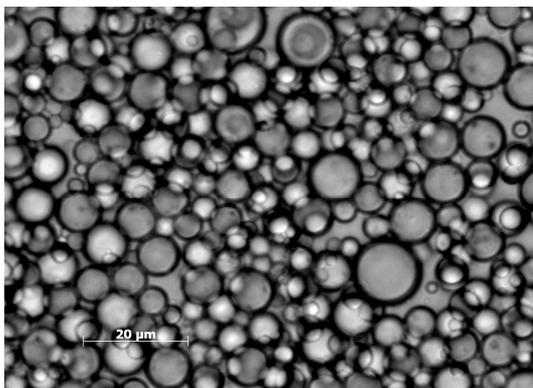
Por otro lado, el parámetro A equivale al máximo incremento del parámetro BS con el tiempo, es decir la diferencia entre el valor inicial y de equilibrio de BS. Los valores de "A" obtenidos indican que la menor caída de BS se produce cuando se usa goma gellan como único polisacárido, presentando mejores resultados que la goma xantana. La inclusión de goma xantana a la formulación junto a la goma gellan da lugar a un proceso de desestabilización más rápido de acuerdo con la incompatibilidad termodinámica existente entre ambos polisacáridos.

Tabla 3.2.2.6. Parámetros de ajuste de BS a una altura del vial de 19,8mm. T= 20^o C.

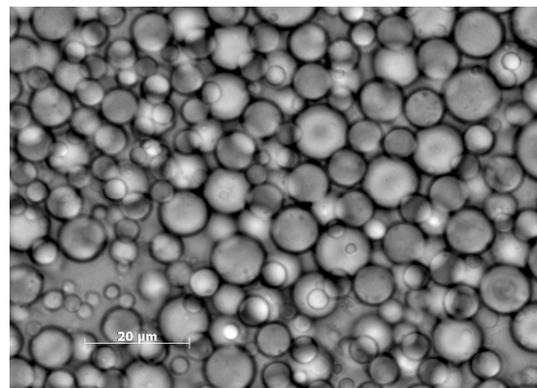
	BS ₀	E _{BS0}	A	E _A	t ₁ (s)	Et ₁	R ²
E30/2/1	76,1	0,03	2,1	0,1	5,9·10 ⁶	-	0,991
EXG30/2/1	74,0	0,03	4,0	0,1	2,7·10 ⁵	-	0,990
EGGXG30/2/1	75,9	0,07	3,2	0,1	1,0·10 ⁵	-	0,977

- **Microscopía óptica.**

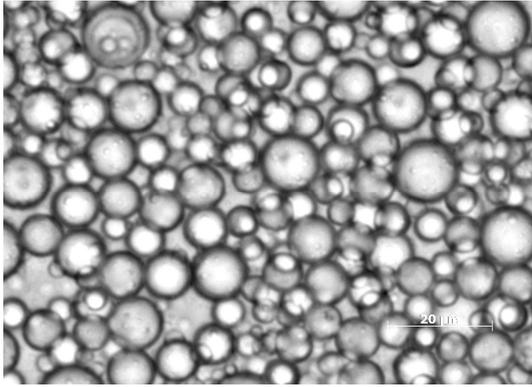
En las micrografías obtenidas de microscopía óptica, no se observan diferencias estructurales entre las emulsiones de formulación estudiada. Esto está avalado por los resultados de DTG, los cuales presentan valores de diámetros medios muy similares.



a) E 30/2/1



b) EXG 30/2/1



c) EGGXG 30/2/1

Fig 3.2.2.8 (a, b y c). Micrografías obtenidas con microscopio óptico de las emulsiones estudiadas. $T=20^{\circ}\text{C}$. A los dos días de envejecimiento.

3.2.2.3. Conclusiones.

1.- La DTG muestra que las diferencias estructurales presentes en los espectros mecánicos se deben al biopolímero utilizado para estabilizar la emulsión, ya que los diámetros medios son muy similares en todos los casos. Este hecho se ha demostrado también mediante microscopía óptica, donde las imágenes observadas no presentan diferencias apreciables.

2.-La extensión del dominio viscoelástico lineal depende de la frecuencia a la que se realiza el barrido de esfuerzo, siendo el más restrictivo el que se hace a frecuencia más baja. Es de resaltar que la adición de goma xantana no mejora la extensión viscoelástica lineal.

3.- El análisis realizado en función del tiempo demuestra que a tiempos cortos, los espectros de relajación de la muestra formulada con goma gellan y la emulsión formulada con la mezcla de goma gellan y goma xantana coinciden, mientras que a tiempos largos, es el espectro de relajación de la emulsión que contiene goma xantana el que coincide con el de la emulsión estabilizada con ambas gomas. Esto indica que la presencia de los dos biopolímeros ejerce una función estabilizadora independiente, que se corresponde con la existencia de una incompatibilidad termodinámica entre ambas gomas, debido al mecanismo de exclusión de volumen.

4.- Las curvas de flujo de las emulsiones estudiadas reflejan un comportamiento claramente pseudoplástico. Hay que destacar que el uso de una mezcla de las dos gomas (gellan y xantana) produce un efecto sinérgico negativo sobre los valores de la viscosidad límite newtoniana a bajas velocidades de cizalla.

5.- La emulsión preparada sin ningún polisacárido no es estable y, además, carece de propiedades viscoelásticas. Los resultados de backscattering revelan la necesidad de incorporar un biopolímero a la formulación para estabilizar la emulsión.

La cinética de desestabilización es más lenta en la emulsión estabilizada con goma gellan. Dicha cinética es progresivamente más rápida cuando se usa goma xantana y sobre todo con la mezcla al 50% de ambas gomas, debido a su incompatibilidad termodinámica.

6.- No se aprecia relación directa entre los espectros viscoelásticos de las emulsiones obtenidos a tiempo corto tras su preparación y la evolución de los resultados de retrodispersión de luz en función del tiempo de envejecimiento. Lo mismo pasa respecto a las distribuciones de tamaños de gota. Por tanto, son necesarias medidas simultáneas de reología y difracción laser en función del tiempo de envejecimiento, además de las de retrodispersión de luz para analizar completamente el proceso de desestabilización.

3.2.3.- Emulsiones de α -pineno formuladas con una combinación de copolímeros anfifílicos (Atlas G-5000 y Atlox 4912) y con goma gellan como estabilizante.

En el capítulo que se presenta a continuación, se muestra un estudio similar al presentado en el capítulo 3.2.1, pero utilizando el tensioactivo Atlox 4912 en lugar del Atlox 4913. El objetivo de este estudio es comparar la influencia de la sustitución del copolímero anfifílico de menor HLB. Las variaciones que se presentan en el procesado se deben a que el estudio se realizó en un laboratorio diferente (Universidad de Birmingham) y, por tanto, el procesado se adaptó a los equipos de emulsificación disponibles en dicha universidad.

En este trabajo se va a estudiar el uso de tensioactivos poliméricos (copolímeros de bloque) como emulsionantes. En particular se va a emplear el copolímero anfifílico Atlas G-5000 (copolímero de bloque AB de óxido de polialquileño, HLB= 16,9) y el copolímero Atlox 4912 (copolímero de bloque A-B-A de ácido polihidroxiesteárico, PHS, (A) y polialquilénglicol (B), HLB = 5-6). Este HLB es claramente inferior al que presenta el Atlox 4913 (HLB = 11-12). Se intenta en este estudio comprobar si esa reducción del HLB del copolímero anfifílico puede contribuir a una mejor absorción del copolímero en la interfase y, como consecuencia un mejor comportamiento frente a la coalescencia.

Se ha empleado como estabilizante adicional, goma gellan en forma de disolución acuosa. El objetivo de este capítulo, pues, ha sido estudiar el comportamiento reológico y la estabilidad física con el tiempo de envejecimiento de emulsiones formuladas con una fase orgánica constituida por un disolvente "verde" (α -pineno), una combinación de copolímeros anfifílicos (Atlas G-5000 y Atlox 4912) como emulsionantes y goma gellan como estabilizante.

3.2.3.1.- Materiales y métodos.

A.- Materiales.

Se usó goma gellan comercial de bajo acilo, del tipo Kelcogel F, suministrada por la empresa CP Kelco (San Diego, USA). La concentración final de las disoluciones de goma gellan utilizadas fue de 0,4% en peso.

Como conservante se añadió azida sódica a la formulación final en una concentración de 0,1% en peso de la cantidad total de disolución preparada. Se usó como antiespumante una mezcla de polidimetilsiloxano y almidón modificado (Rhodia).

El disolvente orgánico usado fue α -pineno Leavo 95 rectificado, suministrado por la empresa Destilaciones Bordas-Chinchurreta, S.L.

Como emulsionantes se usaron dos tipos de tensioactivos: Atlas G-5000TM, un copolímero de bloque AB hidrofílico (HLB 16,9), y Atlox 4912TM, un copolímero de bloque ABA (HLB: 5-6), de peso molecular alrededor de 5000 u.m.a. basado en poli (ácido 12-hidroxiesteárico) y PEG (polietilenglicol). Ambos tensioactivos son de la firma Croda y fueron suministrados por la empresa Comercial Química Massó.

Las disoluciones de goma gellan se prepararon empleando el mismo protocolo usado para las emulsiones formuladas con Atlox 4913 y que ha sido detallado en un capítulo anterior.

Se ha estudiado la influencia de la combinación de dos tensioactivos, Atlas G-5000TM y Atlox 4912TM, con las siguientes combinaciones:

	E(2)30/3/0	E(2)30/2,5/0,5	E(2)30/2/1	E(2)30/1,5/1,5	E(2)30/0,5/2,5	E(2)30/0/3
α-pineno	30%	30%	30%	30%	30%	30%
Atlas G-5000	3%	2,5%	2%	1,5%	0,5%	0%
Atlox 4912	0%	0,5%	1%	1,5%	2,5%	3%
Goma gellan	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%
antiespumante	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%

Nota: la nomenclatura E(2) 30/X/Y corresponde a emulsiones con 30% en masa de α -pineno, X% en masa de Atlas G-5000 e Y% de Atlox 4912.

Para la preparación de las emulsiones se siguió el siguiente protocolo:

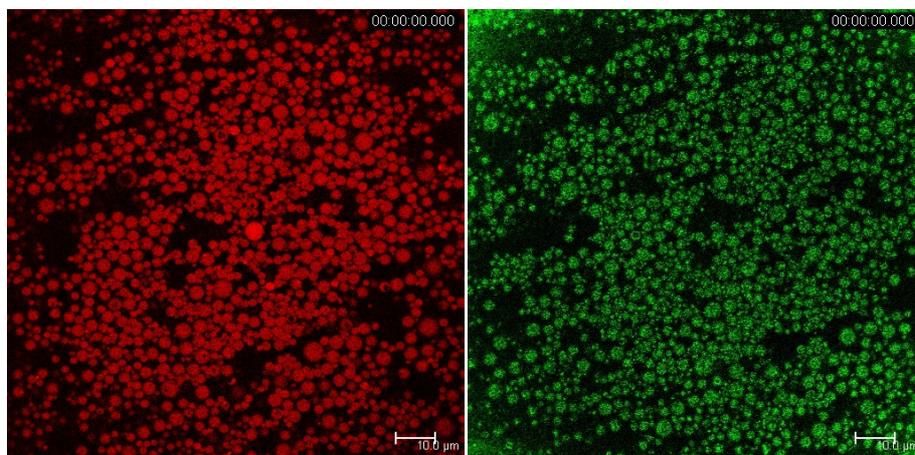
1.- En las formulaciones que contenían el tensioactivo Atlas G-5000, que es predominantemente hidrófilo, se añadió la cantidad necesaria de éste al agua necesaria para completar la formulación más el antiespumante. Cuando la formulación requería del tensioactivo Atlox 4912 que es predominantemente hidrófobo (HLB 5-6), éste se disolvió en la cantidad necesaria de α -pineno.

2.- Se homogenizó toda la mezcla acuosa, por un lado, y toda la mezcla con disolvente orgánico, por otro, mediante agitación magnética (Hotplate stirrer [SB162-3], Stuart, Scientific Laboratory Supplies) hasta que las muestras quedaron completamente homogéneas.

3.- A continuación, se añadió el α -pineno, con el tensioactivo Atlox 4912 en el caso de que la formulación lo requiera, a la fase acuosa y se le aplicó una agitación de 10600 rpm durante 150 segundos con un agitador de alta velocidad Silverson L4RT.

4.- La pre-emulsión resultante se pasó tres veces por un homogenizador de alta presión del tipo FT9 Homogeniser, Armfield, donde se le aplicó una presión de 1000 psi ($68\text{atm}=6,9\cdot 10^3$ KPa).

5.- La emulsión procedente del homogeneizador, se mezcló con igual cantidad de una disolución de gellan al 0,8% y se homogeneizó con un homogenizador de alta velocidad Silverson L4RT a 10600 rpm durante 60 segundos. En esta parte del proceso parece que se produce una inversión de fases, es decir, la pre-emulsión procedente del paso 4 parece ser del tipo W/O y la que se obtiene finalmente del paso 5 es O/W. La razón inicial que hizo pensar en la inversión de fases era el alto contenido (60% en masa) de fase orgánica en la formulación de la pre-emulsión. Por ello, se han intentado buscar varios métodos para demostrarlo, siendo uno de ellos mediante microscopía láser confocal. Se intentó buscar un marcador de fase acuosa, rodamina B, de manera, que en las fotografías procedentes del microscopio, se observaran marcadas las gotas de la emulsión primaria. En las microfotografías obtenidas se observaron como marcadas las gotas. Por otro lado, se buscó otro marcador que tiñera únicamente la fase orgánica, rojo nilo, y nuevamente se observaron gotas marcadas. Esto sugiere que los tensioactivos debido a su naturaleza anfifílica pueden disolver o solubilizar a los marcadores, tanto los solubles en agua como los solubles en fase acuosa. Por lo tanto, este método no es eficaz para la demostración de la inversión de fases. En la microfotografía de la izquierda, se observa la emulsión E(2) 30/3/0, es decir la emulsión con un 30% de α -pineno y 3% de Atlas G-5000, marcada con rojo nilo y en la de la derecha, la misma emulsión marcada con rodamina B.



Micrografía 1

Micrografía 2

Debido al fracaso del método anterior, se optó por realizar medidas de conductividad, con un conductímetro S30 SeveEasy™, Mettler Toledo. Se realizaron dichas medidas tanto a la emulsión primaria como a la emulsión final. En los resultados que se muestran a continuación, se puede observar que ninguna de las emulsiones primarias presenta valores significativos de conductividad electroquímica, lo que indica que hay una fase continua orgánica. Por el contrario, se puede comprobar como en la emulsión final los valores de conductividad son bastante más elevados, lo cual indica un medio continuo acuoso.

	Conductividad emulsión primaria / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Conductividad Emulsión final/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
E(2)30/3/0	0,05	646
E(2)30/1,5/1,5	0,04	653
E(2)30/0/3	0,04	635

B.- Métodos.

Para la caracterización de estas emulsiones, se han utilizado las siguientes técnicas:

B.1.- Ensayos reológicos.

Los estudios reológicos se realizaron a $20 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ con la ayuda de un sistema Peltier. Las emulsiones se estudiaron tras un tiempo de envejecimiento de 2 días. Para la caracterización de estas emulsiones, se han utilizado las siguientes técnicas:

a) Determinación de la zona viscoelástica lineal.

Se realizaron barridos de esfuerzos (0,01 a 3 Pa) a 1Hz. Se realizó con un reómetro de esfuerzo controlado AR1000, de TA Instruments, con un sensor cono- placa de 60mm y 1° , de aluminio (baja inercia). Previamente se le dejó un tiempo de equilibrado de 600s.

b) Espectros mecánicos.

Se realizaron barridos de frecuencia dentro del intervalo viscoelástico lineal desde 3 a 0,01Hz, con 600s de tiempo de equilibrado. Estos ensayos, al igual que los barridos de esfuerzo, se hicieron con un reómetro de esfuerzo controlado AR1000, de TA Instruments, con un sensor cono-placa de 60mm y 1° , de aluminio.

c) Curvas de flujo.

Se usó un reómetro de esfuerzo controlado AR1000 de TA Instruments, con un sensor placa-placa rugoso de 40 mm, con criterio de control de esfuerzo. Mediante el uso del software del AR, Instrument control, se aplicaron tres segmentos diferentes:

- 0,5 – 10 Pa, 10 puntos, distribución lineal, t (max) = 210 s por punto.
- 10,5 - 50 Pa, 10 puntos, distribución lineal, t (max) = 180 s por puntos.
- 50,5 - 70 Pa, 5 puntos, distribución logarítmica, t = 30 s por puntos.

C.- Otros ensayos.

1.- Determinación de la distribución de tamaños de gotas (DTG), usando un analizador de difracción laser, Malvern Mastersizer Hydro2000. Como medio dispersante se ha utilizado agua

destilada. La obtención de datos se ha realizado mediante el programa MasterSizer 2000. El índice de refracción utilizado fue de 1,464 y el de absorción de 1.

2.- Microscopía láser confocal de barrido (CLSM) con un microscopio confocal Leica, modelo SPE con un objetivo de 60X de inmersión en aceite.

3.- Tensión interfacial, con un tensiómetro modelo Kruss Processor Tensiometer K100.

4.- Conductimetría, con un conductímetro modelo S30 SevenEasy™, Mettler Toledo.

3.2.3.2.- Resultados y Discusión.

A.- Influencia de la combinación de tensioactivos en la determinación de la zona viscoelástica lineal.

Los barridos de esfuerzo realizados a los 2 días y a los 15 días de fabricación se muestran en las figuras 3.2.3.1 y 3.2.3.3 respectivamente y los parámetros críticos asociados (esfuerzo y deformación) en la tabla 3.2.3.1.

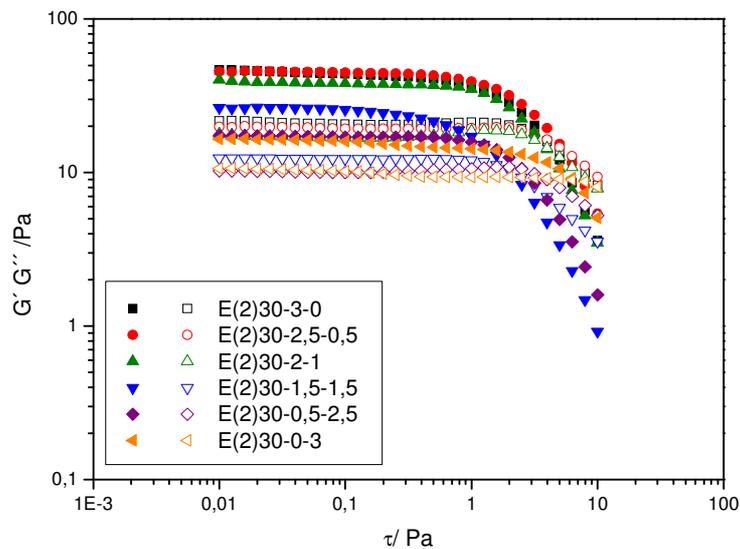


Fig.3.2.3.1.- Influencia de la composición en la determinación del intervalo viscoelástico lineal a los dos días de preparación. $T=20^{\circ}\text{C}$.

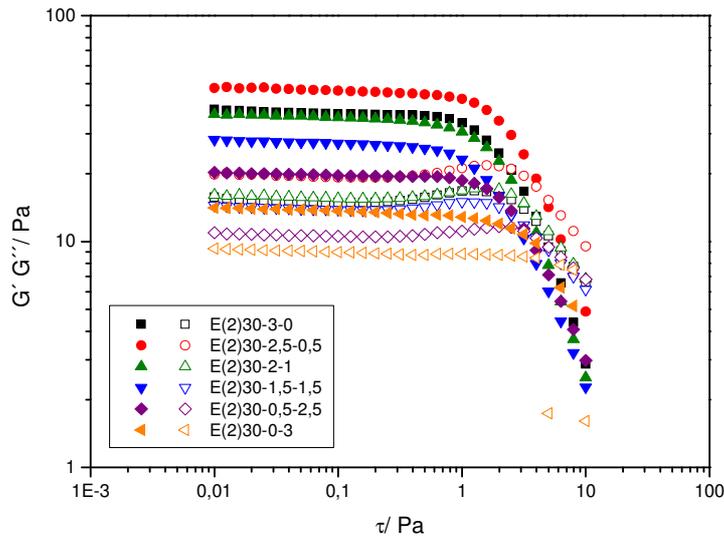


Fig.3.2.3.2.- Influencia de la composición en la determinación del intervalo viscoelástico lineal a los quince días de preparación. T=20⁰ C.

Tabla 3.2.3.1.- Determinación del intervalo viscoelástico lineal, a los dos días y a los quince días. T=20⁰ C.

	A los dos días de preparación		A los 15 días de preparación	
	τ_c (Pa)	γ_c	τ_c (Pa)	γ_c
E(2) 30/3/0	0,25	0,005	0,20	0,005
E(2) 30/2,5/0,5	0,40	0,008	0,25	0,005
E(2) 30/2/1	0,08	0,002	0,20	0,005
E(2) 30/1,5/1,5	0,16	0,006	0,32	0,011
E(2) 30/0,5/2,5	0,80	0,042	0,16	0,007
E(2) 30/0/3	0,20	0,011	0,16	0,026

A los dos días de preparación, no se observa ninguna tendencia en los valores de esfuerzo crítico y deformación crítica con la composición (Tabla 3.2.3.1), lo que indica la similitud estructural de todas las emulsiones preparadas. Los valores correspondientes son muy similares entre sí, a excepción de la emulsión E (2) 30/0,5/2,5. No obstante, sí se puede apreciar (Figura 3.2.3.1) que los valores de G' y G'' disminuyen a medida que crece la concentración de Atlox 4912 y disminuye la de Atlas G-5000.

A los quince días de preparación las diferencias en los esfuerzos críticos con la concentración relativa de los tensioactivos copoliméricos son inferiores a una variabilidad de 0,1Pa. Las deformaciones críticas tampoco muestran tendencias definidas. Respecto a los valores de G' y G'' , se mantiene la evolución general de que disminuyen al aumentar la relación Atlox 4912/Atlas G-5000, a excepción de la emulsión E (2) 30/2,5/0,5 que presenta los valores más altos de los módulos en la serie. Esto refleja un fuerte impacto del tiempo de envejecimiento en esta emulsión (ver más detalladamente en la sección correspondiente, más adelante). De todas formas, merece la pena indicar que el envejecimiento de 2 a 15 días, no influye en general ni en los esfuerzos críticos ni en las deformaciones críticas.

A partir de los resultados obtenidos se puede afirmar, pues, que la salida de zona lineal no es sensible al cambio de concentración relativa de los tensioactivos copoliméricos usados.

B.- Influencia de la combinación de tensioactivos en los espectros mecánicos.

En los espectros mecánicos (Figs. 3.2.3.3 y 3.2.3.4) se aprecia, al igual que en los barridos de esfuerzo, que los valores de G' y G'' aumentan al hacerlo la relación másica Atlas G-5000/Atlox 4912 en las emulsiones formuladas con ambos copolímeros. La emulsión formulada con Atlas G-5000 como único copolímero presenta valores ligeramente inferiores a los de la emulsión con 0,5% de Atlox 4912, aunque a los 15 días de envejecimiento las diferencias no son significativas.

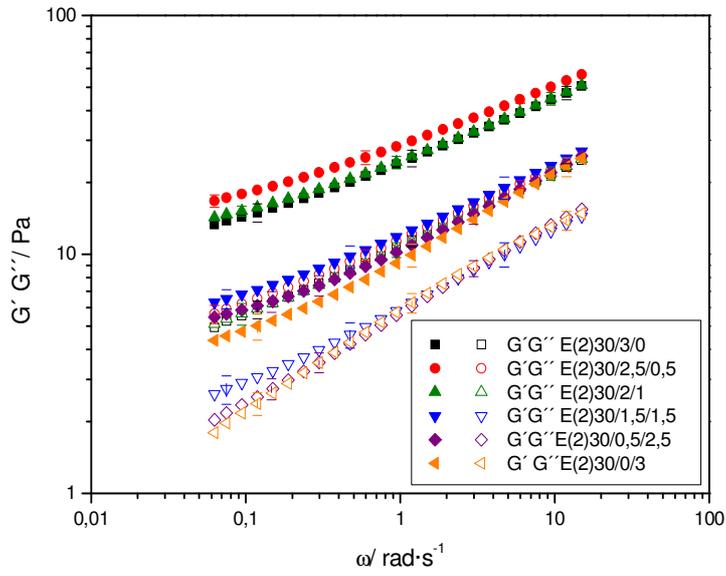


Fig.3.2.3.3.- Influencia de la composición en los espectros mecánicos a los dos días de preparación. $T=20^{\circ}$ C.

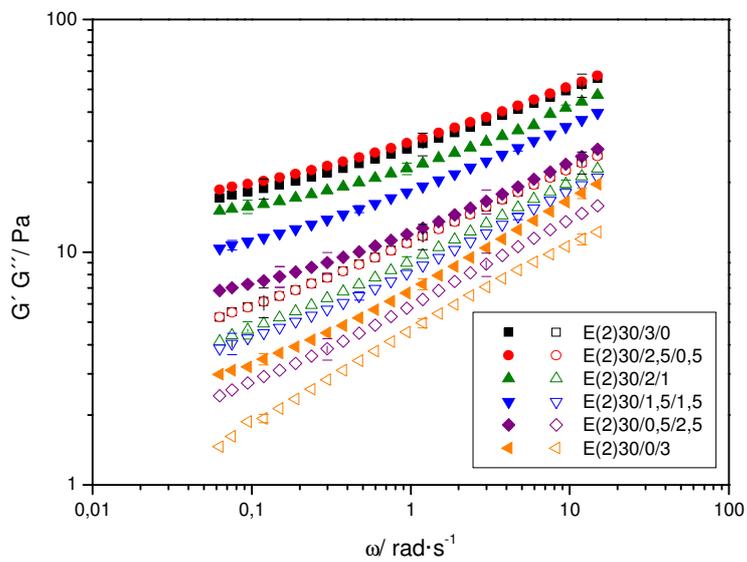


Fig.3.2.3.4.- Influencia de la composición en los espectros mecánicos a los quince días de preparación. $T=20^{\circ}$ C.

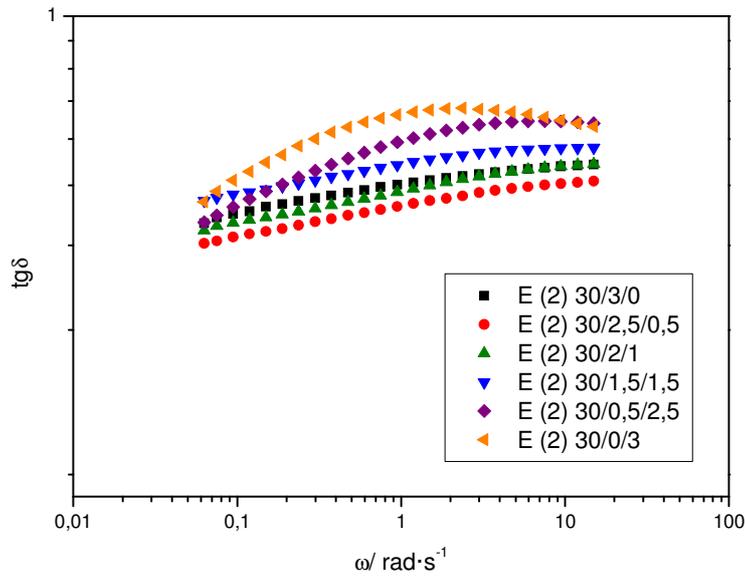


Fig.3.2.3.5.- Influencia de la frecuencia sobre la tangente de pérdidas para las diferentes combinaciones de copolímeros empleadas en la formulación de las emulsiones, a los dos días de preparación. $T=20^{\circ}\text{C}$.

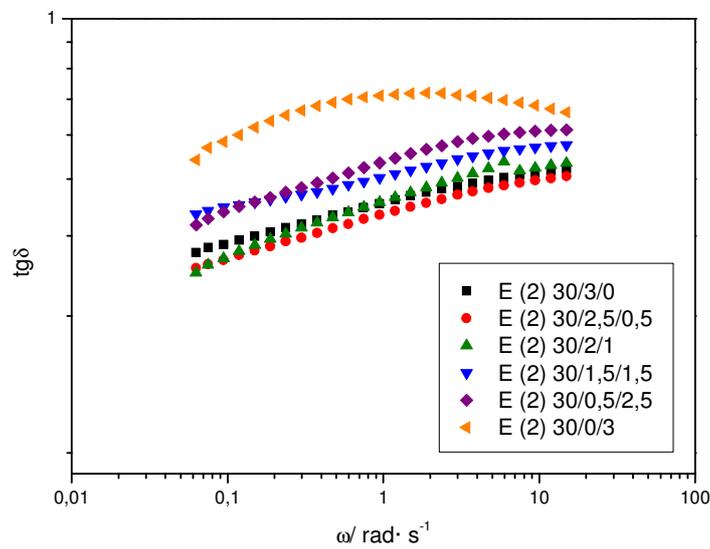


Fig.3.2.3.6.- Influencia de la frecuencia sobre la tangente de pérdidas para las diferentes combinaciones de copolímeros empleadas en la formulación de las emulsiones, a los quince días de preparación. $T=20^{\circ}\text{C}$.

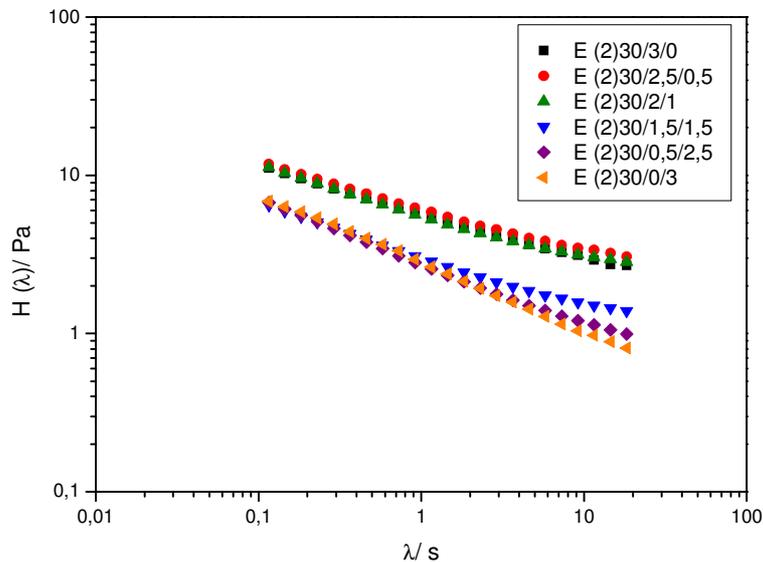


Fig.3.2.3.7.- Influencia de la composición en los espectros de relajación a los dos días de preparación. $T=20^{\circ}\text{C}$.

Un análisis más detallado de los espectros mecánicos a los dos días de envejecimiento revela la existencia de dos grupos de emulsiones, atendiendo a los valores de los módulos dinámicos. Por un lado, se puede identificar un grupo al que pertenecen las emulsiones E(2)30/3/0, E(2)30/2,5/0,5 y E(2)30/2/1 (relaciones másicas Atlas G-5000/Atlox 4912 iguales o superiores a 2,0; $RM \geq 2,0$) que se caracterizan por presentar espectros mecánicos prácticamente paralelos entre sí y valores similares de los módulos viscoelásticos dinámicos, lo que sugiere la existencia de una estructura coloidal similar en estas emulsiones.

Por otro lado se agrupan las emulsiones con valores de $RM \leq 1,0$ (emulsiones: E(2)30/1,5/1,5, E(2)30/0,5/2,5 y E(2)30/0/3). Los espectros mecánicos de este grupo de emulsiones presentan valores de los módulos marcadamente inferiores a los del grupo anterior. Se caracterizan por un descenso de los módulos a medida que desciende la relación másica Atlas G-5000/Atlox 4912. Además se produce un cambio en la forma del espectro mecánico respecto a los anteriores cuando la concentración de Atlas G-5000 se reduce a una concentración crítica del 0,5% ($RM = 0,2$), tal como se observa mejor en la representación de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia (Figura 3.2.3.5). En dicha figura se

puede comprobar que en todos los casos $\text{tg}\delta < 1$, ya que G'' es menor que G' . El descenso de la concentración de Atlas G-5000 al 1,5% (RM = 1,0) causa una caída importante de los módulos, pero no un cambio de forma del espectro mecánico (Figura 3.2.3.3), indicando que el espectro de relajación será cualitativamente similar a los anteriores (Figura 3.2.3.7). Además, se observa claramente como la concentración de 0,5% de Atlas G-5000 (RM = 0,2), no sólo es crítica para un cambio cualitativo, sino que también cuantitativo de comportamiento. La ausencia de Atlas G-5000 (RM = 0) en la formulación de la emulsión repercute en un cambio drástico en el espectro mecánico, que predice un proceso de relajación más rápido que para el resto de las emulsiones.

Los fenómenos antes descritos se observan tanto a los 2 días como a los quince días de preparación (Figuras 3.2.3.4 y 3.2.3.6).

Un método más preciso para evaluar los cambios de forma en los espectros mecánicos consiste en utilizar un factor de superposición vertical y comprobar si los espectros mecánicos se superponen. Es decir, si se toma una de las emulsiones como referencia, en este caso E(2)30/2,5/0,5, y se calcula el factor por el cual se consigue aproximar los valores de G' y G'' de todas las emulsiones a los de la emulsión de referencia. La Figura 3.2.3.8, demuestra que la forma de los espectros mecánicos no cambia al disminuir la concentración de Atlas G-5000 entre un 3% y un 1,5% (descenso de RM de infinito a 1,0). Se observa un cambio claro al reducirse al 0,5% (RM = 0,2), que es más acusado cuando se retira dicho copolímero anfifílico de la formulación. De hecho, en estos dos casos sus espectros no se pueden superponer sobre el resto. Los factores verticales de superposición (Tabla 3.2.3.2) permiten detectar bien la concentración crítica que delimita los dos grupos de emulsiones antes definidos. El paso de la formulación E(2)30/2/1 (RM= 2) a la E(2)30/1,5/1,5 (RM=1) implica que se multipliquen por dos los valores de los factores de superposición a los dos días de preparación, reflejando el marcado descenso de los módulos al disminuir el porcentaje de Atlas G-5000 de un 2% a un 1,5% y aumentar el de Atlox 4912 del 1% al 1,5%. Es decir con un cambio de RM de 2,0 a 1,0.

Sin embargo, tras quince días de envejecimiento (Fig 3.2.3.9), los cambios son más suaves, confirmando lo que claramente demuestra la representación de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia (Figura 3.2.3.6).

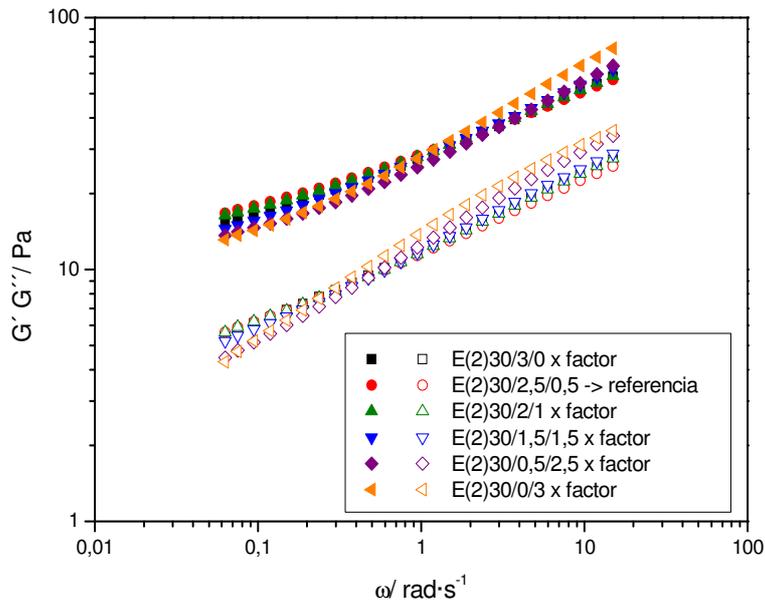


Fig. 3.2.3.8. Aplicación de un factor vertical a los espectros mecánicos realizados a los dos días de preparación. $T=20^{\circ}\text{C}$.

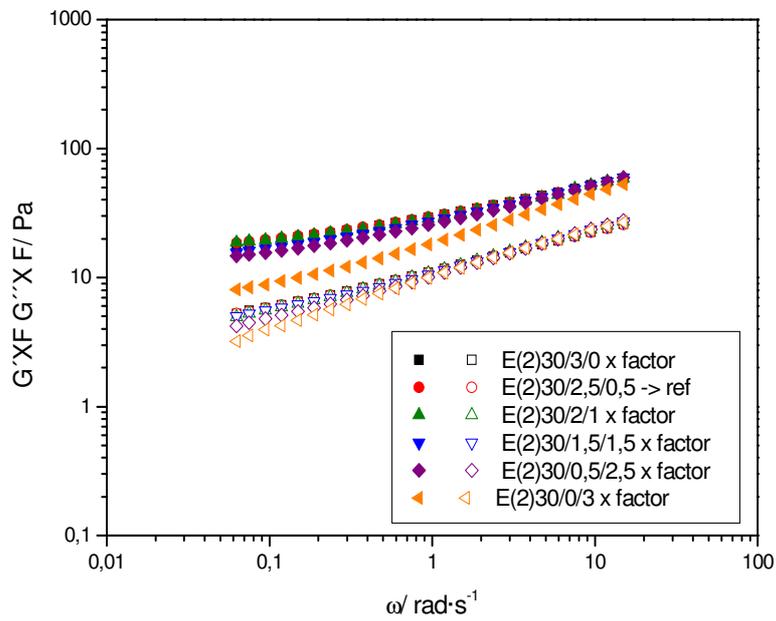


Fig. 3.2.3.9. Aplicación de un factor vertical a los espectros mecánicos realizados a los quince días de preparación. $T=20^{\circ}\text{C}$.

Tabla 3.2.3.2.- Factores verticales aplicados a los módulos dinámicos de los espectros realizados a los dos días y a los quince días.

	A los dos días		A los quince días	
	$F_{G'}$	$F_{G''}$	$F_{G'}$	$F_{G''}$
E(2) 30/3/0	1,15	1,1	1,05	1
E(2) 30/2,5/0,5	Referencia	Referencia	Referencia	Referencia
E(2) 30/2/1	1,15	1,1	1,25	1,20
E(2) 30/1,5/1,5	2,3	2	1,50	1,30
E(2) 30/0,5/2,5	2,5	2,2	2,15	1,78
E(2) 30/0/3	3	2,4	2,70	2,20

C. Influencia de la combinación de tensioactivos en la distribución de tamaños de gota.

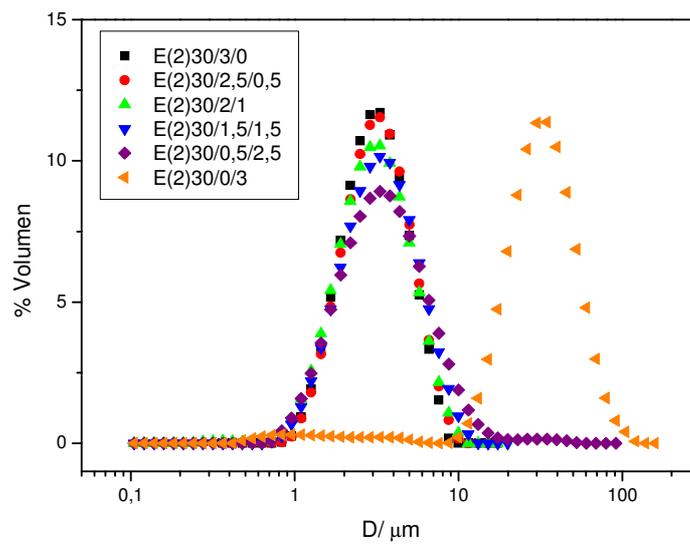


Figura 3.2.3.10. Influencia de la composición en la DTG a los dos días de preparación. T=20⁰ C.

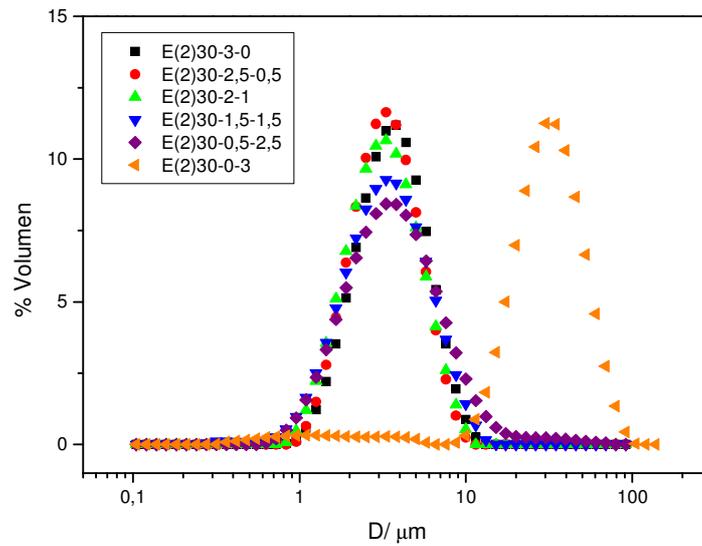


Figura 3.2.3.11. Influencia de la composición en la DTG a los quince días de preparación. T=20⁰ C.

Como se observa en la figura 3.2.3.10, a los dos días de preparación, la distribución de tamaños de gota es más ancha a medida que disminuye RM en las emulsiones formuladas con los dos copolímeros anfifílicos, desplazándose la cola de tamaños más grandes hacia la derecha. Estos resultados son avalados por el progresivo aumento del parámetro “span” (Ver Tabla 3.2.3.3.). La distribución se desplaza drásticamente hacia tamaños mucho más grandes cuando se elimina de la formulación al tensioactivo copolimérico más hidrófilo, el Atlas G-5000. Es evidente el efecto tremendamente positivo de la inclusión de al menos un 0,5% de Atlas G-5000 en la formulación.

Tabla 3.2.3.3. Valores de diámetros medios procedentes de la DTG a los dos días y a los quince días. T=20⁰ C.

	A los dos días de preparación			A los quince días de preparación		
	D [3,2] (μm)	D [4,3] (μm)	Span	D [3,2] (μm)	D [4,3] (μm)	Span
E(2)30/3/0	2,59	3,12	1,20	2,69	3,46	1,43
E(2)30/2,5/0,5	2,66	3,24	1,23	2,74	3,34	1,22
E(2)30/2/1	2,38	3,11	1,36	2,62	3,31	1,35
E(2)30/1,5/1,5	2,52	3,46	1,43	2,67	3,54	1,58
E(2)30/0,5/2,5	2,72	4,00	1,73	2,80	4,48	1,90
E(2)30/0/3	12,11	29,20	1,16	13,30	30,82	1,29

En la Tabla 3.2.3.3 se observa que los diámetros medios de Sauter no siguen una tendencia continua con el valor de RM cuando está presente el copolímero anfifílico Atlas G-5000. No obstante, los valores más pequeños de los diámetros de Sauter tanto a los dos, como a los quince días de envejecimiento los presenta una emulsión formulada con los dos copolímeros, concretamente la de RM =2. Dicha tabla indica que una reducción excesiva del porcentaje de Atlas G-5000 (a 0,5%), lo que implica RM = 0,2, provoca un aumento claro de los diámetros de Sauter y volumétrico, así como de la polidispersión de la distribución. Este último resultado es una indicación de lo que va a ocurrir si se opta por la no utilización de Atlas G-5000, que provoca un drástico aumento del diámetro medio, que queda reflejado en un cambio muy brusco en el espectro viscoelástico dinámico (ver representación doblemente logarítmica de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia). Es evidente que la no utilización del tensioactivo más hidrófilo, capaz de estructurar agua en la fase continua alrededor de las gotas, provoca un aumento de la coalescencia durante la preparación de las emulsiones. El claro desplazamiento de la distribución de tamaños hacia la derecha debe atribuirse a un fenómeno de coalescencia inducida por energía mecánica durante el procesado (fenómeno de recoalescencia) y no de floculación ya que la misma naturaleza de la emulsión no avala la formación de flóculos permanentes. Estos son más esperables en emulsiones formuladas con proteínas, cuando se producen fenómenos como la floculación por puentes o por agotamiento (McClements, 2005). La floculación por agotamiento (“depletion”) puede ocurrir también en emulsiones formuladas con tensioactivos, cuando la concentración de micelas en el medio continuo es limitada (Fairhurst, 1983). Una de las soluciones a este problema consiste en aumentar suficientemente la concentración de tensioactivo. De esta forma, cuando se usan tensioactivos no iónicos las interacciones estéricas basadas en una competición por estructurar agua mediante puentes de hidrógeno logran aumentar la viscosidad del medio y evitar el desplazamiento de las micelas que se encuentran alrededor de las gotas emulsionadas. La ausencia de flóculos resistentes a las condiciones de dilución y bombeo que aplica el equipo Malvern Mastersizer 2000 es avalado por el hecho de que las emulsiones antes de dilución ya se caracterizan por sufrir coalescencia, tal como indican los resultados reológicos (descenso de G' a las frecuencias más bajas, claro aumento de la tangente de pérdidas en todo el intervalo de frecuencias).

Es interesante reparar en que la emulsión formulada con 3% de Atlas G-5000 (sin presencia de Atlox 4912) se caracteriza por poseer tamaños medios de gotas y comportamiento viscoelástico lineal mucho mejores que la formulada sólo con Atlox 4912. El primer factor a comentar es que mientras el Atlas G-5000 (HLB: 16,9) es un copolímero de bloque con propiedades de tensioactivo hidrófilo, el

Atlox 4912 es de carácter predominantemente hidrófobo (HLB: 5-6). Por tanto, es lógico que funcione peor en emulsiones O/W (las preparadas en este estudio) que en W/O. El análisis de los datos de tensión interfacial (Tabla 3.2.3.4.), revela que tanto el Atlas G-5000, como el Atlox 4912 son capaces de reducir la tensión interfacial agua/pineno, siendo mucho más importante el descenso de tensión interfacial cuando se usa una mezcla de ambos. El hecho de que la tensión interfacial sea más baja cuando se usa Atlox 4912 ($2,31 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) que cuando se usa Atlas G-5000 ($5,18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) no implica necesariamente que los tamaños de gotas tengan que ser menores cuando se usa sólo Atlox 4912 (los resultados experimentales son evidentes). De hecho, lo que se deduce de estos resultados es que el Atlox 4912 debe ser mejor emulsionante para emulsiones W/O y que el Atlas G-5000 para emulsiones O/W. Es probable que la interfase formada por Atlox 4912 cuando se fuerza su papel como emulsionante O/W se caracterice por una fuerte penetración de la fracción hidrófoba en el interior de la gota de alfa-pineno y, por tanto una débil extensión de la hidrófila hacia el medio continuo, perdiendo posibilidades de fomentar interacciones estéricas por estructuración de agua, mediante puentes de hidrógeno. Esto implicaría que la monocapa de Atlox-4912 aportaría una menor protección a la integridad de las gotas durante el proceso de homogeneización. El tamaño de las gotas producido bajo condiciones de turbulencia disminuye al disminuir la tensión interfacial o al aumentar la densidad de la fase continua (Walstra P., 1993a).

Tabla 3.2.3.4.- Tensión interfacial. $T=20^{\circ} \text{C}$.

Interfase	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
Agua-pineno	23,31
0.1%Atlas G-5000en agua-pineno	5,18
Agua-0.1% Atlox 4912 en pineno	2,31
0.05%Atlas G-5000en agua-0.05% Atlox 4912 en pineno	0,79

A los quince días de envejecimiento, la comparación de distribuciones (Fig. 3.2.3.11) indica una dependencia similar respecto a la relación RM (Atlas G-5000/Atlox 4912) observada a los dos días de preparación, a excepción del caso de la emulsión E(2)30/2,5/0,5 que presenta una distribución ligeramente mejor (más estrecha) que la de la E(2)30/3/0, tal como se deduce de la cola

correspondiente a los tamaños más grandes y del menor valor que presenta el parámetro span (1,22 vs 1,43). Una comparación global revela la existencia de una buena estabilidad de los diámetros medios de Sauter, ligeros aumentos de los diámetros medios volumétricos y también del parámetro “span”, que apuntan a la existencia de una ligera desestabilización por coalescencia. En cualquier caso, la estabilidad de las emulsiones formuladas E(2)30/2,5/0,5 y E(2)30/2/1, merece ser especialmente destacada. Más adelante se ofrece un análisis más detallado del efecto de envejecimiento, utilizando diversos parámetros.

D.- Influencia de la combinación de copolímero anfifílico en las curvas de flujo.

En las figuras 3.2.3.12 y 3.2.3.13 se presentan las curvas de flujo, una vez corregidas las viscosidades por la ecuación de Krieger para tener en cuenta la distribución de velocidades de cizalla a lo largo del radio del sensor de placas paralelas. En ambas figuras se observa que las muestras estudiadas presentan comportamiento pseudoplástico.

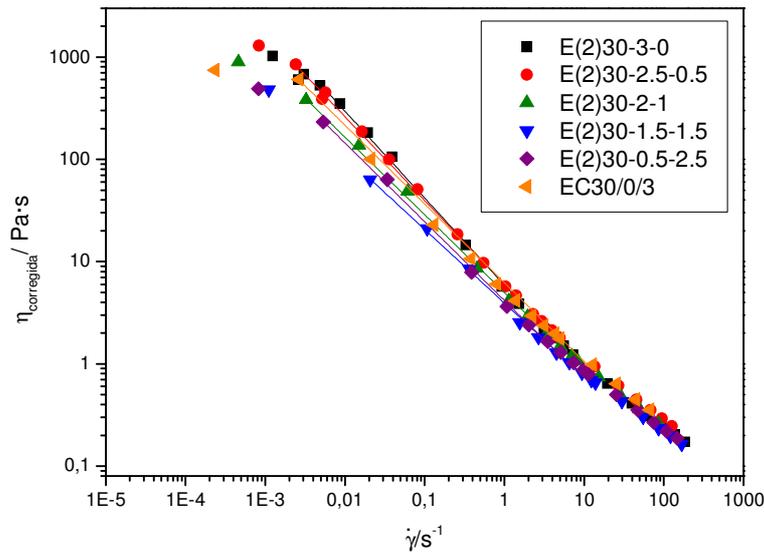


Figura 3.2.3.12. Influencia de la combinación de copolímeros anfifílicos en las curvas de flujo a los dos días. T=20⁰ C.

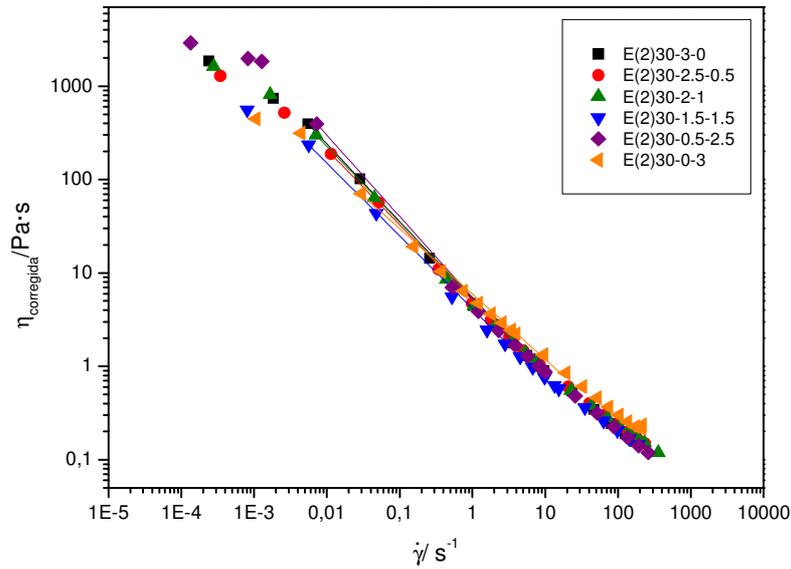


Figura 3.2.3.13. Influencia de la combinación de copolímeros anfífilos en las curvas de flujo a los quince días. T=20⁰C.

En las tablas 3.2.3.5 y 3.2.3.6 se muestran los parámetros de ajuste correspondientes al intervalo de velocidades de cizalla en que se cumple la ley de la potencia: $\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)}$, donde K es el coeficiente de consistencia, que coincide en valor numérico con la viscosidad calculada a 1 s⁻¹ y n es el índice de flujo.

Tabla 3.2.3.5.- Parámetros de ajuste a la ley de la potencia en el intervalo de velocidades de cizalla en que se cumple para las curvas de flujo realizadas a los días de preparación. T=20⁰ C.

	K=η ₁ (Pa·s)	E _k	n-1	E _{n-1}	n	Chi ²	R ²
E(2)30/3/0	5,90	0,11	-0,85	-	0,15	0,013	0,996
E(2)30/2,5/0,5	5,98	0,75	-0,82	0,002	0,18	34,5	0,991
E(2)30/2/1	4,98	0,08	-0,76	-	0,24	0,37	0,997
E(2)30/1,5/1,5	3,92	0,03	-0,72	-	0,28	0,29	0,999
E(2)30/0,5/2,5	4,17	0,05	-0,77	-	0,23	8,56	0,998
E(2)30/0/3	6,21	0,07	-0,77	-	0,23	50,01	0,998

Tabla 3.2.3.6.- Parámetros de ajuste a la ley de la potencia en el intervalo de velocidades de cizalla en que se cumple para las curvas de flujo realizadas a los quince días de preparación. T=20^o C.

	$K=\eta_1$ (Pa)	E_k	$n-1$	E_{n-1}	n	Chi^2	R^2
E(2)30/3/0	5,23	0,12	-0,83	0,004	0,17	0,63	0,999
E(2)30/2,5/0,5	5,13	0,14	-0,81	0,01	0,19	0,34	0,999
E(2)30/2/1	5,54	0,02	-0,81	-	0,19	1,89	0,999
E(2)30/1,5/1,5	4,14	0,01	-0,79	-	0,21	0,17	0,999
E(2)30/0,5/2,5	5,43	0,02	-0,87	-	0,13	1,50	0,999
E(2)30/0/3	5,95	0,09	-0,70	-	0,30	1,25	0,997

Un análisis de los parámetros de ajuste pone de manifiesto que no existe ninguna tendencia en los mismos con la relación de copolímeros empleada en la formulación de las emulsiones estudiadas, independientemente del tiempo de envejecimiento. De dichos parámetros, destacar el fuerte carácter pseudoplástico de las emulsiones cuando éstas son sometidas a ensayos de flujo (valores del índice de flujo, n , muy próximos a 0). Este hecho se observa tanto a los dos días como a los quince días de preparación.

E.- Estudio de envejecimiento.

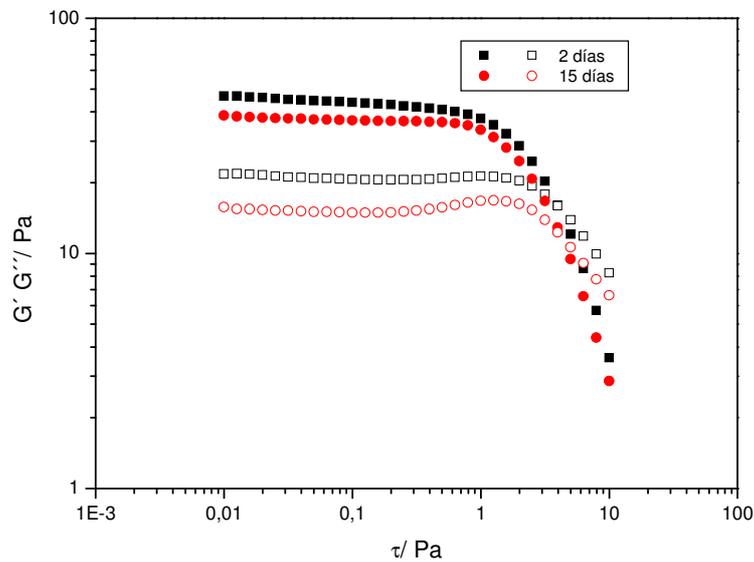
E.1.- E (2) 30/3/0.

Los resultados de DTG (Fig. E.1.d.) revelan que en quince días de envejecimiento se aprecia la existencia de un ligero proceso de desestabilización por coalescencia ya que se observa un desplazamiento de la curva hacia la derecha y que los valores (Tabla E.1.1.) de todos los parámetros de la distribución aumentan con el tiempo.

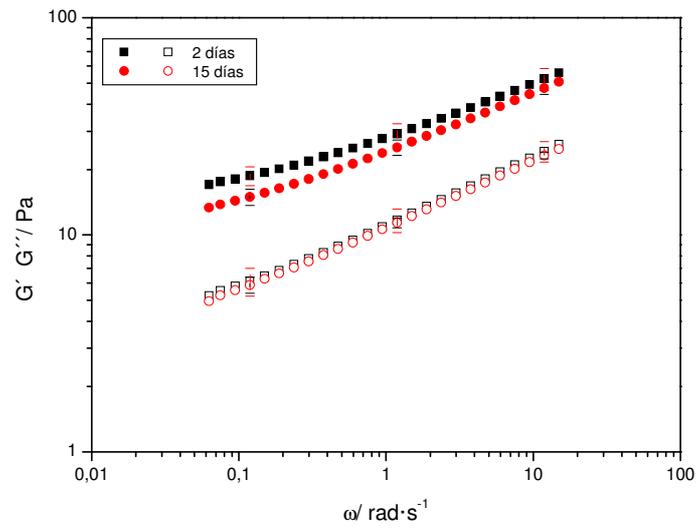
La diferencia entre los esfuerzos críticos para salida de zona lineal (Fig E.1.a. y Tabla E.1.1.) no se puede considerar significativa y las deformaciones críticas correspondientes son idénticas, por tanto, no son sensibles a la pequeña coalescencia detectada mediante difracción láser. Por el contrario, los ensayos viscoelásticos dinámicos (Fig. E.1.b.) sí reflejan el inicio del proceso de desestabilización por coalescencia. Los valores de G' disminuyen con el tiempo de envejecimiento, tanto en el ensayo de barrido de esfuerzo como en el de frecuencia. Este efecto es estadísticamente significativo a las frecuencias más bajas. Claramente G' es más sensible a la coalescencia que G'' , dado que esta última permanece totalmente inalterada en quince días. Por tanto, el incipiente proceso de

desestabilización por coalescencia sería también detectado comparando los valores de la tangente de pérdidas, sobre todo a baja frecuencia.

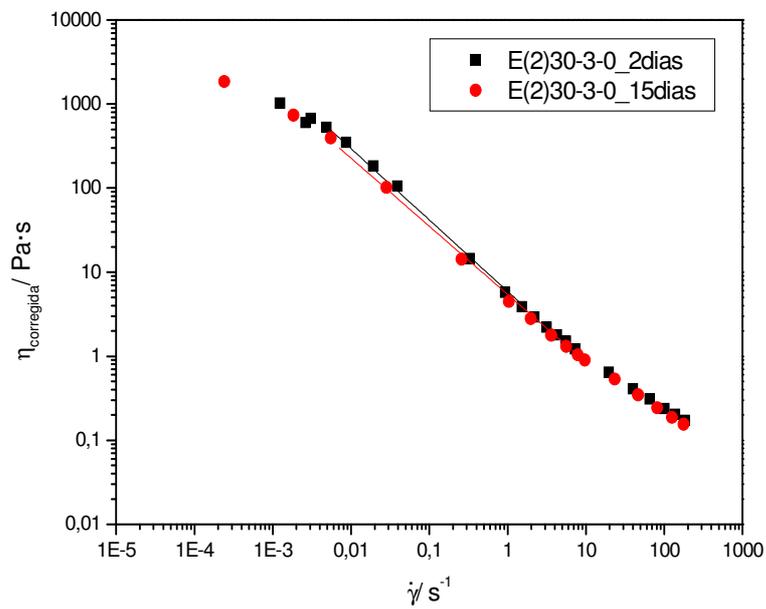
Se puede observar también que las curvas de flujo (Fig. E.1.c. y Tabla E.1.1.) no son especialmente sensibles a los cambios de estructura que ocurren en quince días. La evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla, indica que la modificación de la estructura de la emulsión con la velocidad de cizalla es similar a los dos y a los quince días de envejecimiento. No obstante, la viscosidad calculada a $1s^{-1}$ disminuye ligeramente a los quince días e igualmente el índice de flujo aumenta también en pequeña medida, de forma coherente con la existencia de ligera coalescencia.



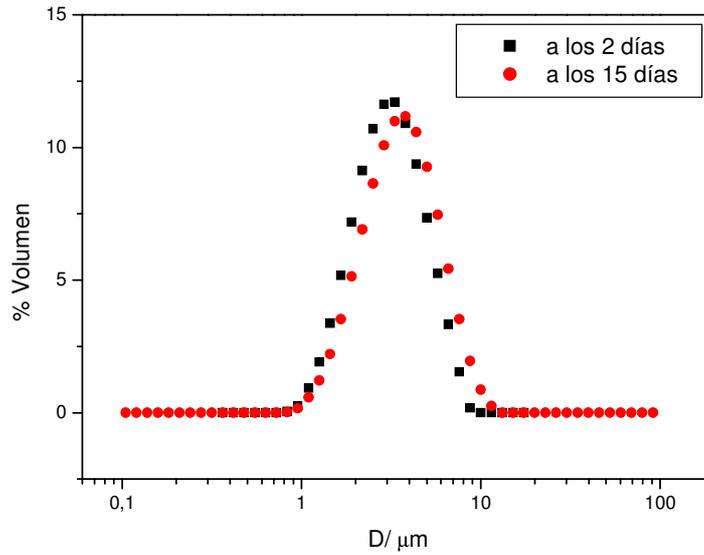
E.1.a.- Influencia del tiempo de envejecimiento en el barrido de esfuerzos de la emulsión E(2)30/3/0. $T=20^{\circ}C$.



E.1.b.- Influencia del tiempo de envejecimiento en el espectro mecánico de la emulsión E(2)30/3/0. $T=20^{\circ}\text{C}$.



E.1.c.- Influencia del tiempo de envejecimiento en las curvas de flujo de la emulsión E (2)30/3/0. $T=20^{\circ}\text{C}$.

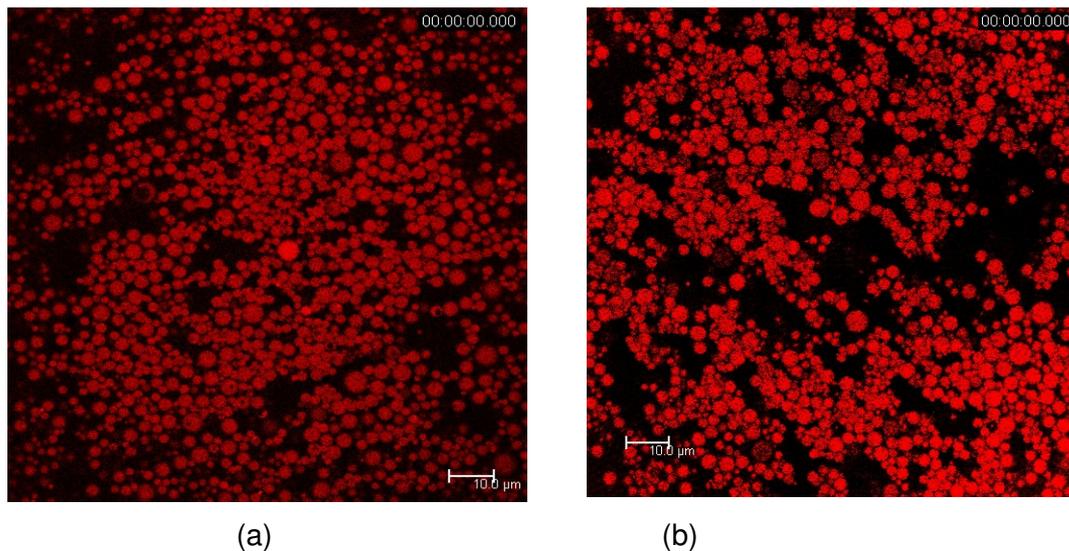


E.1.d. Influencia del tiempo de envejecimiento en la DTG de la emulsión E (2)30/3/0. T=20⁰ C.

Microfotografías confocal realizadas a la emulsión E(2) 30/3/0 a los 2 y a los 15 días de preparación (Micrografía E.1.a y E.1.b) corroboran lo que se ha mencionado anteriormente, la existencia de una ligera coalescencia con el tiempo de envejecimiento.

Tabla E.1.1.- Influencia del tiempo de envejecimiento en el intervalo viscoelástico lineal, la DTG y propiedades de flujo para la emulsión E(2)30/3/0. T=20⁰ C.

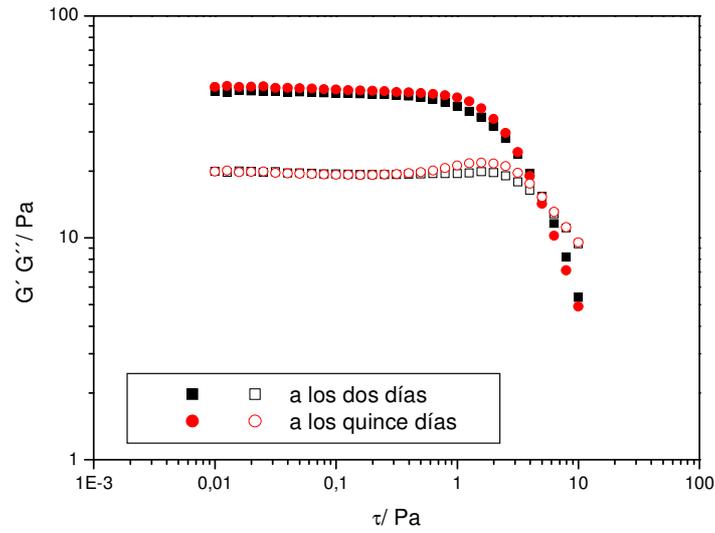
E(2)30/3/0	LVR		DTG			Propiedades de flujo	
	τ_c (Pa)	γ_c	D[3,2](μm)	D[4,3](μm)	Span	η_1 (Pa·s)	n
A los dos días	0,25	0,002	2,59	3,12	1,20	5,90	0,15
A los quince días	0,20	0,005	2,69	3,46	1,43	5,23	0,17



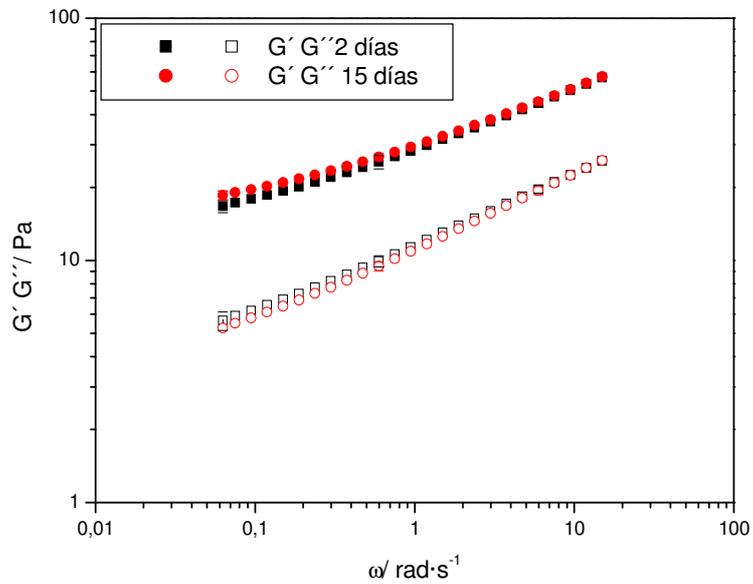
Micrografía E.1.- Microscopía confocal de la emulsión E(2)30/3/0 a los dos días (a) y a los quince días (b) de envejecimiento.

E.2.- E (2) 30/2,5/0,5

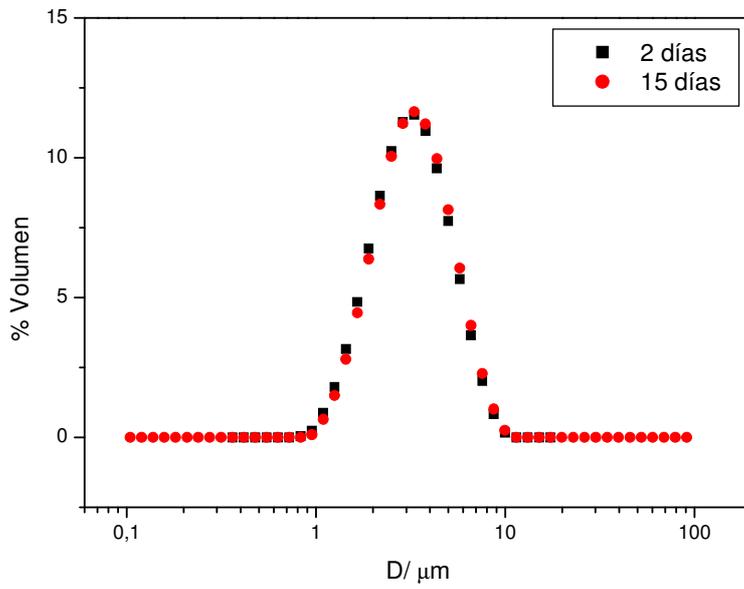
Esta emulsión, tal como demuestran los resultados presentados en las siguientes figuras y tablas, no muestra ningún fenómeno de desestabilización durante los quince días de estudio. Los esfuerzos críticos, deformaciones críticas para salida de comportamiento viscoelástico lineal, los espectros mecánicos, las curvas de flujo y las distribuciones de tamaños de gotas (diámetros medio de Sauter, volumétrico y polidispersión) no varían significativamente entre 2 y 15 días de envejecimiento. Esto queda avalado por el estudio de reproducibilidad realizado.



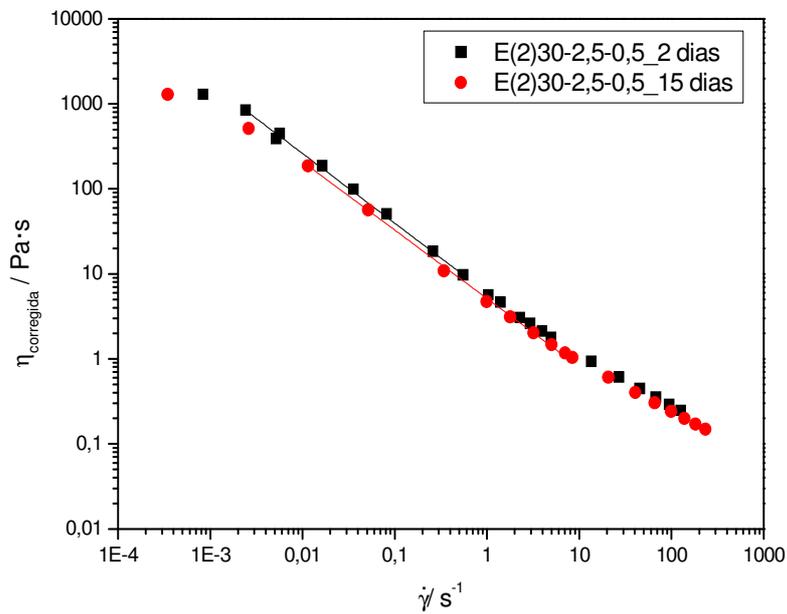
E.2.a. Influencia del tiempo de envejecimiento en el barrido de esfuerzo de la emulsión E (2) 30/2,5/0,5. $T=20^{\circ}$ C.



E.2.b. Influencia del tiempo de envejecimiento en el espectro mecánico de la emulsión E(2) 30/2,5/0,5. $T=20^{\circ}$ C.



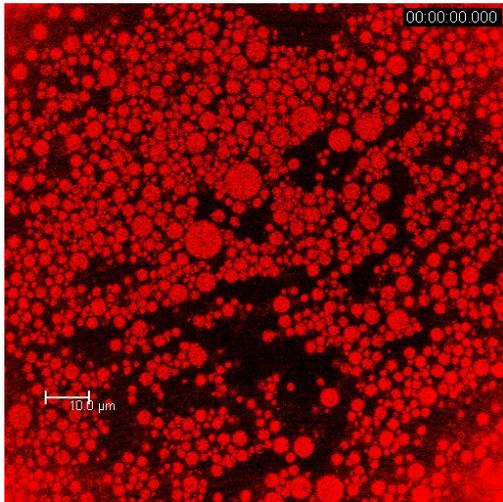
E.2.c. Influencia del tiempo de envejecimiento en la DTG de la emulsión E (2) 30/2,5/0,5. $T=20^\circ\text{C}$.



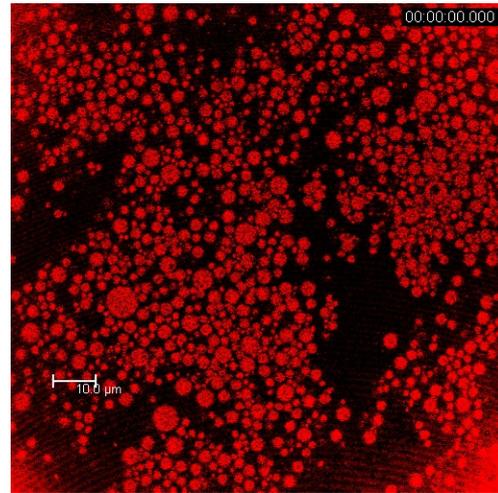
E.2.d. Influencia del tiempo de envejecimiento de las curvas de flujo de la emulsión E(2)30/2,5/0,5. $T=20^\circ\text{C}$.

Tabla E.2.1.- Influencia del tiempo de envejecimiento en el intervalo viscoelástico lineal, la DTG y las propiedades de flujo para la emulsión E(2)30/2,5/0,5. T=20^o C.

E(2)30/2,5/0,5	LVR		DTG			Propiedades de flujo	
	τ_c (Pa)	γ_c	D[3,2](μm)	D[4,3] (μm)	Span	η_1 (Pa·s)	n
A los dos días	0,40	0,008	2,66	3,24	1,23	5,98	0,18
A los quince días	0,32	0,006	2,74	3,34	1,22	5,13	0,19



(a)



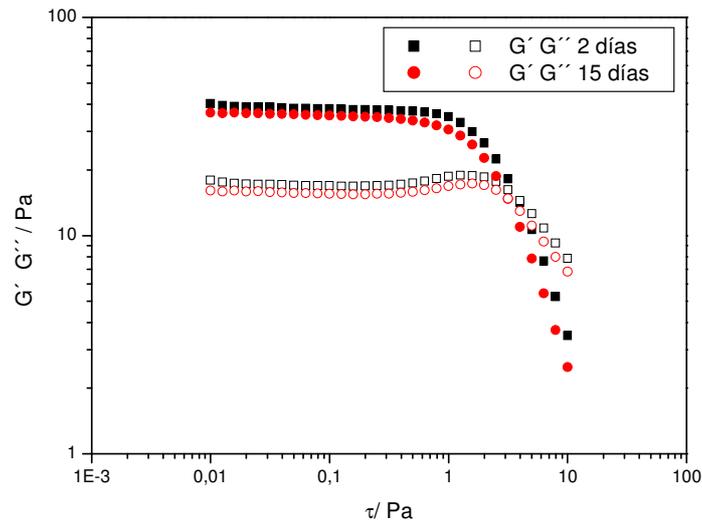
(b)

Micrografía E.2.- Microscopía confocal de la emulsión E(2)30/2,5/0,5 a los dos días (a) y a los quince días (b) de envejecimiento.

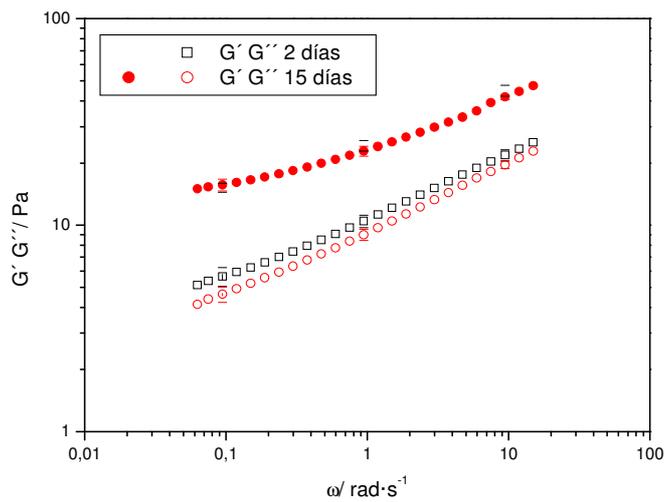
Estos resultados demuestran que está justificado ajustar la formulación de las emulsiones y que la adición de una pequeña cantidad del copolímero de menor HLB (Atlox 4912) repercute en un mejor comportamiento frente a la coalescencia, debido probablemente a que debe estar localizado fundamentalmente en la interfase de las gotas de alfa-pineno, mejorando su resistencia mecánica. El efecto positivo de la adición de un 0,5% de Atlox 4912 (RM: 5) también queda reflejado en que el diámetro medio volumétrico a los quince días es menor ($3,34 \pm 0,02$ vs $3,46 \pm 0,03$) que cuando no se usa este copolímero (RM: infinito).

E.3.- E (2) 30/2/1.

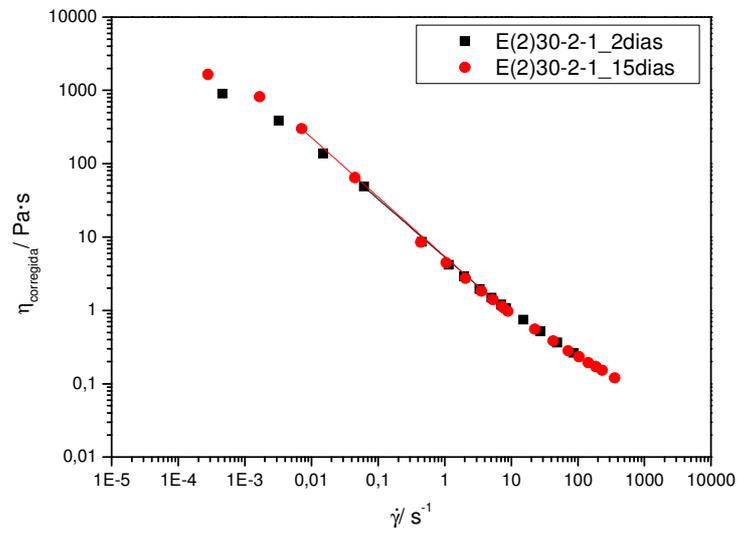
En este caso (emulsión con RM: 2) tampoco se puede afirmar que se manifieste un proceso significativo de desestabilización. Los parámetros de control anteriormente mencionados no presentan variaciones significativas, a excepción del diámetro medio volumétrico, que aumenta ligeramente a los 15 días de envejecimiento.



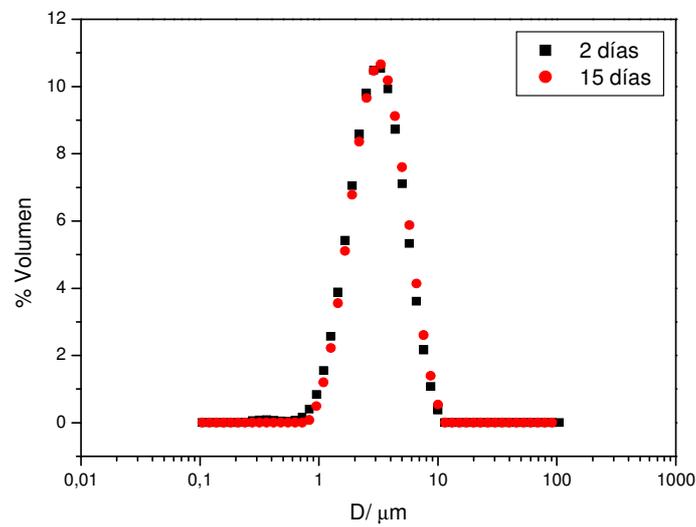
E.3.a. Influencia del tiempo de envejecimiento en el barrido de esfuerzo de la emulsión E (2)30/2/1. T=20⁰ C.



E.3.b. Influencia del tiempo de envejecimiento en los espectros mecánicos de la emulsión E(2)30/2/1. T=20⁰ C.



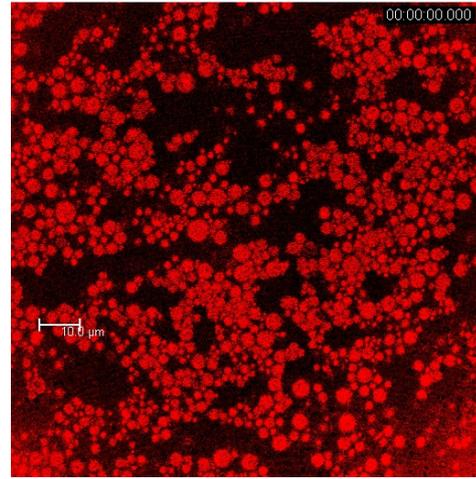
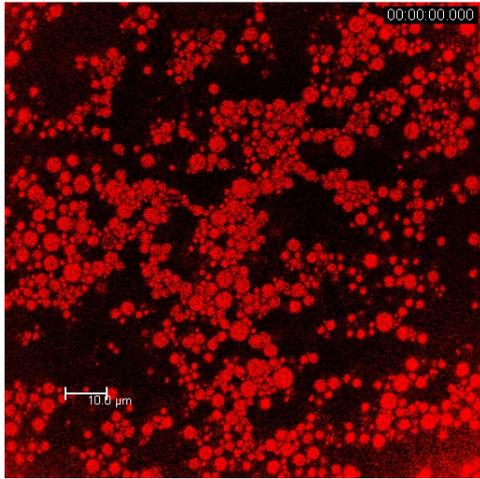
E.3.c. Influencia del tiempo de envejecimiento en las curvas de flujo para la emulsión E(2)30/2/1. T=20⁰ C.



E.3.d. Influencia del tiempo de envejecimiento en la DTG en la emulsión E (2) 30/2/1. T=20⁰ C.

Tabla E.3.1.- Influencia del tiempo de envejecimiento en el intervalo viscoelástico lineal, la DTG y propiedades de flujo para la emulsión E(2)30/2/1. T=20^o C.

E(2)30/2/1	LVR		DTG			Propiedades de flujo	
	τ_c (Pa)	γ_c	D[3,2](μm)	D[4,3] (μm)	Span	η_1 (Pa·s)	n
A los dos días	0,30	0,007	2,38	3,11	1,36	4,98	0,24
A los quince días	0,30	0,007	2,62	3,31	1,35	5,45	0,19



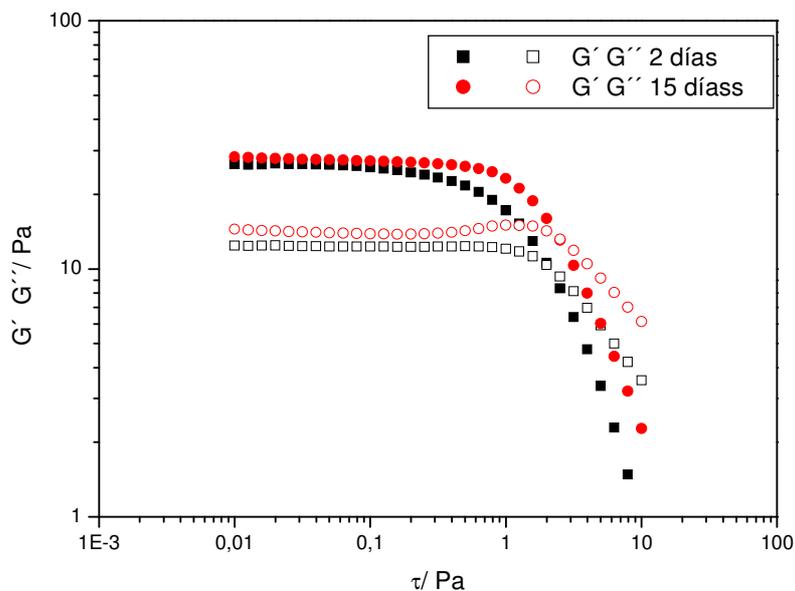
Micrografía E.3.- Microscopía confocal de la emulsión E(2)30/2/1 a los dos días (a) y a los quince días (b) de envejecimiento.

E.4.- E (2) 30/1,5/1,5.

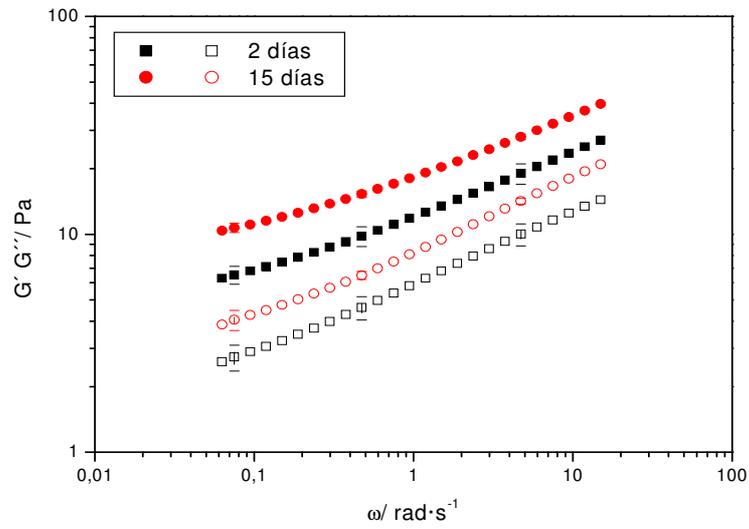
Respecto a la emulsión con RM 1, se puede decir que el esfuerzo crítico y deformación crítica que limitan la LVR (región viscoelástica lineal), los valores de G' y de G'' aumentan con el tiempo de envejecimiento de 15 días. Las curvas de flujo no muestran cambios significativos, tan solo ligeros aumentos de viscosidad a velocidades de cizalla bajas (0,01-0,1) s^{-1} . Estos resultados se pueden atribuir a la existencia de un fenómeno de floculación. Las curvas de DTG son muy parecidas entre sí, pero debe tenerse en cuenta que los protocolos de uso de la técnica de difracción láser procuran romper los flóculos para poder determinar tamaños de gotas individuales. En todo caso se aprecia un ligero incremento tanto del diámetro medio volumétrico, como del "span" (polidispersión de la distribución). El hecho de la aparición de floculación cuando la RM disminuye de 2,0 a 1,0 a los 15 días de envejecimiento se puede relacionar con el importante descenso de G' y de G'' , y el aumento de la tangente de pérdidas, observados a los 2 días de envejecimiento. El descenso de consistencia provoca

que los fenómenos gravitacionales basados en la diferencia de densidad entre el alfa-pineno y la fase continua no estén compensados por la viscoelasticidad del medio.

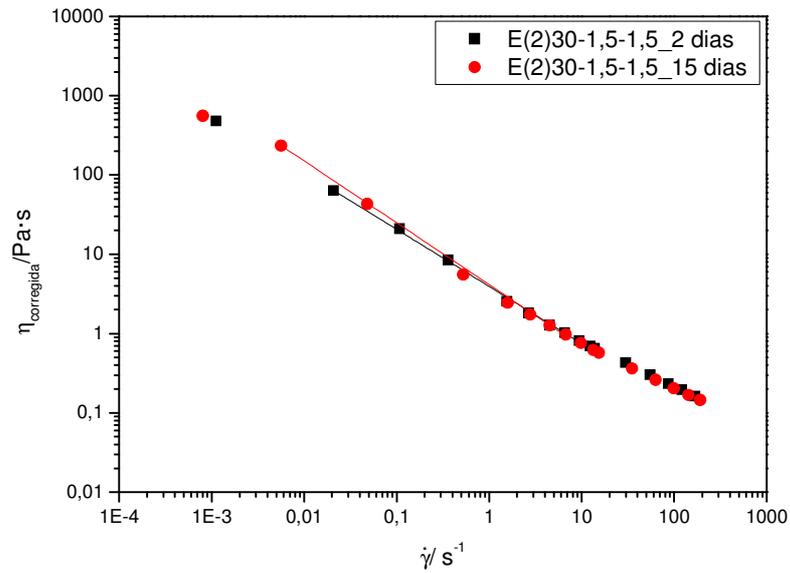
Desde un punto de vista fisicoquímico, la aparición de floculación cuando un 0,5 % de Atlas G-5000 es sustituido por un 0,5% de Atlox 4912, parece confirmar el importante papel que desempeñaba el primero en el medio continuo, favoreciendo las interacciones estéricas entre las gotas mediante la formación de puentes de hidrógeno con el agua. Se puede destacar que a pesar de que la emulsión esté más floculada a los 15 días de envejecimiento, apenas se aprecia coalescencia (ligeros aumentos de diámetro volumétrico y de “span”). Por tanto, se deduce que las interfases resisten bastante bien la presión debido al empaquetamiento de gotas. Este relativamente buen comportamiento se puede atribuir a la acumulación de Atlox 4912 en dichas interfases.



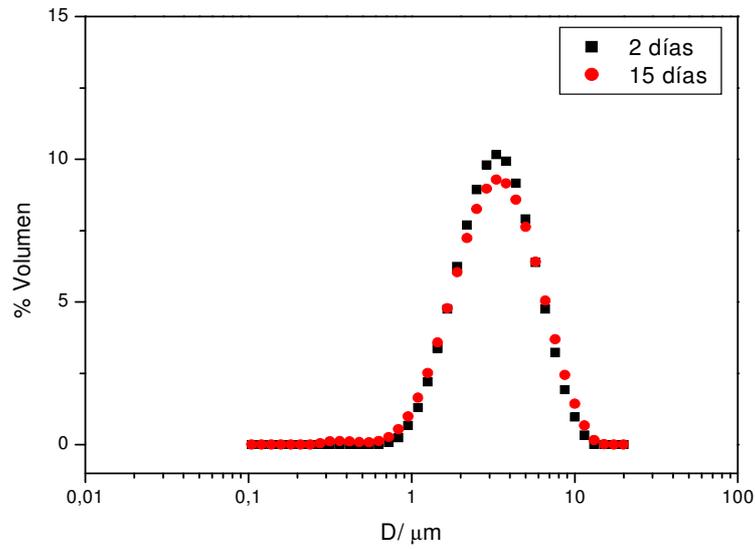
E.4.a. Influencia del tiempo de envejecimiento en el barrido de esfuerzo de la emulsión E (2)30/1,5/1,5. T=20⁰ C.



E.4.b. Influencia del tiempo de envejecimiento en el espectro mecánico de la emulsión E (2) 30/1,5/1,5. $T=20^{\circ}\text{C}$.



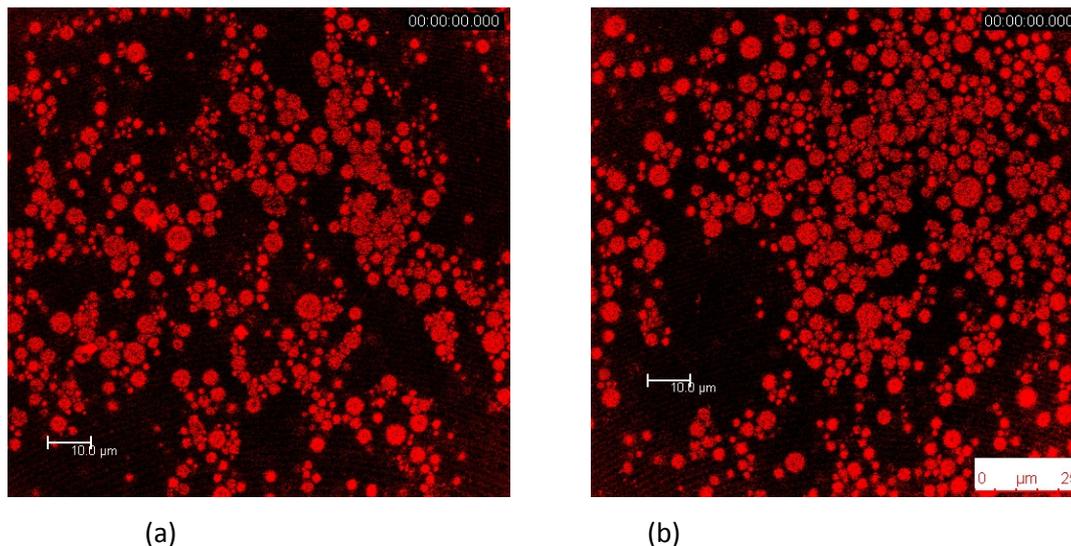
E.4.c. Influencia del tiempo de envejecimiento en las curvas de flujo de la emulsión E(2)30/1,5/1,5. $T=20^{\circ}\text{C}$.



E.4.d. Influencia del tiempo de envejecimiento en la DTG para la emulsión E (2)30/1,5/1,5. T=20⁰ C.

Tabla E.4.1.- Influencia del tiempo de envejecimiento en el intervalo viscoelástico lineal, la DTG y propiedades de flujo para la emulsión E(2)30/1,5/1,5. T=20⁰ C.

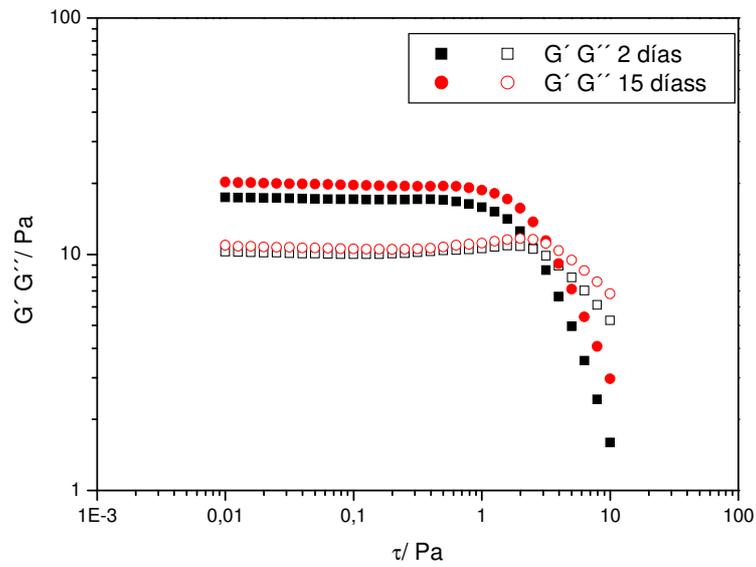
E(2)30/1,5/1,5	LVR		DTG			Propiedades de flujo	
	τ_c (Pa)	γ_c	D[3,2](μm)	D[4,3] (μm)	Span	η_1 (Pa·s)	n
A los dos días	0,16	0,006	2,52	3,46	1,43	3,92	0,28
A los quince días	0,32	0,011	2,67	3,55	1,58	4,14	0,21



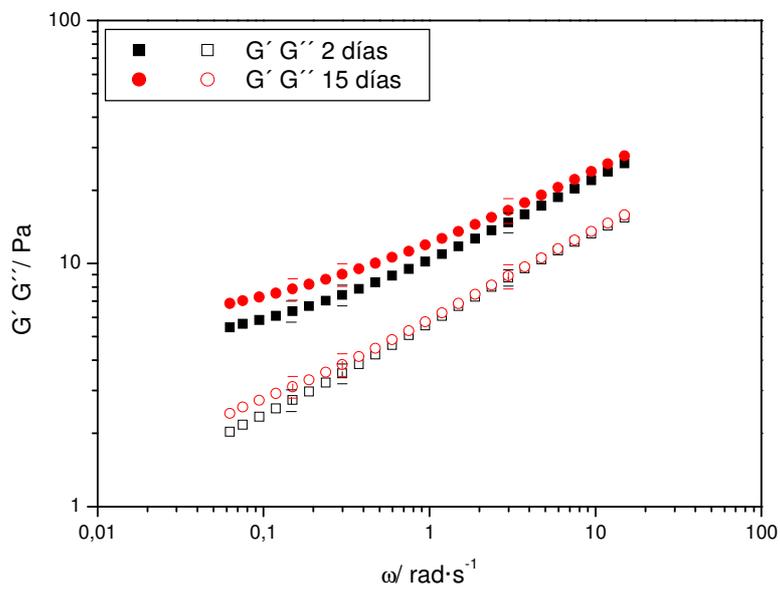
Micrografía E.3.- Microscopía confocal de la emulsión E(2)30/1,5/1,5 a los dos días (a) y a los quince días (b) de envejecimiento.

E.5.- E (2) 30/0,5/2,5.

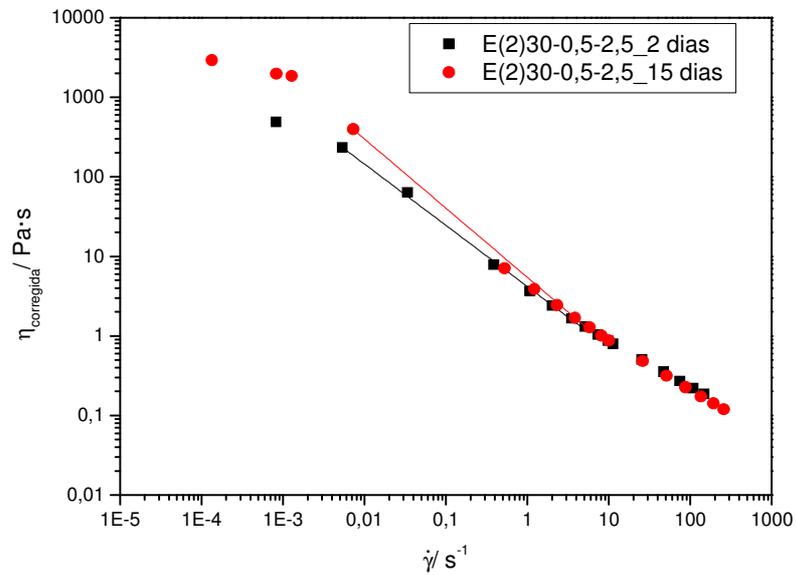
El envejecimiento en 15 días de esta emulsión, que se caracteriza por un valor de RM de 0,2, no se ve reflejado en la extensión de la LVR. Por el contrario, los espectros mecánicos revelan un aumento del módulo de almacenamiento, G' , que es estadísticamente significativo a las frecuencias más bajas. En el caso de G'' sólo se aprecia una tendencia, sobre todo a baja frecuencia, dado que los valores no son significativamente diferentes. No obstante la tendencia de su dependencia respecto a la frecuencia predice un mecanismo de relajación más lento cuando la emulsión está floculada. Respecto a la DTG, una visión global de la distribución no indica la existencia de una variación entre 2 y 15 días. No obstante, el diámetro medio volumétrico aumenta ligeramente, teniendo en cuenta la desviación estándar de la media. En cuanto a las curvas de flujo, se observa mayores viscosidades a las velocidades más bajas a los 15 que a los 2 días de envejecimiento y un ligero aumento con el tiempo del parámetro η_1 . El análisis global de los resultados avala la existencia de un proceso de floculación que es claramente dominante frente a una ligera coalescencia. Se confirma que la presencia de Atlox 4912 defiende bastante bien a la emulsión de un proceso de coalescencia, teniendo en cuenta que la concentración de Atlas G-5000 ha disminuido a un 0,5%. El descenso de consistencia debido a la reducción de la concentración de Atlas G-5000 no logra evitar que los fenómenos gravitacionales causen floculación, lo que predecía la desestabilización por cremado de esta emulsión.



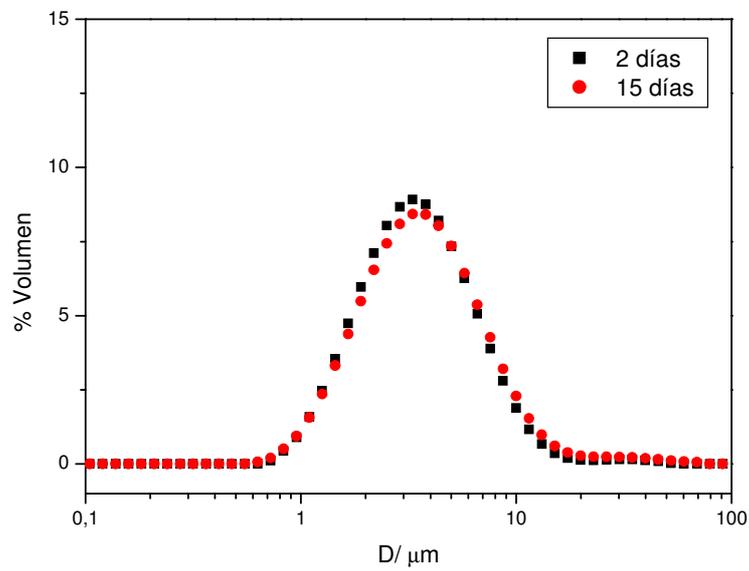
E.5.a. Influencia del tiempo de envejecimiento en el barrido de esfuerzo de la emulsión E (2)30/0,5/2,5. $T=20^{\circ}\text{C}$.



E.5.b. Influencia del tiempo de envejecimiento en el espectro mecánico de la emulsión E (2)30/0,5/2,5. $T=20^{\circ}\text{C}$.



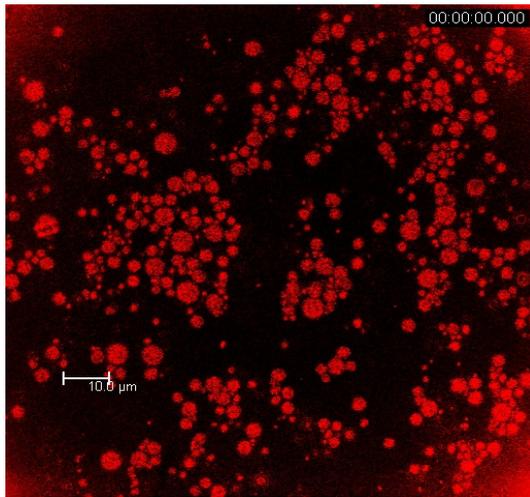
E.5.c. Influencia del tiempo de envejecimiento en las curvas de flujo de la emulsión E (2)30/0,5/2,5. $T=20^{\circ}\text{C}$.



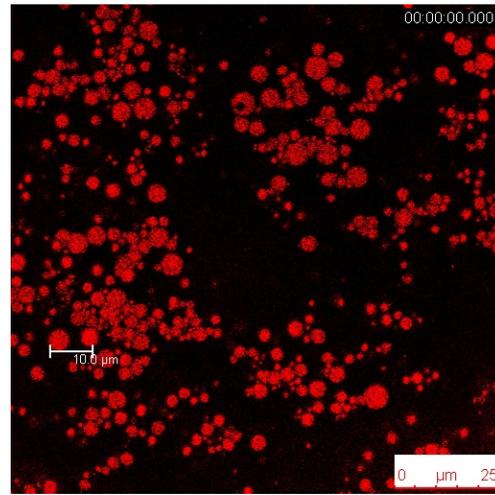
E.5.c. Influencia del tiempo de envejecimiento en las curvas de flujo de la emulsión E (2)30/0,5/2,5. $T=20^{\circ}\text{C}$.

Tabla E.5.1.- Influencia del tiempo de envejecimiento en el intervalo lineal, la DTG y propiedades de flujo para la emulsión E(2)30/0,5/2,5. T=20⁰ C.

E(2)30/0,5/2,5	LVR		DTG			Propiedades de flujo	
	τ_c (Pa)	γ_c	D[3,2](μm)	D[4,3] (μm)	Span	η_1 (Pa·s)	n
A los dos días	0,50	0,020	2,72	4,00	1,73	4,17	0,23
A los quince días	0,50	0,020	2,80	4,48	1,90	5,43	0,13



(a)



(b)

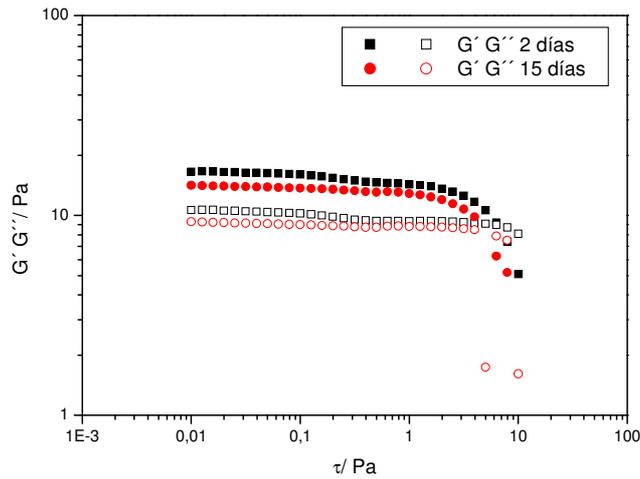
Micrografía E.5.- Microscopía confocal de la emulsión E(2)30/0,5/2,5 a los dos días (a) y a los quince días (b) de envejecimiento.

E.6.- E (2) 30/0/3.

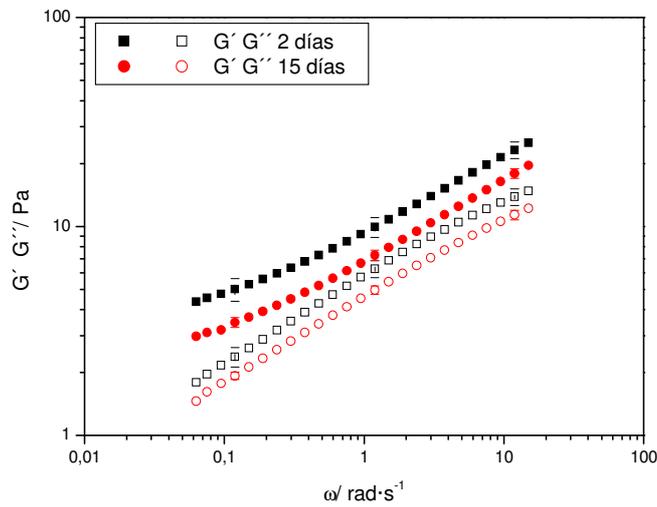
El envejecimiento de esta emulsión en 15 días no tiene un reflejo en la extensión de la zona LVR. Tanto en el barrido de esfuerzo como en el de frecuencia, los valores de G' y G'' presentan un descenso que es estadísticamente significativo (atendiendo a la desviación estándar de la media). Dichos descensos son coherentes con la existencia de aumentos tanto del diámetro medio volumétrico, como del “span”, en ambos casos, también estadísticamente significativos. Los resultados evidencian que la ausencia de Atlas G-5000 propicia el inicio de un proceso de coalescencia, que domina a los 15 días de preparación frente a un proceso de floculación que se da en paralelo, como

demuestra el hecho de que a tiempo suficientemente prolongado esta emulsión se desestabilice por cremado y no por separación de una capa de fase orgánica en la parte superior de la emulsión.

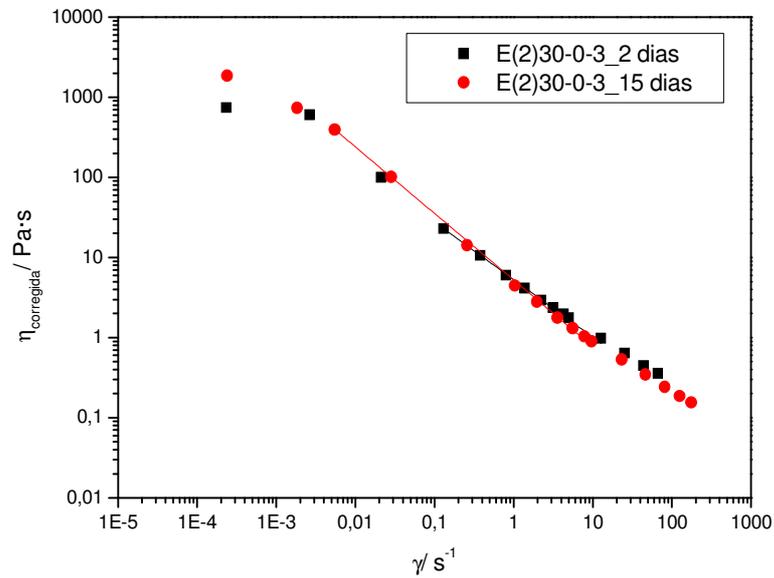
Se puede observar que las curvas de flujo no son sensibles a los cambios de estructura que ocurren con el paso del tiempo.



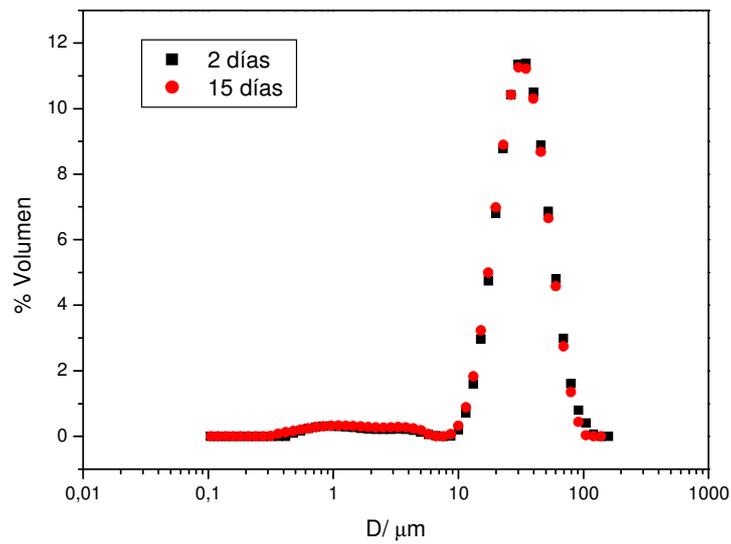
E.6.a. Influencia del tiempo de envejecimiento en el barrido de esfuerzo de la emulsión E(2)30/0/3. T=20⁰ C.



E.6.b. Influencia del tiempo de envejecimiento en el espectro mecánico de la emulsión E(2)30/0/3. T=20⁰ C.



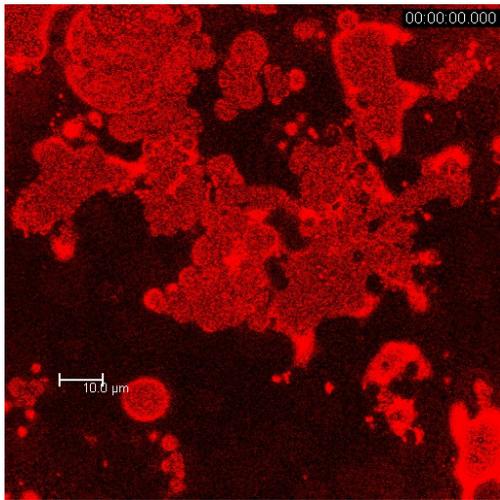
E.6.c. Influencia del tiempo de envejecimiento en las curvas de flujo de la emulsión E (2)30/0/3. $T=20^{\circ}\text{C}$.



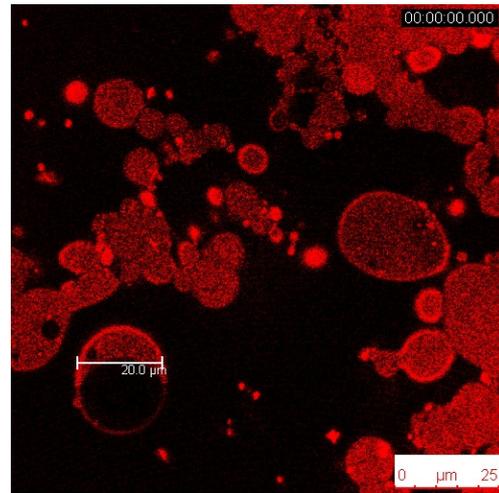
E.6.d. Influencia del tiempo de envejecimiento en la DTG de la emulsión E (2)30/0/3. $T=20^{\circ}\text{C}$.

Tabla E.6.1.- Influencia del tiempo de envejecimiento en el intervalo viscoelástico lineal, la DTG y propiedades de flujo para la emulsión E (2)30/0/3. T=20⁰ C.

E(2)30/0/3	LVR		DTG			Propiedades de flujo	
	τ_c (Pa)	γ_c	D[3,2](μm)	D[4,3] (μm)	Span	η_1 (Pa·s)	n
A los dos días	0,20	0,011	12,11	29,29	1,16	6,21	0,23
A los quince días	0,20	0,011	13,30	30,82	1,29	5,95	0,30



(a)



(b)

Micrografía E.6.- Microscopía confocal de la emulsión E(2)30/0/3 a los dos días (a) y a los quince días (b) de envejecimiento.

F. Comparación de emulsiones con Atlox 4913 y con Atlox 4912.

Como ya se comentó en las secciones experimentales de los capítulos de productos formulados con ambos tensioactivos, las emulsiones con nomenclatura E30/X/Y, corresponden a las preparadas en la Universidad de Sevilla, donde Y corresponde al porcentaje en peso del copolímero Atlox 4913. Las que tienen nomenclatura E(2)30/X/Y, se prepararon en la Universidad de Birmingham, correspondiendo Y, en este caso, al porcentaje en peso del copolímero Atlox 4912. X es el porcentaje de Atlas G-5000.

En la figura F.1.1 se presentan los espectros mecánicos de emulsiones formuladas exclusivamente con el copolímero Atlas G-5000 en las Universidades de Birmingham y Sevilla,

siguiendo el mismo protocolo, pero con distintos homogeneizadores. La comparación de resultados permite establecer que equipamiento de homogeneización es más eficaz. Se observa que los espectros mecánicos de ambas emulsiones presentan valores de G' por encima de los de G'' y una clara dependencia de las funciones viscoelásticas dinámica con la frecuencia. Dicha dependencia es ligeramente diferente para ambas emulsiones. La emulsión preparada en la Universidad de Birmingham posee módulos viscoelásticos superiores a la emulsión preparada en la Universidad de Sevilla y además presenta mayores diferencias entre G' y G'' (menor tangente de pérdidas). La interpretación de estos resultados se puede apoyar en la comparación de las distribuciones de tamaños de gotas. La figura F.1.2 y la tabla F.2 muestran que las distribuciones de tamaños de gotas en las emulsiones preparadas en la Universidad de Birmingham están más desplazadas hacia la izquierda y son más estrechas. Por tanto, los valores medios de los diámetros de gotas, tanto el diámetro de Sauter como el volumétrico y el "span", son menores también para esta emulsión. Valores inferiores de diámetro medio de Sauter repercuten en una mayor disponibilidad de superficie disponible para fricción hidrodinámica y valores inferiores del diámetro medio volumétrico suponen un nivel superior de interacciones entre un mayor número de gotas más pequeñas. Ambos factores explican los valores más altos de G' y G'' en las emulsiones preparadas con el equipamiento de la Universidad de Birmingham, que se diferencia esencialmente del de la Universidad de Sevilla en que la preemulsión se realiza en un equipo Silverson de alta velocidad, en lugar de un Ultraturrax T-50, cuya velocidad es más limitada. Por otro lado, el homogeneizador de válvula a presión Armfield se utiliza a presión inferior a la del Avestin C5 de Sevilla.

En la tabla F2 se ha incluido una tercera fila, donde se presenta el cociente de los valores correspondientes a las emulsiones preparadas en Sevilla frente a las preparadas en Birmingham. Dichos cocientes indican el factor de cambio debido exclusivamente a las condiciones de procesado y tipo de equipamiento utilizado. El objetivo es comparar con los cocientes correspondientes a emulsiones formuladas con Atlox 4913 (preparadas en Sevilla) y Atlox 4912 (preparadas en Birmingham).

En las comparaciones de las demás combinaciones de copolímeros de las emulsiones preparadas en ambas universidades se pueden observar los mismos efectos (Figuras de F.1. a F.5 y Tablas de F.1. a F.5). Los cocientes de variación no son superiores a los correspondientes a la

formulación de referencia. Por tanto se puede concluir que las diferencias de comportamiento a los dos días de envejecimiento no son debidas al cambio de copolímero, sino al procesado.

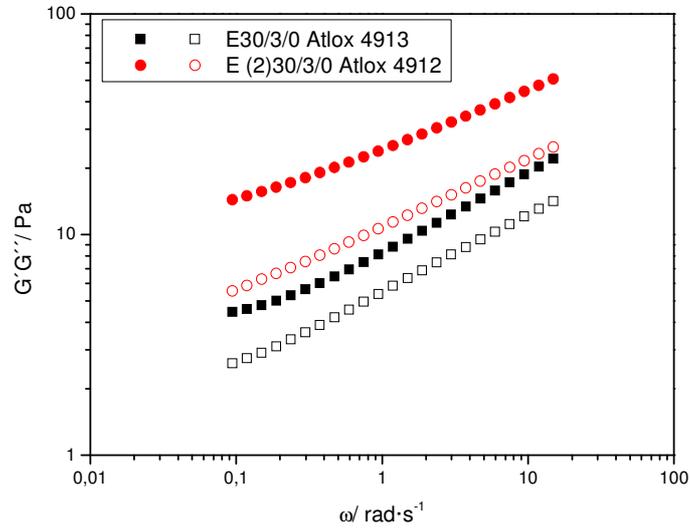


Fig. F.1.1. Comparación de los espectros mecánicos de las emulsiones $E_{30/3/0}$ y $E_{(2)30/3/0}$. $T=20^{\circ}\text{C}$.

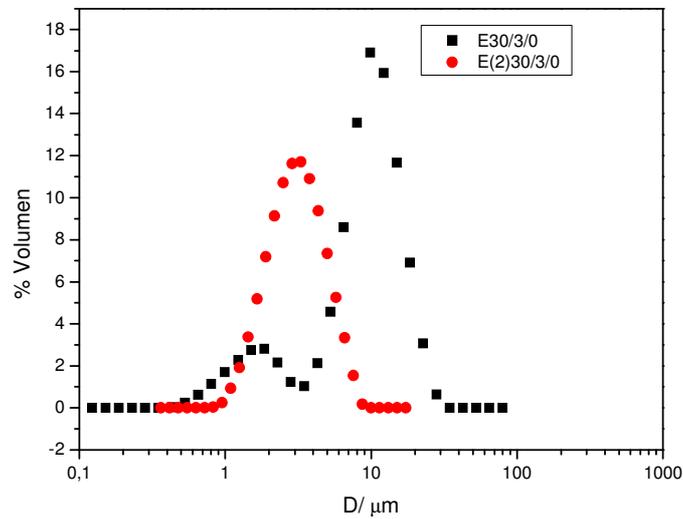


Fig. F.1.2. Comparación de las DTGs de las emulsiones $E_{30/3/0}$ y $E_{(2)30/3/0}$. $T=20^{\circ}\text{C}$.

Tabla. F.1. Comparación de los diámetros medios y de span de las emulsiones E30/3/0 y E(2)30/3/0. T= 20^o C.

	D[3,2] (μm)	D[4,3] (μm)	Span
E30/3/0	4,48	8,83	1,59
E(2)30/3/0	2,59	3,12	1,20
cociente	1,73	2,83	1,33

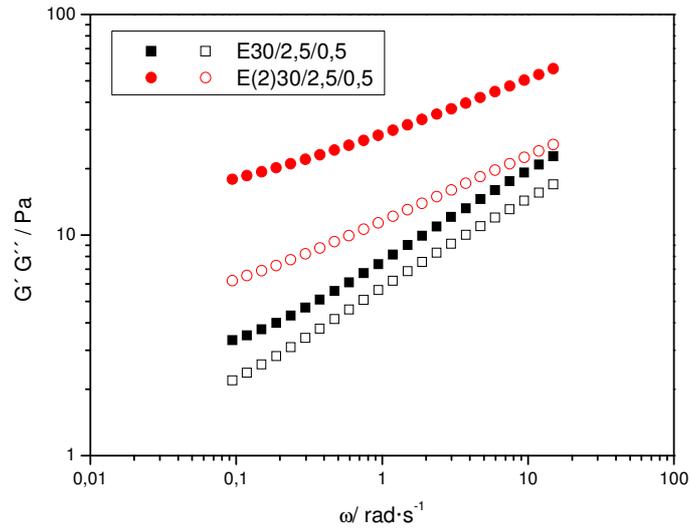


Fig. F.2.1. Comparación de los espectros mecánicos de las emulsiones E30/2,5/0,5 y E(2)30/2,5/0,5. T= 20^o C.

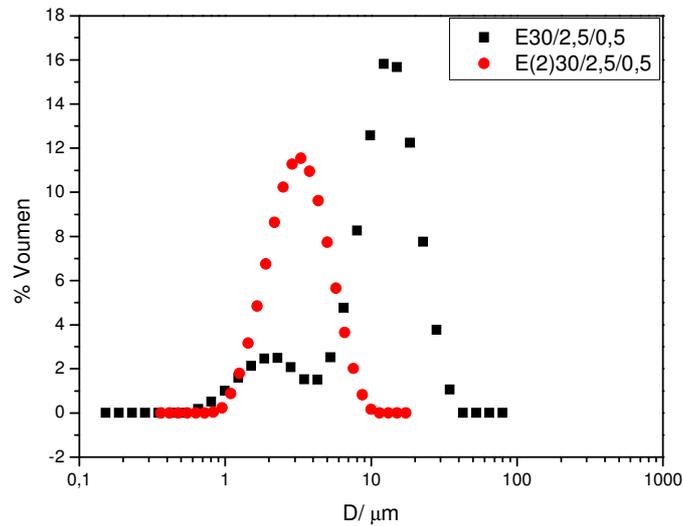


Fig. F.2.2. Comparación de las DTGs de las emulsiones E30/2,5/0,5 y E(2)30/2,5/0,5. T= 20^o C.

Tabla F.2.1. Comparación de los espectros mecánicos de las emulsiones E30/2,5/0,5 y E(2)30/2,5/0,5. T= 20⁰ C.

	D[3,2] (μm)	D[4,3] (μm)	Span
E30/2,5/0,5	4,69	9,11	1,62
E(2)30/2,5/0,5	2,66	3,24	1,20
cociente	1,76	2,81	1,35

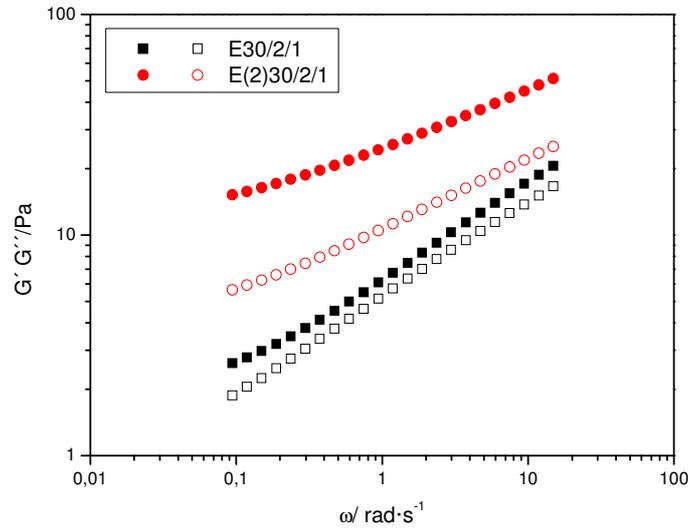


Fig. F.3.1. Comparación de los espectros mecánicos de las emulsiones E30/2/1 y E(2)30/2/1. T= 20⁰ C.

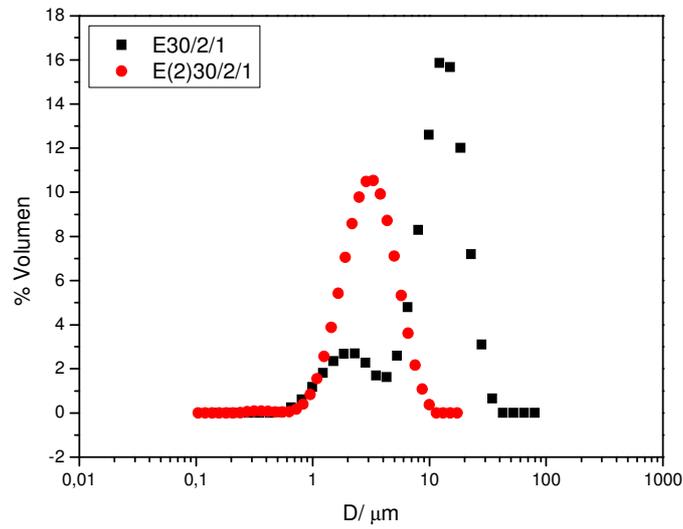


Fig. F.3.2. Comparación de las DTGS de las emulsiones E30/2/1 y E(2)30/2/1. T= 20⁰ C.

Tabla F.3. Comparación de los diámetros medios y span de las emulsiones E30/2/1 y E(2)30/2/1. T= 20⁰ C.

	D[3,2] (μm)	D[4,3] (μm)	Span
E30/2/1	4,38	8,78	1,60
E(2)30/2/1	2,38	3,11	1,36
cociente	1,84	2,82	1,18

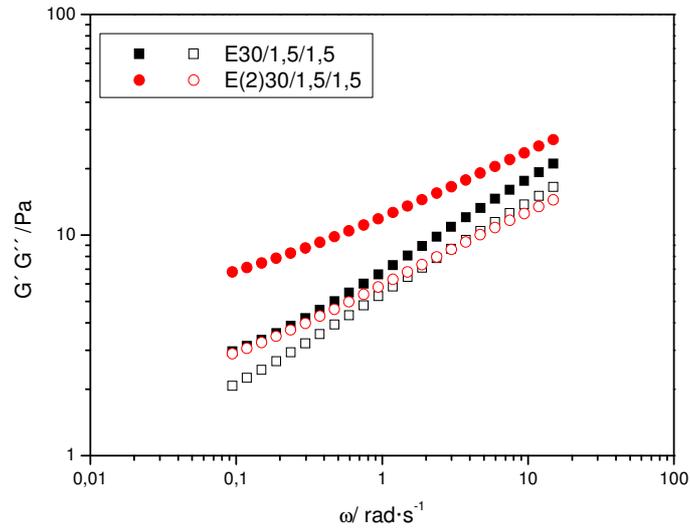


Fig. F.4.1. Comparación de los espectros mecánicos de las emulsiones E30/1,5/1,5 y E(2)30/1,5/1,5. T= 20⁰ C.

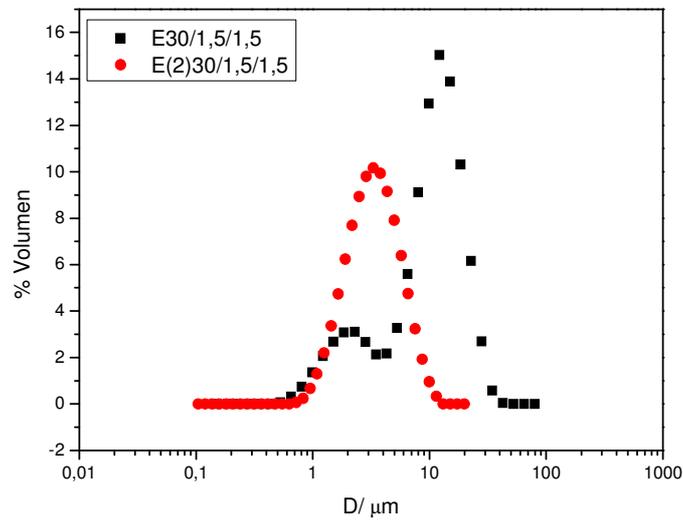


Fig. F.4.2. Comparación de las DTGs de las emulsiones E30/1,5/1,5 y E(2)30/1,5/1,5. T= 20⁰ C.

Tabla F.4. Comparación de los diámetros medios y span de las emulsiones E30/1,5/1,5 y E(2)30/1,5/1,5. T= 20⁰ C.

	D[3,2] (μm)	D[4,3] (μm)	Span
E30/1,5/1,5	3,97	8,26	1,68
E(2)30/1,5/1,5	2,52	3,46	1,43
cociente	1,58	2,39	1,17

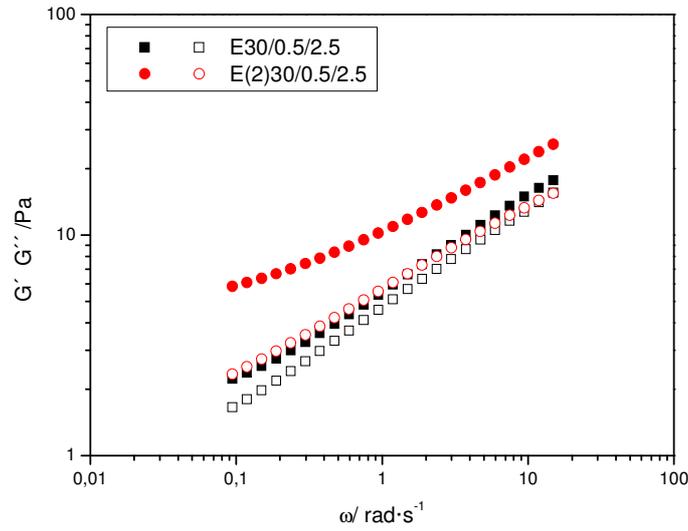


Fig. F.5.1. Comparación de los espectros mecánicos de las emulsiones E30/0,5/2,5 y E(2)30/0,5/2,5. T= 20⁰ C.

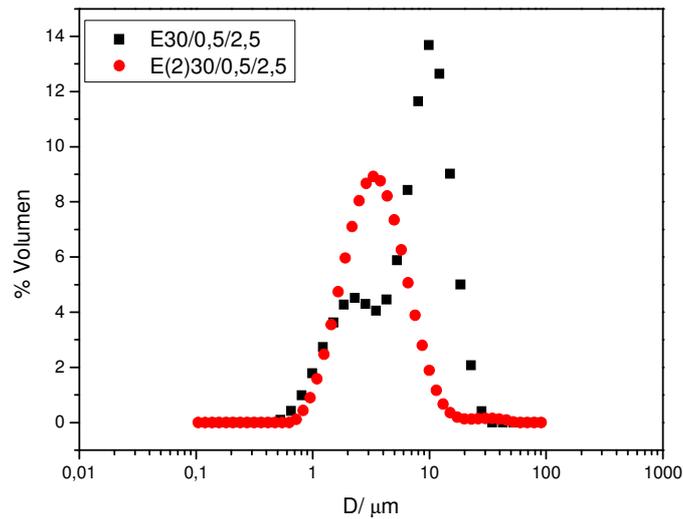


Fig. F.5.2. Comparación de las DTGs de las emulsiones E30/0,5/2,5 y E(2)30/0,5/2,5. T= 20⁰ C.

Tabla F.5. Comparación de los diámetros medios y span de las emulsiones E30/0,5/2,5 y E(2)30/0,5/2,5. T= 20° C.

	D[3,2] (μm)	D[4,3] (μm)	Span
E30/0,5/2,5	3,10	6,08	1,76
E(2)30/0,5/2,5	2,72	4,00	1,73
cociente	1,14	1,52	1,01

3.2.3.3. Conclusiones.

1.- La salida del intervalo viscoelástico lineal no es sensible al cambio de concentración relativa de los tensioactivos copoliméricos usados, ni al aumento del tiempo de envejecimiento a 15 días.

2.- En las emulsiones formuladas con los dos copolímeros, los espectros mecánicos ponen de manifiesto un aumento en los valores de G' y G'' al aumentar la relación másica Atlas G-5000/Atlox 4912. A los dos días de preparación se observa un descenso drástico de los módulos G' y G'' al reducirse la relación másica Atlas G-5000/Atlox4912, RM, de 2 a 1, pero manteniéndose la forma de los espectros. Reducciones de dicha relación a valores iguales o inferiores a 0,2 conducen, además de a una reducción de módulos, a un cambio en la forma de los espectros, como refleja muy bien la dependencia de la tangente de pérdidas frente a la frecuencia. A los 15 días se encuentran las mismas tendencias pero se suavizan las diferencias, debido a fenómenos de desestabilización.

3.- Las emulsiones formuladas con los dos copolímeros presentan, a los dos días de fabricación, diámetros medios de Sauter independientes del valor de la relación másica Atlas G-5000/Atlox 4912 (RM) pero distribuciones de tamaños de gota más anchas y diámetros volumétricos significativamente crecientes al disminuir esa relación. La eliminación en la formulación del copolímero más hidrófilo, el Atlas G-5000, provoca un desplazamiento drástico de la distribución de tamaños de gota hacia tamaños mucho más grandes (aumentos en la polidispersión y de los diámetros medios de Sauter y volumétrico). La no utilización del tensioactivo más hidrófilo, capaz de estructurar agua en la fase continua alrededor de las gotas, provoca un aumento de la coalescencia durante la preparación de las emulsiones.

La distribución de tamaños de gota es más ancha a medida que disminuye RM en las emulsiones formuladas con los dos copolímeros anfifílicos, desplazándose la cola de tamaños más grandes hacia la derecha. Esta tendencia es contraria a la presentada por el Atlox 4913. La eliminación en la formulación del copolímero más hidrófilo, el Atlas G-5000, provoca un desplazamiento drástico

de la distribución de tamaños de gota hacia tamaños mucho más grandes (aumentos en la polidispersión y de los diámetros medios de Sauter y volumétrico). La no utilización del tensioactivo más hidrófilo, capaz de estructurar agua en la fase continua alrededor de las gotas, provoca un aumento de la coalescencia durante la preparación de las emulsiones.

La emulsión formulada con 3% de Atlas G-5000 (sin presencia de Atlox 4912) se caracteriza por poseer tamaños medios de gotas mucho mejores que la formulada sólo con Atlox 4912.

Una comparación global de los resultados con el tiempo de envejecimiento (de 2 a 15 días) revela la existencia de una buena estabilidad de los diámetros medios de Sauter, ligeros aumentos de los diámetros medios volumétricos y también del parámetro "span".

4.- El comportamiento en flujo de las emulsiones es marcadamente pseudoplástico. Los parámetros de ajuste a la ley de la potencia en el intervalo de velocidades de cizalla adecuado no presentan relación alguna la relación con másica de copolímeros empleada, ni a los dos, ni a los 15 días de envejecimiento.

5.- La combinación de resultados de microscopía láser confocal, con los espectros mecánicos y distribuciones de tamaños de gotas indican que en 15 días las emulsiones formuladas con los dos copolímeros presentan un comportamiento estable cuando la relación másica ATLAS G-5000/Atlox 4912 varía entre 5 y 2, debido a la capacidad de fomentar interacciones estéricas entre gotas del copolímero más hidrófilo (Atlas G-5000) gracias a su capacidad de formar puentes de hidrógeno con el agua presente en la fase continua. A medida que dicha relación disminuye se producen fenómenos de floculación que deben conducir al cremado de las emulsiones. Las emulsiones formuladas con un solo copolímero se ven afectadas por problemas de coalescencia, mucho más graves cuando no se usa el copolímero Atlas G-5000, basándose la formulación exclusivamente en el uso del copolímero de menor HLB.

4. Conclusions

4. Conclusions

On gellan fluid gels prepared by a low energy-input process.

1. Low-acyl gellan gum fluid gels can be prepared in the (0.025-0.25) wt% range at 0.22M NaCl by a low energy-input method applied at about the gelation temperature, which can be previously determined by oscillatory shear. Disruption of a strong gel formation by mechanical energy results in a microstructure consisting of a high-volume fraction dispersion of gel-like polymer clusters in a polymer-depleted aqueous continuous phase. Fluid gels exhibit linear viscoelastic properties which lie between those of strong and weak gels, with a wide “plateau” relaxation zone.

2. Start-up at the inception of shear and flow interrupted experiments after determining the sample equilibration time is proposed as the best method to describe and model the thixotropic response of structured materials, such as fluid gels. The kinetics of viscosity decay with shearing time is faster and greater as gellan gum concentration increases. The relaxation time required to recover the initial peak viscosity goes up with gellan concentration.

About the influence of the valence and concentration of gel-promoting ion on the rheology of fluid gels.

3. Once optimised the processing variables for 0.2 wt% gellan concentration, it was possible to prepare fluid gels exhibiting similar mechanical spectra by selecting the required concentrations of NaCl or CaCl₂, turning out be significantly lower that of the latter. This suggests that the rheological properties of gellan fluid gels can be controlled by choosing appropriate processing conditions, gellan concentration and by the nature and concentration of gel-promoting ion.

4. With regards fluid gels containing 0.2 wt% gellan gum, an increase in CaCl₂ concentration from 0.1 to 0.2 wt% just results in a slight reduction of the “plateau” modulus at the highest calcium concentration. The same tendency is observed upon increasing the NaCl concentration from 1.3 to 1.7 wt %. Flow properties are very shear thinning and show unstable responses due possibly to the high elasticity and heterogeneous microstructure of these fluid gels.

On the transient flow of fluid gels characterised by creep/recovery/creep test series.

5. Creep/recovery/creep series tests are quite interesting to characterise the thixotropy of structured materials on account of the popularity of controlled-stress rheometers. However, the interpretation of results is hindered by inertial effects. The response of fluid gels at relatively low shear stress is governed by their viscoelastic properties, which in turn are dominated by their elastic component. The first test leads to a very slow rise of strain (creep flow) and an increase of viscosity with time. The elastic recovery upon withdrawing the stress is quite important and the second creep test gives rise to a further increase of viscosity with time. A very long time would be required to reach the steady-state response.

6. It is demonstrated for the first time that creep/recovery/creep series tests allow a practical yield stress to be accurately determined for “very shear thinning” materials. This yield stress leads to unstable and poor reproducible responses, which may be attributed to the occurrence of shear banding.

7. Transient flow typical of thixotropic materials appears above the yield stress. The fact that the peak viscosity after the second creep test is lower than that corresponding to the first creep test clearly indicates that the recovery time was not sufficient to allow for a complete thixotropic rebuilding of the fluid gel initial structure.

On 30 wt% α -pinene emulsions formulated with a combination of amphiphilic copolymers (Atlas G-5000/Atlox 4913) and gellan gum.

8. The presence of Atlas G-5000 copolymer is essential to obtain an emulsion with significant stability, due to its capability to form hydrogen bonds with water thanks to its polyoxyethylene groups. The droplet size distribution of emulsions is bimodal. A higher concentration of Atlas G-5000 leads to greater mean diameters of droplets and narrower droplet size distributions, conversely to what takes place in emulsions with high content in Atlox 4913. Polarising microscopy supports the presence of the latter at the droplet interface.

9. All the emulsions prepared exhibit mechanical spectra typical of faintly structured materials since the storage modulus (G') is slightly greater than the loss modulus (G'') and both viscoelastic functions show a strong frequency dependence. The values of both moduli as well as the extension of the plateau relaxation zone increase with the Atlas G-5000/Atlox 4913 mass ratio. These emulsions fit the Carreau-Yasuda shear flow equation and exhibit a marked shear thinning behaviour.

10. Multiple light scattering results predict the occurrence of destabilization phenomena dominated by creaming and delayed coalescence for emulsions with a low Atlas G-5000/Atlox 4913 mass ratio. Conversely, too high values of such a ratio lead to quick coalescence. A first-order kinetic equation for the percentage of backscattering clearly illustrates the preponderance of creaming destabilization process on coalescence.

On the effect of using xanthan gum or a blend of gellan and xanthan gums on the rheology and stability of emulsions containing Atlas G-5000 and Atlox 4913 copolymers.

11. Droplet size distributions of emulsions are not significantly influenced by the stabiliser used. Therefore, the different rheological properties found must be attributed to the specific structure formed by each stabiliser in the continuous phase. Relaxation spectra are quite sensitive to the presence of gellan, xanthan or the blend of both gums. The blend of xanthan and gellan gum results in thermodynamic incompatibility by exclusion-volume. Steady shear flow curves show negative synergy for the zero-shear Newtonian viscosity and a marked shear thinning behaviour.

12. Multiple light scattering results demonstrate the need to include a hydrocolloid in the formulation to stabilise the emulsions studied. The kinetics of destabilization is slower for the emulsion stabilised by gellan gum and it is progressively faster as xanthan or a 50% blend of both gums are used, due to their thermodynamic incompatibility.

On 30 wt% α -pinene emulsions formulated with a combination of amphiphilic copolymers (Atlas G-5000/Atlox 4912) and gellan gum.

13. Confocal scanning laser microscopy, droplet size distributions obtained by laser diffraction and mechanical spectra support that emulsions containing both copolymers exhibit a good physical stability after aging for 15 days when the Atlas G-5000/Atlox 4912 mass ratio is in between 2 and 5. This is due to the ability of Atlas G-5000, the most hydrophilic copolymer, to enhance steric interactions among oil droplets. Flocculation phenomena which would lead to creaming of emulsions take place as the Atlas G-5000/Atlox 4912 mass ratio decreases. Finally, emulsions formulated with any of the copolymers alone undergo coalescence, which is more dramatic when the copolymer with lower hydrophilic/lipophilic balance is used.

*5. Proyección de los resultados de
la Tesis*

5. Proyección de los resultados de la tesis.

La realización de una Tesis Doctoral permite un estudio en profundidad sobre un tema de investigación. No obstante, raramente lo cierra y esta Tesis no constituye una excepción. A lo largo del desarrollo del plan de trabajo surgen nuevas líneas de trabajo e inquietudes. A continuación se presentan, a título de ejemplo, varias de las líneas que podrían derivarse del estudio realizado:

1. Una mejora metodológica importante sería acoplar una platina reo-óptica con capacidad de control de la cizalla aplicada (tipo Linkam) a un microscopio CSLM.
2. Estudiar el efecto del tamaño del catión promotor de la estructura gel. Concretamente estudiar el efecto del uso de cationes H^+ , K^+ , Mg^{2+} .
3. Estudiar la viscoelasticidad no lineal de los geles fluidos mediante ensayos de relajación del esfuerzo a deformaciones superiores a la que limita la respuesta viscoelástica lineal, en comparación con la lineal.
4. Ampliar el estudio para goma gellan nativa (acetilada).
5. Reducir la respuesta inercial de reómetros de esfuerzo controlado explorando las ventajas del uso de sensores de placas paralelas con ejes de titanio, en lugar de acero inoxidable. Esta iniciativa podría mejorar la respuesta a los ensayos de fluencia/recuperación/fluencia.
6. Usar equipos de homogeneización que aporten mayor energía por unidad de volumen de muestra con objeto de reducir el tamaño de los dominios gelificados y de esa forma tratar de conseguir una dispersión mucho más compacta de micro o nano geles, que impidan el drenaje de disolvente (agua, fundamentalmente) entre los dominios gelificados. Esta estrategia mejoraría las propiedades estabilizantes de los geles fluidos.
7. Estudio sistemático de la influencia de la velocidad de enfriamiento de la disolución de goma gellan tanto cuando se usa el protocolo de baja energía, como cuando se usen protocolos basados en la homogeneización mecánica continua.
8. Una prolongación obvia de los estudios de inicio al flujo y flujo interrumpido sería analizar la influencia del tiempo de relajación tras el primer ensayo en la cinética de recuperación tixotrópica.
9. Una vez formado el gel fluido, estudiar el efecto de un cambio de temperatura. El uso de rampas de temperatura bajo cizalla oscilatoria sería una buena metodología, pero teniendo en cuenta que los geles fluidos no son termo-reversibles y que probablemente hubiera que recurrir a un análisis de resultados fuera de

- comportamiento viscoelástico lineal (LAOS) debido a los bajos valores esperables de deformación y esfuerzos críticos.
10. Estudios de preparación alternativos de las emulsiones, utilizando como variable la presión de homogeneización y el número de pasadas por el homogeneizador. Evaluación de las ventajas de un ciclo subida/bajada de temperatura sobre la distribución de tamaños de las emulsiones y su estabilidad física.
 11. Caracterización de las propiedades interfaciales de los copolímeros anfifílicos utilizados como agentes emulsionantes.
 12. Estudio del efecto de la reducción de la concentración de emulsionante y de goma gellan sobre la estabilidad y reología de las emulsiones.
 13. Estudio de la influencia de un aumento de la concentración del disolvente en las propiedades de las emulsiones. Evaluación de la relación módulo plateau con la fracción en volumen de disolvente, teniendo en cuenta la relación goma gellan / agua.
 14. Estudios de retro-dispersión/transmitancia de luz a temperaturas superiores a la ambiente, entre 30 y 60°C, para evaluar la estabilidad de las emulsiones frente a la temperatura y obtener información acelerada sobre los mecanismos de desestabilización de las emulsiones. El objetivo final es establecer correlaciones que permitan detectar formulaciones de emulsiones que no presenten un comportamiento aceptable frente a la separación de fases.
 15. Estudio del efecto de un cambio de temperatura sobre la reología de las emulsiones.
 16. Estudio del uso combinado de un tensioactivo de bajo peso molecular y copolímeros anfifílicos.
 17. Estar atentos a la posibilidad de transferencia de tecnología a empresas interesadas en la formulación de emulsiones agroquímicas basadas en disolvente verdes.

6. Anexos

I.2.1 Anexo Influencia de la naturaleza y de la concentración del catión promotor del gel sobre las propiedades reológicas de los geles fluidos.

I.1. 0,2% gellan 0,1% CaCl₂ 0,1% azida sódica 0,1% antiespumante. Determinación de la zona lineal.

0,1Hz		
	τ crítico	strain critico
1	0,4	8,74E-03
2	0,32	6,65E-03
3	0,32	5,52E-03
4	0,32	5,05E-03

media	0,34	0,006
desviación estándar	0,04	0,002
media + desv	0,38	0,008
media - desv	0,3	0,005

1Hz		
	τ crítico	strain critico
1	0,06	1,30E-03
2	0,2	3,12E-03
3	0,12	2,90E-03
4	0,13	2,44E-03

media	0,13	0,002
desviación estándar	0,06	0,001
media + desv	0,18	0,003
media - desv	0,07	0,002

3Hz		
	τ crítico	strain critico
1	0,04	3,93E-03
2	0,05	1,80E-03
3	0,32	5,52E-03
4	0,10	3,03E-03

media	0,13	0,004
desviación estándar	0,13	0,002
media + desv	0,26	0,005
media - desv	0,00	0,002

I.2. 0,2% gellan 0,125% CaCl₂ 0,1% azida sódica 0,1% antiespumante. Determinación de la zona lineal.

0,1Hz	τ crítico	strain crítico
1	0,4	0,01
2	0,4	6,79E-03
3	0,2	4,52E-03

media	0,25	0,005
desv estándar	0,12	0,003
m+	0,37	0,008
m-	0,13	0,003

1Hz	τ crítico	strain crítico
1	0,13	2,68E-03
2	0,16	2,80E-03
3	0,08	1,95E-03

media	0,09	0,002
desv estándar	0,04	0,000
m+	0,13	0,002
m-	0,05	0,001

3 Hz	τ crítico	strain crítico
1	0,06	3,56E-03
2	0,03	2,12E-03
3	0,06	3,75E-03

media	0,04	0,002
desv estándar	0,02	0,001
m+	0,05	0,003
m-	0,02	0,001

I.3. 0,2% gellan 0,15% CaCl₂ 0,1% azida sódica 0,1% antiespumante. Determinación de la zona lineal.

0,1 HZ	τ crítico	strain crítico
1	0,16	2,70E-03
2	0,25	3,68E-03
3	0,20	4,37E-03

media	0,20	0,004
desv. Estándar	0,05	0,001
m+	0,25	0,004
m-	0,16	0,003

1 Hz	τ crítico	strain crítico
1	0,2	5,74E-03
2	0,2	3,68E-03
3	0,2	4,53E-03

media	0,20	0,005
desv. Estándar	0,00	0,001
m+	0,20	0,006
m-	0,20	0,004

3 Hz	τ crítico	strain crítico
1	0,03	4,06E-03
2	0,06	1,99E-03
3	0,08	3,10E-03

media	0,06	0,003
desv. Estándar	0,03	0,001
m+	0,08	0,004
m-	0,03	0,002

I.4. 0,2% gellan 0,175% CaCl₂ 0,1% azida sódica 0,1% antiespumante. Determinación de la zona lineal.

0,1 Hz	τ crítico	strain crítico
1	0,40	7,01E-03
2	0,16	3,71E-03
3	0,32	8,71E-03

media	0,29	0,006
desv. Estándar	0,12	0,003
m+ desv	0,42	0,009
m- desv	0,17	0,004

1 Hz	τ crítico	strain crítico
1	0,16	3,41E-03
2	0,16	5,34E-03
3	0,1	2,41E-03

media	0,14	0,004
desv. Estándar	0,03	0,001
m+ desv	0,17	0,005
m- desv	0,11	0,002

3 Hz	tao crítico	strain crítico
1	0,08	4,41E-03
2	0,05	4,70E-03
3	0,05	4,51E-03

media	0,06	0,005
desv. Estándar	0,02	0,000
m+ desv	0,08	0,005
m- desv	0,04	0,004

I.5. 0,2% gellan 0,2% CaCl₂ 0,1% azida sódica 0,1% antiespumante. Determinación de la zona lineal.

0,1 Hz	τ crítico	strain crítico
1	0,16	4,78E-03
2	0,16	4,20E-03
3	0,13	4,20E-03

media	0,15	0,004
desv. estándar	0,02	0,000
m+ desv	0,17	0,005
m- desv	0,13	0,004

1 Hz	τ crítico	strain crítico
1	0,1	2,50E-03
2	0,1	3,62E-03
3	0,1	3,90E-03

media	0,10	0,003
desv. estándar	0,00	0,001
m+ desv	0,10	0,004
m- desv	0,10	0,003

3 Hz	τ crítico	strain crítico
1	0,08	9,90E-03
2	0,04	7,80E-03
3	0,04	7,90E-03

media	0,05	0,009
desv. estándar	0,02	0,001
m+ desv	0,08	0,010
m- desv	0,03	0,007

II.1. Anexo Emulsiones formuladas con una combinación de copolímeros anfifílicos (Atlas G-5000 y Atlox 4913). Reproducibilidad de lotes.

Emulsión	τ_c / Pa			γ			DTG		
	0,1Hz	1Hz	3Hz	0,1Hz	1Hz	3Hz	D[3,2] μm	D[4,3] μm	Span
E09-02-10	0,32	0,31	0,65	0,044	0,028	0,046	4,57	8,71	1,56
E15-02-10	0,26	0,38	0,41	0,038	0,021	0,019	4,46	8,72	1,59
E16-02-10	0,25	0,39	0,5	0,046	0,037	0,027	4,46	8,73	1,58
E17-02-10	0,32	0,46	0,64	0,042	0,03	0,034	4,48	8,83	1,59

	τ_c / Pa			γ			DTG μm		
	0,1Hz	1Hz	3Hz	0,1Hz	1Hz	3Hz	D[3,2]	D[4,3]	Span
MEDIA	0,29	0,38	0,55	0,043	0,029	0,032	4,49	8,75	1,58
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0,04	0,06	0,12	0,003	0,007	0,011	0,05	0,06	0,01
Valor + media	0,32	0,45	0,67	0,046	0,036	0,043	4,54	8,80	1,59
Valor - media	0,25	0,32	0,43	0,039	0,022	0,020	4,44	8,69	1,57

a) Reproducibilidad de lote el software Statgraphic. G'

Method: 95,0 percent LSD			
LOTES	Count	Mean	Homogeneous Groups
160210	3	19,0333	X
150210	3	19,6	X
90210	3	19,6167	X
170210	4	20,0075	X
Contrast		Difference	+/- Limits
90210 - 150210		0,0166667	3,42867
90210 - 160210		0,583333	3,42867
90210 - 170210		-0,390833	3,20723
150210 - 160210		0,566667	3,42867
150210 - 170210		-0,4075	3,20723
160210 - 170210		-0,974167	3,20723

* denotes a statistically significant difference.

b) Reproducibilidad de lote, software Statgraphic. G''

Method: 95,0 percent LSD

LOTES	Count	Mean	Homogeneous Groups
160210	3	13,79	X
170210	4	13,9675	X
90210	3	14,19	X
150210	3	14,28	X

Contrast	Difference	+/- Limits
90210 - 150210	-0,09	2,13071
90210 - 160210	0,4	2,13071
90210 - 170210	0,2225	1,9931
150210 - 160210	0,49	2,13071
150210 - 170210	0,3125	1,9931
160210 - 170210	-0,1775	1,9931

* denotes a statistically significant difference.

c) Reproducibilidad de lote, software Statgraphic. D[3,2].

Method: 95,0 percent LSD

lotes	Count	Mean	Homogeneous Groups
160210	3	4,23667	X
150210	3	4,45667	X
170210	3	4,47667	X
90210	3	4,56667	X

Contrast	Difference	+/- Limits
90210 - 150210	0,11	0,167704
90210 - 160210	*0,33	0,167704
90210 - 170210	0,09	0,167704
150210 - 160210	*0,22	0,167704
150210 - 170210	-0,02	0,167704
160210 - 170210	*-0,24	0,167704

* denotes a statistically significant difference.

d) Reproducibilidad de lote, software Statgraphic. D[4,3]

Method: 95,0 percent LSD

lotes	Count	Mean	Homogeneous Groups
160210	3	7,97667	X
90210	3	8,70667	X
150210	3	8,71667	X
170210	3	8,83	X

Contrast	Difference	+/- Limits
90210 - 150210	-0,01	0,176878
90210 - 160210	*0,73	0,176878
90210 - 170210	-0,123333	0,176878
150210 - 160210	*0,74	0,176878
150210 - 170210	-0,113333	0,176878
160210 - 170210	*-0,853333	0,176878

* denotes a statistically significant difference.

e) Reproducibilidad de lote, software Statgraphic. Span.

Method: 95,0 percent LSD			
lotes	Count	Mean	Homogeneous Groups
160210	3	1,485	X
90210	3	1,56267	X
150210	3	1,58467	X
170210	3	1,58867	X
Contrast		Difference	+/- Limits
90210 - 150210		-0,022	0,0444767
90210 - 160210		*0,0776667	0,0444767
90210 - 170210		-0,026	0,0444767
150210 - 160210		*0,0996667	0,0444767
150210 - 170210		-0,004	0,0444767
160210 - 170210		*-0,103667	0,0444767

* denotes a statistically significant difference.

II.2. Anexo Emulsiones formuladas con una combinación de copolímeros anfífilicos (Atlas G-5000 y Atlox 4913). Influencia de la combinación de copolímero anfífilico.

II.2.1 Influencia de la combinación de copolímero anfífilico. Statgraphics. G´.

Method: 95,0 percent LSD			
	Count	Mean	Homogeneous Groups
E300525	4	8,17625	X
E3021	4	9,219	X
E301515	4	9,8265	X
E302505	3	10,9333	X
E3030	3	12,32	X
Contrast		Difference	+/- Limits
E300525 - E301515		*-1,65025	0,880537
E300525 - E3021		*-1,04275	0,880537
E300525 - E302505		*-2,75708	0,951088
E300525 - E3030		*-4,14375	0,951088
E301515 - E3021		0,6075	0,880537
E301515 - E302505		*-1,10683	0,951088
E301515 - E3030		*-2,4935	0,951088
E3021 - E302505		*-1,71433	0,951088
E3021 - E3030		*-3,101	0,951088
E302505 - E3030		*-1,38667	1,01676

* denotes a statistically significant difference.

II.2.2 Influencia de la combinación de copolímero anfifílico. Statgraphics. G''.

Method: 95,0 percent LSD

LOTES	Count	Mean	Homogeneous Groups
E300525	4	7,018	X
E3021	4	7,80275	X
E301515	4	7,84025	X
E3030	3	8,12133	X
E302505	3	8,30667	X

Contrast	Difference	+/- Limits
E300525 - E301515	*-0,82225	0,499638
E300525 - E3021	*-0,78475	0,499638
E300525 - E302505	*-1,28867	0,539671
E300525 - E3030	*-1,10333	0,539671
E301515 - E3021	0,0375	0,499638
E301515 - E302505	-0,466417	0,539671
E301515 - E3030	-0,281083	0,539671
E3021 - E302505	-0,503917	0,539671
E3021 - E3030	-0,318583	0,539671
E302505 - E3030	0,185333	0,576933

* denotes a statistically significant difference.

II.2.3. Influencia de la combinación de copolímero anfifílico. Statgraphics. D[3,2].

Method: 95,0 percent LSD

LOTES	Count	Mean	Homogeneous Groups
E30025	1	3,02	X
E300525	2	3,135	X
E301515	3	3,97	X
E3021	2	4,385	X
E3030	3	4,47667	X
E302505	3	4,68667	X

Contrast	Difference	+/- Limits
E30025 - E300525	-0,115	0,551125
E30025 - E301515	*-0,95	0,519606
E30025 - E3021	*-1,365	0,551125
E30025 - E302505	*-1,66667	0,519606
E30025 - E3030	*-1,45667	0,519606
E300525 - E301515	*-0,835	0,410785
E300525 - E3021	*-1,25	0,449992
E300525 - E302505	*-1,55167	0,410785
E300525 - E3030	*-1,34167	0,410785
E301515 - E3021	*-0,415	0,410785
E301515 - E302505	*-0,716667	0,367417
E301515 - E3030	*-0,506667	0,367417
E3021 - E302505	-0,301667	0,410785
E3021 - E3030	-0,0916667	0,410785
E302505 - E3030	0,21	0,367417

* denotes a statistically significant difference.

II.2.4. Influencia de la combinación de copolímero anfifílico. Statgraphics. D[4,3].

Method: 95,0 percent LSD

LOTES	Count	Mean	Homogeneous Groups
E30025	1	5,91	X
E300525	2	6,17	X
E301515	3	8,203	X
E3021	2	8,78	X
E3030	3	8,83	X
E302505	3	9,11333	X

Contrast	Difference	+/- Limits
E30025 - E300525	-0,26	0,752109
E30025 - E301515	*-2,29333	0,709095
E30025 - E3021	*-2,87	0,752109
E30025 - E302505	*-3,20333	0,709095
E30025 - E3030	*-2,92	0,709095
E300525 - E301515	*-2,03333	0,560589
E300525 - E3021	*-2,61	0,614095
E300525 - E302505	*-2,94333	0,560589
E300525 - E3030	*-2,66	0,560589
E301515 - E3021	*-0,576667	0,560589
E301515 - E302505	*-0,91	0,501406
E301515 - E3030	*-0,626667	0,501406
E3021 - E302505	-0,333333	0,560589
E3021 - E3030	-0,05	0,560589
E302505 - E3030	0,283333	0,501406

* denotes a statistically significant difference.

II.2.5. Influencia de la combinación de copolímero anfifílico. Statgraphics. Span.

Method: 95,0 percent LSD

LOTES	Count	Mean	Homogeneous Groups
E3030	3	1,58867	X
E3021	2	1,604	XX
E302505	3	1,61767	XX
E301515	3	1,679	XXX
E300525	2	1,7355	XX
E30025	1	1,801	X

Contrast	Difference	+/- Limits
E30025 - E300525	0,0655	0,187931
E30025 - E301515	0,122	0,177183
E30025 - E3021	*0,197	0,187931
E30025 - E302505	*0,183333	0,177183
E30025 - E3030	*0,212333	0,177183
E300525 - E301515	0,0565	0,140075
E300525 - E3021	0,1315	0,153445
E300525 - E302505	0,117833	0,140075
E300525 - E3030	*0,146833	0,140075
E301515 - E3021	0,075	0,140075
E301515 - E302505	0,0613333	0,125287
E301515 - E3030	0,0903333	0,125287
E3021 - E302505	-0,0136667	0,140075
E3021 - E3030	0,0153333	0,140075
E302505 - E3030	0,029	0,125287

* denotes a statistically significant difference.

III. Anexo Efecto de la adición de goma xantana sobre la reología y estabilidad de las emulsiones con Atlas G-5000 y Atlox 4913.

A) Estudio estadístico con Statgraphic para D[3,2].

Method: 95,0 percent LSD

FORMULACIÓN	Count	Mean	Homogeneous Groups
EGX3021	3	4,37667	X
E3021	2	4,385	X
EX3021	4	4,4075	X

Contrast	Difference	+/- Limits
E3021 - EGX3021	0,00833333	0,2043
E3021 - EX3021	-0,0225	0,193816
EGX3021 - EX3021	-0,0308333	0,17093

* denotes a statistically significant difference.

B) Estudio estadístico con Statgraphic para D[4,3].

Method: 95,0 percent LSD

FORMULACIÓN	Count	Mean	Homogeneous Groups
EGX3021	3	8,32	X
E3021	2	8,78	X
EX3021	4	8,7825	X

Contrast	Difference	+/- Limits
E3021 - EGX3021	*0,46	0,254806
E3021 - EX3021	-0,0025	0,24173
EGX3021 - EX3021	*-0,4625	0,213186

* denotes a statistically significant difference.

C) Estudio estadístico con Statgraphic para Span.

Method: 95,0 percent LSD

FORMULACIÓN	Count	Mean	Homogeneous Groups
EGX3021	3	1,518	X
E3021	2	1,604	X
EX3021	4	1,6335	X

Contrast	Difference	+/- Limits
E3021 - EGX3021	*0,086	0,0538492
E3021 - EX3021	-0,0295	0,0510858
EGX3021 - EX3021	*-0,1155	0,0450535

* denotes a statistically significant difference.

IV. Anexo Emulsiones formuladas con una combinación de copolímeros anfífilicos (Atlas G-5000 y Atlox 4912). Estudio estadístico.

- E (2) 30/3/0.

A los dos días.

	f= 11,91 rad/s		f= 1,19 rad/s		f= 0,12 rad/s	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa
	48,99	23,42	26.3	11.67	15.62	6.22
	44	22,3	22.95	10.69	13.46	5.28
	49,42	23,83	26.61	11.78	15.79	6.11
MEDIA	47,47	23,18	25.29	11.38	14.96	5.87
DESV. STD.	3,01	0,79	2.03	0.60	1.30	0.51
M+ desv	50,48	23,98	27.32	11.98	16.26	6.38
M- desv	44,46	22,39	23.26	10.78	13.66	5.38

	D [3,2] μm	D [4,3] μm	Span
	2,62	3,16	1,21
	2,59	3,12	1,20
	2,57	3,10	1,20
MEDIA	2,59	3,12	1,20
DESV. STD.	0,02	0,03	0,01
M+ desv	2,61	3,16	1,21
M- desv	2,57	3,10	1,19

A los 15 días.

	f= 11,91 rad/s		f= 1,19 rad/s		f= 0,19 rad/s	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa
	47,91	21,98	26,99	10,53	17,59	5,49
	49,97	23,69	27,69	11,23	17,68	5,72
	59,35	27,16	32,94	13,34	20,86	7,14
MEDIA	52,41	24,28	29,21	11,70	18,71	6,12
DESV. STD.	6,10	2,64	3,25	1,46	1,86	0,89
M+ desv.	58,51	26,92	32,46	13,16	20,57	7,01
M- desv.	46,31	21,64	25,95	10,24	16,85	5,22

	D [3,2]	D [4,3]	Span
	2,67	3,44	1,42
	2,68	3,45	1,43
	2,71	3,49	1,43
MEDIA	2,69	3,46	1,43
DESV. STD.	0,02	0,03	0,01
M+ desv	2,71	3,49	1,44
M- desv	2,67	3,43	1,42

- **E (2) 30/2.5/0.5.**

A los dos días de preparación.

	f= 5,98 rad/s		f= 0,59 rad/s		f= 0,063 rad/s	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa
	43,38	20,49	27,37	10,53	17,88	6,21
	43,3	19,25	24,72	9,65	16,22	5,35
	42,84	19,22	24,39	9,6	16,11	5,35
MEDIA	43,17	19,65	25,49	9,93	16,74	5,64
DESV. STD.	0,29	0,72	1,63	0,52	0,99	0,50
M+ desv	43,46	20,38	27,13	10,45	17,73	6,13
M- desv	42,88	18,93	23,86	9,40	15,74	5,14

	D [3,2] μm	D [4,3] μm	Span
	2,63	3,2	1,23
	2,66	3,25	1,23
	2,68	3,28	1,24
MEDIA	2,66	3,24	1,23
DESV. STD.	0,03	0,04	0,01
M+ desv	2,69	3,28	1,24
M- desv	2,64	3,20	1,22

A los quince días de preparación.

	f= 5,98 rad/s		f= 0,59 rad/s		f= 0,063 rad/s	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa
	44,5	18,70	26,69	9,09	18,76	5,03
	44,17	19,39	25,81	9,38	17,66	5,25
	46,82	20,20	27,61	9,89	19,21	5,47
MEDIA	45,16	19,43	26,70	9,45	18,54	5,25
DESV. STD.	1,44	0,75	0,90	0,41	0,80	0,22
M+ desv	46,61	20,18	27,60	9,86	19,34	5,47
M- desv	43,72	18,68	25,80	9,05	17,75	5,03

	D [3,2] μm	D [4,3] μm	Span
	2,73	3,31	1,22
	2,75	3,34	1,22
	2,74	3,34	1,22
MEDIA	2,74	3,33	1,22
DESV. STD.	0,01	0,02	0,00
M+ desv	2,75	3,35	1,22
M- desv	2,73	3,31	1,22

E (2) 30/2/1.

A los dos de preparación.

	f= 9,46 rad/s		f= 0,94 rad/s		f= 0,094 rad/s	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa
	45,24	22,33	24,36	10,39	15,34	5,33
	47,41	22,90	25,69	11,22	15,86	6,32
	41,95	20,30	22,82	9,76	14,34	5,28
MEDIA	44,87	21,84	24,29	10,46	15,18	5,64
DESV. STD.	2,75	1,37	1,44	0,73	0,77	0,59
M+ desv	47,62	23,21	25,73	11,19	15,95	6,23
M- desv	42,12	20,48	22,85	9,72	14,41	5,06

	D [3,2] μm	D [4,3] μm	Span
	2,38	3,11	1,37
	2,46	3,19	1,36
	2,45	3,16	1,36
MEDIA	2,43	3,15	1,36
DESV. STD.	0,04	0,04	0,01
M+ desv	2,47	3,19	1,37
M- desv	2,39	3,11	1,35

A los quince días de preparación.

	f= 9,46 rad/s		f= 0,94 rad/s		f= 0,094 rad/s	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa
	40,58	18,76	23,5	8,43	16,37	4,25
	42,84	20,39	21,35	9,54	14,5	5,03
	41,68	19,68	23,67	8,99	16,17	4,62
MEDIA	41,70	19,61	22,84	8,99	15,68	4,63
DESV. STD.	1,13	0,82	1,29	0,56	1,03	0,39
M+ desv	42,83	20,43	24,13	9,54	16,71	5,02
M- desv	40,57	18,79	21,55	8,43	14,65	4,24

	D [3,2] μm	D [4,3] μm	Span
	2,64	3,26	1,28
	2,61	3,32	1,39
	2,62	3,33	1,38
MEDIA	2,62	3,30	1,35
DESV. STD.	0,02	0,04	0,06
M+ desv	2,64	3,34	1,41
M- desv	2,61	3,27	1,29

- E (2) 30/1.5/1.5

A los dos días de preparación.

	f= 4,73 rad/s		f= 0,47 rad/s		f= 0,075 rad/s	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa
	16,68	8,73	8,63	4,00	5,82	2,38
	20,46	10,94	10,41	5,09	6,82	3,12
	19,96	10,42	10,39	4,74	6,93	2,70
MEDIA	19,03	10,03	9,81	4,61	6,52	2,73
DESV. STD.	2,05	1,16	1,02	0,56	0,61	0,37
M+ desv	21,09	11,19	10,83	5,17	7,13	3,10
M- desv	16,98	8,87	8,79	4,05	5,91	2,36

	D [3,2] μm	D [4,3] μm	Span
	2,69	3,44	1,39
	2,63	3,49	1,50
	2,70	3,46	1,39
MEDIA	2,67	3,46	1,43
DESV. STD.	0,04	0,03	0,06
M+ desv	2,71	3,49	1,49
M- desv	2,64	3,44	1,37

A los quince días de preparación.

	f= 4,73 rad/s		f= 0,47 rad/s		f= 0,075 rad/s	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa
	28,83	14,67	15,88	6,36	11,32	3,74
	28,08	14,14	15,26	6,79	10,40	4,54
	27,22	13,83	14,81	6,30	10,46	3,87
MEDIA	28,04	14,21	15,32	6,48	10,73	4,05
DESV. STD.	0,81	0,42	0,54	0,27	0,51	0,43
M+ desv	28,85	14,64	15,85	6,75	11,24	4,48
M- desv	27,24	13,79	14,78	6,22	10,21	3,62

	D [3,2] μm	D [4,3] μm	Span
	2,53	3,54	1,57
	2,53	3,56	1,58
	2,51	3,54	1,58
MEDIA	2,52	3,55	1,58
DESV. STD.	0,01	0,01	0,01
M+	2,53	3,56	1,59
M-	2,51	3,54	1,57

- E (2) 30/0.5/2.5

A los dos días de preparación.

	f= 2,99 rad/s		f= 0,29 rad/s		f= 0,15 rad/s	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G'	G''
	14,26	8,37	7,46	3,37	6,46	2,61
	13,66	8,35	6,67	3,31	5,69	2,55
	16,27	9,53	8,12	3,91	6,93	3,06
MEDIA	14,73	8,75	7,42	3,53	6,36	2,74
DESV. STD.	1,37	0,68	0,73	0,33	0,63	0,28
M+ desv	16,10	9,43	8,14	3,86	6,99	3,02
M- desv	13,36	8,07	6,69	3,20	5,73	2,46

	D [3,2] μm	D [3,2] μm	Span
	2,70	3,97	1,74
	2,72	4,02	1,74
	2,73	4,01	1,73
MEDIA	2,72	4,00	1,74
DESV. STD.	0,02	0,03	0,01
M+ desv	2,73	4,03	1,75
M- desv	2,70	3,97	1,73

A los quince días de preparación.

	f= 2,99 rad/s		f= 0,29 rad/s		f= 0,15 rad/s	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa
	18,56	9,91	10,04	4,26	8,71	3,44
	16,36	8,86	8,85	3,81	7,74	3,08
	14,72	7,87	8,13	3,45	7,13	2,80
MEDIA	16,55	8,88	9,01	3,84	7,86	3,11
DESV. STD.	1,93	1,02	0,96	0,41	0,80	0,32
M+ desv	18,47	9,90	9,97	4,25	8,66	3,43
M- desv	14,62	7,86	8,04	3,43	7,06	2,79

	D [3,2] μm	D [3,2] μm	Span
	2,78	4,46	1,88
	2,80	4,50	1,89
	2,83	4,49	1,90
MEDIA	2,80	4,48	1,89
DESV. STD.	0,03	0,02	0,01
M+ desv	2,83	4,50	1,90
M- desv	2,78	4,46	1,88

- **E (2) 30/0/3.**

A los dos días de preparación.

	f= 11,91 rad/s		f= 1,19 rad/s		f= 0,12 rad/s	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa
	25,60	15,35	11,16	6,94	5,70	2,66
	21,56	13,06	9,03	5,84	4,46	2,16
	22,57	13,26	9,65	6,03	4,88	2,31
MEDIA	23,24	13,89	9,95	6,27	5,01	2,38
DESV. STD.	2,10	1,27	1,10	0,59	0,63	0,26
M+ desv	25,35	15,16	11,04	6,86	5,64	2,63
M- desv	21,14	12,62	8,85	5,68	4,38	2,12

	D [3,2] μm	D [4,3] μm	Span
	13,28	29,22	1,17
	13,30	29,21	1,16
	13,32	29,18	1,16
MEDIA	13,30	29,20	1,16
DESV. STD.	0,02	0,02	0,01
M+ desv	13,32	29,22	1,17
M- desv	13,28	29,18	1,15

A los quince días de preparación.

	f= 11,91 rad/s		f= 1,19 rad/s		f=0,12 rad/s	
	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa	G' / Pa	G'' / Pa
	18,89	12,00	7,70	5,20	3,66	2,01
	17,87	11,30	7,25	4,94	3,47	1,92
	17,02	10,80	6,88	4,74	3,28	1,85
MEDIA	17,93	11,37	7,28	4,96	3,47	1,93
DESV. STD.	0,94	0,60	0,41	0,23	0,19	0,08
M+ desv	18,86	11,97	7,69	5,19	3,66	2,01
M- desv	16,99	10,76	6,87	4,73	3,28	1,85

	D [3,2] μm	D [4,3] μm	Span
	12,03	31,10	1,37
	12,16	30,76	1,26
	12,14	30,59	1,24
MEDIA	12,11	30,82	1,29
DESV. STD.	0,07	0,26	0,07
M+ desv	12,18	31,08	1,36
M- desv	12,04	30,56	1,22

7. Influence of gellan gum concentration on the dynamic viscoelasticity and transient flow of fluid gels. Biochemical Engineering Journal



Influence of gellan gum concentration on the dynamic viscoelasticity and transient flow of fluid gels

M. Carmen García, M. Carmen Alfaro, Nuria Calero, José Muñoz*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, C/P. García González, 1, CP41012 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 September 2010
Received in revised form 14 January 2011
Accepted 19 February 2011
Available online 23 March 2011

Keywords:

Rheology
Gellan gum
Fluid gels
Thixotropy
Biopolymers

ABSTRACT

Start-up at the inception of shear and flow interrupted experiments were carried out to illustrate the transient flow properties and thixotropic recovery of low-acyl gellan gum fluid gels prepared by a low-energy mechanical treatment. Small amplitude oscillatory shear tests were conducted to illustrate the rheological response under non-destructive conditions. Confocal laser scanning microscopy revealed the occurrence of a dispersion of gel-like domains in a continuous phase. Rheological methods were used to check that the samples characterised were free of thermo-mechanical history effects prior starting the transient flow tests. Start-up shear flow experiments at 10 s^{-1} resulted in a nearly instantaneous sharp rise of viscosity until a peak value was reached before it dropped following a sum of two first-order kinetic equations. The kinetic coefficients as well as the relative fall in viscosity were found to increase with gellan concentration. The equilibrium modulus as well as the peak and steady-state viscosities scaled with the gellan concentration following a power law equation with a characteristic exponent of about 2.0. Conversely, the degree of thixotropic recovery after a rest time of 10 s went down as gellan concentration increased, emphasising the need to balance both effects when formulating gellan fluid gels as stabilisers. The results obtained do a better job of highlighting the importance of peak viscosity than steady-state viscosity when data for pump selection and calculation are required.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Fluid gels are generally formed when the gelation process leading to the formation of strong gels is disturbed by shear and the macromolecular aggregation of increasingly larger clusters is counterbalanced by hydrodynamic forces, which eventually brings about a partial disruption of clusters. However, it must be taken into consideration that shearing during a gelation process does not always lead to the occurrence of fluid gels, as demonstrated with polyacrylamide hydrogels [1]. Despite the concept of sheared gel being used to study the crystallisation of waxy oil crudes under shear [2,3], most of studies on fluid gels have been carried out in the field of biopolymers.

Djabourov et al. [4] reported that sheared gels could be formed with gelatine, an animal protein widely used in convenience foods. Nevertheless, the number of references dealing with the concept of sheared or fluid gels is far higher for polysaccharides which yield strong gels under quiescent cooling. Take for instance, gellan gum [5–9], agar, κ -carrageenan and agarose [10–15].

This paper deals with fluid gels prepared with the microbial extracellular anionic polysaccharide gellan gum, which is commer-

cially manufactured by microbial fermentation from *Sphingomonas elodea* (ATCC 31461) [7]. Gellan gum can also be secreted by other organisms but with a lower yield, namely *Sphingomonas paucimobilis* E2 (DSM 6314), NK2000 and GS1 [16]. The molecular structure of gellan gum is composed of a straight tetrasaccharide repeat unit based on D-glucose, D-glucuronic and L-rhamnose in a molar ratio of 2:1:1 [17]. Its native form contains two acyl substituents, O-acetyl and O-L-glyceryl on the 3-linked glucose [18]. Low-acyl or highly deacetylated gellan gum is produced by alkaline treatment of the broth. The monomer chemistry and the secondary helix structure of gellan are well known and have been reported in numerous papers [7,8,16,19,20]. This paper reports results obtained with low-acyl gellan since it is prone to form clear gels, while high-acyl gellan yields opaque gels with less thermal stability. Furthermore, the gel phase transition temperatures of the former (25–60 °C) are lower than those of the native gellan gum (70–80 °C) [7], which makes the formation of fluid gels easier and cheaper.

Gellan gum is among the biopolymers capable of forming self-supporting or strong gels at very low concentrations (i.e. 0.05 wt%) [6]. In order to produce low-acyl gellan gum gels with deionised water three steps must be followed: (a) dispersion of gum powders to avoid the formation of clumps, (b) hydration, which requires a temperature around 80 °C depending on the ionic force of the aqueous medium, (c) addition of either salt, NaCl, CaCl₂ and KCl have been used as a rule or an acid and (d) the cooling process,

* Corresponding author. Tel.: +34 954 557 179; fax: +34 954 556 447.
E-mail address: jmunoz@us.es (J. Muñoz).

which leads to a quick set as soon as the gelling temperature is reached [19]. The traditional mechanism proposed for the sol–gel transition of gellan gum is based on a “random coil” to “double helix” transition followed by “helix to helix aggregation”, which involve weak interactions such as Van der Waals forces and H-bonds. Gel-promoting ions shield electrostatic repulsions among helices, enhancing the occurrence of a network. In addition, ionic bridges among carboxylic groups of neighbouring chains have been reported to occur by several studies when divalent cations are used [21,22]. It is interesting to note that the mechanical properties of low-acyl gellan are influenced not only by the valency and concentration of gel-promoting ions but also by cosolutes as sugars [23,24]. The classical picture of gellan gel microstructure consists of distinct junction zones linked by flexible polymer chains. More recently, the fibrous model has been proposed on the basis of light scattering and AFM experiments. This model suggests the occurrence of non-associated fibrous strands of gellan and lateral aggregation of double-helices which leads to a fibrous microstructure [25,26].

The ordering of helices in gellan fluid gels is restricted to small volumes controlled by shear forces applied during the mechanical treatment along the cooling step [8]. Fluid gels are heterogeneous materials at the microstructural level since polymer-rich microgels coexist with polymer-poor or even polymer-depleted regions. On the other hand, the consistency of fluid gels has been also achieved allowing gelation to occur in quiescent conditions provided specific gellan and gel-promoting ion concentrations are used [5,27]. The latter study demonstrated the heterogeneous microstructure of Na-low acyl gellan gum weak gels by confocal scanning laser microscopy (CSLM).

Gellan fluid gels find applications as suspension and emulsion stabilisers in the food industry at lower concentrations than standard thickeners [28–30]. They can be also used in paint formulations [31], in biomedicine for the preparation of artificial lacrimal fluids [32] and ophthalmic drug delivery systems [33,34]. All these applications are based on their interesting rheological properties.

Fluid gels must exhibit viscoelastic properties and a high zero-shear viscosity to guarantee their applications as dispersion stabilisers. This usually implies the occurrence of a structural network in quiescent conditions, formed by a dispersion of interacting microgel domains. Under shear the microstructure of fluid gel is prone to breaking down progressively as strain increases, which would result in time-dependent viscous flow until the steady state response was achieved. The time-dependent shear flow properties of fluid gels and the time-scale for the recovery of the initial viscosity after cessation of shear, i.e. the analysis of the thixotropic behaviour, must be quite relevant to assess their applications as dispersion stabilisers.

Thixotropy is defined as the decrease in viscosity as a function of shear time occurring in some materials above critical shear rates or shear stresses and the ability to recover viscosity in a certain time after cessation of flow [35,36]. The best response of a stabiliser under shear would consist of a fast viscosity decrease with shearing time in the shear rate range associated with industrial applications such as pumping from mixing tanks or flow along pipes and filling lines, resulting in reduced energy consumption. A fast drop of viscosity is also welcome for end-use operations like pouring, spread of coatings, mouthfeel, etc. This behaviour must be followed by a quick viscosity recovery after cessation of shear to prevent phase separation from occurring.

This paper reports oscillatory shear results and transient viscosity values obtained with start-up at the inception of shear and flow interrupted experiments, avoiding sample pre-shear.

Most of the reviewed literature deals with fluid gels prepared *in situ* in rheometers under conditions which must be different to those found in homogenisers and mixers. In fact, the information available on the preparation of fluid gels with homogenisers,

mixers or continuous pilot plants is rather scarce [37,38]. It must be pointed out that the latter approach is quite interesting to fill the gap between basic research and industrial applications of these materials. The information on the influence of biopolymer concentration on the rheology of fluid gels is rather limited [37]. Most of papers deal with dynamic viscoelastic properties and flow curves to emphasise their marked elasticity, to estimate a yield point and to determine their shear thinning properties. However, to the best of the authors' knowledge there are not fundamental studies published on the time dependent flow properties of biopolymer fluid gels. The overall aim of this paper is to contribute to a more comprehensive knowledge on the assessment of biopolymer fluid gel applications, namely by dealing with the influence of low-acyl-gellan gum concentration on the time-dependent viscous flow and dynamic viscoelasticity of fluid gels prepared at laboratory scale using a mechanical homogeniser.

2. Materials and methods

2.1. Materials and fluid gel preparation

Low-acyl, clarified gellan gum (Kelcogel® FTM) kindly provided by CP-Kelco (San Diego, USA) was used as received. This material will be denoted as LA-gellan from now on in this paper. 99.5% purity NaCl was purchased from Panreac (Barcelona, Spain) to get Na⁺ gel-promoting ions. NaCl was used at 1.3% (w/w) (0.22 M) concentration since it yielded the highest viscosity for a 0.125% (w/w) low-acyl gellan fluid gel prepared in a rheometer [5] and it was closer to the optimum range recommended for 0.5% (w/w) low-acyl gellan gum gels.

According to its manufacturer, the average molecular weight of LA-gellan was $2–3 \times 10^5$ Da and its concentration in fluid gels were: 0.025%, 0.05%, 0.15%, 0.20% and 0.25% (w/w). Deionised water was always used (electrolytic conductivity at room temperature: 2.1 μ S/cm; calcium concentration: 69.1 ppb; sodium concentration: 16.6 ppb). 0.1 wt% sodium azide was used as preservative of fluid gels.

Batches of 250 g of LA-gellan fluid gels were prepared following three steps (dispersion, hydration and gelation) as indicated by Sworn [7]. Powdered LA-gellan gum was dispersed by slow addition to a container placed in a water-bath at 80 °C. Hydration was achieved by keeping the solution at 80 °C under 700 rpm for 25 min with an Ika-Visc MR-D1 homogeniser (Ika, Germany) and a sawtooth-type impeller. The ratio of the impeller diameter to the container diameter was 0.85. The temperature selected reassured the correct gum hydration since it exceeded by 10 °C the required temperature when deionised water is used as solvent [8]. Then, the required amount of NaCl was added and the solution was kept under mechanical treatment at 80 °C for a further period of 5 min. Evaporative losses were corrected for by adding appropriate amounts of deionised water. The gelation step consisted of placing the solution container in a thermostatic bath filled with water at 20 °C as coolant. The solution was allowed to cool down in quiescent conditions at roughly 2 °C/min until reaching the set temperature, which was estimated by rheological measurements. Once reached the threshold temperature for the onset of gelation, fluid gels were obtained by submitting the sample to mechanical treatment with the aforementioned Ika-Visc equipment for 60 s. Fluid gels were kept under storage at 4.5 °C for at least 48 h before conducting the rheological study.

2.2. Confocal laser scanning microscopy (CLSM)

A Leica confocal laser scanning microscope, model TCS-SP2 was used with a 10 \times air immersion objective. Gellan gum

was covalently labeled with fluoresceinamine as reported by Rodríguez-Hernández et al. [27], which, in turn modified the original procedure described by de Belder and Wik [39]. The samples were gently prepared to be observed at room temperature ($\sim 20^\circ\text{C}$) under CSLM following a standard protocol which minimise the stress on the sample. A drop of the sample was placed on the slide and the cover slip was gently lowered without applying pressure. The rim of the cover slip was sealed to prevent samples from drying out. Eventually the same rest time as that used prior conducting the rheological study was fixed before starting the CSLM observations.

2.3. Rheological measurements

2.3.1. Dynamic viscoelastic experiments

A controlled-stress rheometer AR2000 (TA Instruments, Crawley, United Kingdom) was used to carry out stress sweep and frequency sweep tests as a function of LA-gellan concentration at 20°C . A parallel plate sensor system with serrated surfaces, 40 mm diameter and a measuring gap of 1 mm was used. A thin layer of Dow-Corning 200 (Univar Europe) silicon oil fluid (kinematic viscosity, 20 cSt) was placed around the plate rim to avoid evaporation during the experimental time. Stress sweeps under oscillatory shear tests at 1 Hz, from 0.08 to 10 Pa, as a function of LA-gellan concentration were run to estimate the limits of the dynamic linear viscoelastic range (DLVR). The mechanical spectra were determined by small amplitude oscillatory shear (SAOS) in the 0.1–10 rad/s angular frequency range. The most diluted sample (0.025 wt% LA-gellan) was studied with a MARS-CS rheometer (Haake/Thermo-Scientific, Karlsruhe, Germany) using the double cone geometry (angle: 0.017 rad, diameter: 60 mm) due to the low consistency of the sample. In this case the mechanical spectrum was determined in a shorter frequency range 0.6–6 rad/s due to the low available DLVR. Increasing followed by decreasing frequency sweeps at 0.08 Pa were successfully run to check the reproducibility of the modulus values obtained as well as the linear viscoelastic response.

SAOS experiments were also carried out as a function of temperature to determine the critical temperature for the onset of the mechanical treatment leading to fluid gel formation. The experiment was conducted by withdrawing an aliquot of the sample from the processing line just after restoring the amount of water lost by evaporation. Then it was poured into a coaxial cylinder sensor system, which had been previously heated to avoid sample chilling and possible uncontrolled sample gelation. The radius ratio and the measuring gap of the coaxial cylinder used were 1.085 and 1.7 mm, respectively. A thin layer of Dow-Corning 200 (Univar Europe) silicon oil fluid (kinematic viscosity, 20 cSt) was placed on the sample top to avoid further evaporation. The dynamic viscoelastic response was measured while a decreasing ramp ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) of temperature from 50°C to 25°C was programmed using a Phoenix circulator (Thermo-Scientific) connected to a MARS CS rheometer (Thermo Scientific, Karlsruhe, Germany). The margin of error of SAOS data was found to be approximately 10%.

2.3.2. Start-up at the inception of shear and flow interrupted experiments

Thixotropy is still sometimes studied by analysing the hysteresis loop obtained when plotting shear stress versus shear rate using a triangular protocol. This consists of applying an increasing ramp of either shear rates or shear stresses followed by the reversal (decreasing ramp). This method is acceptable for quality control and can provide useful information in some cases [40,41] however it is not the best choice for a fundamental characterisation of thixotropy [42]. Its main drawback is the lack of direct information to fit viscosity–shear time data or to model the kinetics of viscosity regeneration after cessation of shear [43]. The drawback

of this test from a methodological point of view is that two variables (shear rate and shearing time) are varied at the same time [44]. The standard methods currently used to check and model thixotropy consist of stepwise changes in shear rate or shear stress following the evolution of viscosity with shearing time [36,44]. However, these tests are conducted by applying a certain pre-shear to control the recent mechanical history of samples under evaluation. Therefore, the results obtained may depend on the previous shear rate or shear stress applied. Moreover, they are not useful to characterise samples which have been at rest for a period of time long enough to guarantee their structural recovery; i.e. using stepwise methods after preshear cannot simulate the starting-up of pumps to empty a mixing tank. For these reasons, start-up at the inception of shear and flow interrupted experiments were carried out in this study after allowing samples to stress relaxation for an equilibration time to dampen the sensor system loading effect.

The transient flow of LA-gellan fluid gels was studied by imposing a constant shear rate of 10 s^{-1} for a shearing time of 300 s. The recovery of viscosity was measured after a rest time of 10 s by submitting the sample again at a shear rate of 10 s^{-1} for 300 s. These experiments were conducted with a controlled-strain ARES LS1 rheometer (TA Instruments), using the parallel plate geometry, with a star-shaped surface to prevent wall-slip phenomena from occurring. The diameter of plates and measuring gap were 25 mm and 1 mm, respectively. The latter was achieved by applying the minimum normal force allowed by this rheometer, $9.8 \times 10^{-3}\text{ N}$, to minimise the disturbing effect on the sample structure when reaching the measuring position. Temperature was fixed at $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ with a Peltier system assisted by a Julabo FS18 circulator. In order to eliminate the effects of recent shear history, samples were allowed to be at rest, after loading the measuring system, for a sufficient period of time to guarantee that their equilibrium structure was achieved prior to starting the rheological test. The equilibration time was determined by SAOS tests at a fixed frequency as a function of time. This methodology could not be applied for the most diluted fluid gel, which contained 0.025 wt% LA-gellan gum, due to the lack of a measurable linear viscoelastic range. Therefore, we carried out several start-up and flow interrupted experiments varying the rest time prior to rheological characterisation. All the rheological tests were carried out twice.

3. Results and discussion

3.1. Microstructure of LA-gellan fluid gels

The procedure used in this project to prepare LA-gellan fluid gels applied a lower energy than most methods based on mechanical disruption of the formation process of a strong gel. However, the visual inspection of the systems revealed the formation of a pourable, clear, nearly transparent material, which exhibited an excellent physical stability. The cloudy texture exhibited by the CSLM photomicrograph showed in Fig. 1 demonstrates the occurrence of a heterogeneous microstructure. This is consistent with the occurrence of a dispersion of gel-like polymer clusters (clear zones) with irregular shapes in an aqueous polymer depleted phase (dark zones). Sample preparation for CSLM observation did not yield anisotropic properties as demonstrated by the lack of alignment of the polymer domains. The gel-like domains in the dispersion were of a significant size, some of them reaching a length of about 0.5 mm. Thus the volume fraction of the polymer-rich domain was much higher than that of the polymer depleted phase. In fact, the ratio of the polymer domains to voids was estimated by Image J software and found to be 0.80 ± 0.02 . The microstructure shown in Fig. 1 was qualitatively similar to that reported by Norton et al. [12] for agar fluid gels prepared at 40 s^{-1} .

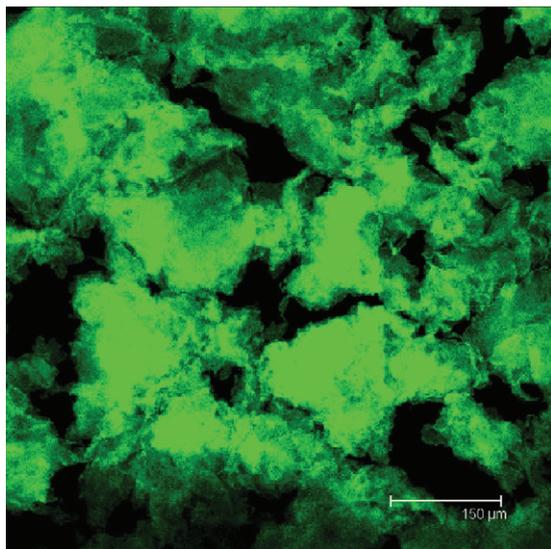


Fig. 1. CSLM microphotograph at room temperature of 0.25 wt% gellan fluid gel. NaCl concentration: 0.22 M. Temperature: 20 °C.

CSLM photomicrograph revealed the existence of a great level of connectivity among the polymer domains, which did foresee the occurrence of viscoelastic properties. In addition the extensive polymer network formed supported the hypothesis that the microstructure would not instantaneously change when a certain shear rate were applied but it would likely require some time to break down and rearrange itself, resulting in thixotropic behaviour. Furthermore, the heterogeneous microstructure of fluid gels supported the choice of a roughened surface rheological sensor system to study their transient shear flow [45].

3.2. Determination of the equilibrium time prior rheological characterisation

Fig. 2 illustrates the evolution of G' at 1 Hz with rest time when conducting SAOS experiments just after reaching the measuring position. Despite the low normal force applied to reach the measuring gap of 1 mm, the effect of the recent mechanical history was checked by the rise in G' with rest time until equilibrium values were obtained after 600 s. The kinetics of G' (in practice, of structure) recovery fitted a first order kinetic equation, previously used for the same objective with suspensions stabilised by xanthan gum [46] and to model the influence of controlled shear history on the linear viscoelasticity of suspensions [47,48].

$$G' = G'_0 + (G'_\infty - G'_0)[1 - \exp(-kt)^m] \quad (1)$$

where G' is the storage modulus, G'_0 is the instantaneous G' value for null recovery time predicted by the equation, G'_∞ stands for the G' value associated with a full structural recovery (all the modulus values correspond to 1 Hz), k is a kinetic coefficient and m , which is a fitting parameter was given a value of 1, in agreement with a first order kinetics.

Table 1
Fitting parameters of Eq. (1) and critical relaxation times for structural recovery of fluid gels after loading the sensor system (t_c) as a function of LA-gellan concentration. NaCl concentration: 0.22 M. Temperature: 20 °C.

LA-gellan (%)	G'_0 (Pa)	G'_∞ (Pa)	k (s ⁻¹)	t_c (s)	m	Chi ²
0.05	1.08	1.26	10×10^{-3}	100	1	3×10^{-5}
0.15	9.90	10.9	2.3×10^{-3}	435	1	0.9×10^{-2}
0.20	66.7	73.1	2.3×10^{-3}	435	1	5.8×10^{-2}
0.25	126	138	2.6×10^{-3}	385	1	23×10^{-2}

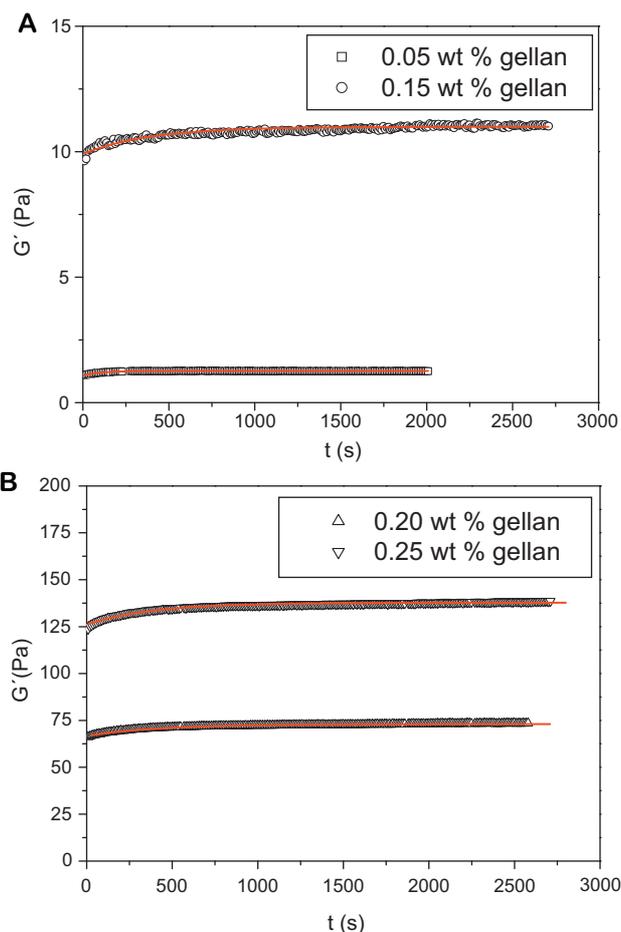


Fig. 2. (a and b) Small amplitude oscillatory shear experiment at 1 Hz as a function of time carried out to estimate the equilibration time for 0.05 wt% (squares), 0.15 wt% (circles), 0.20 wt% (triangles) and 0.25 wt% (inverted triangle) LA-gellan gum. Continuous lines show values calculated from the fitting equation. NaCl concentration: 0.22 M. Temperature: 20 °C.

The ratio of G'_0 over G'_∞ increased with gellan concentration as a result of the greater resistance of fluid gels to being disrupted during the loading procedure (Table 1). This table also shows Eq. (1) fitting parameters and the values of a characteristic time, t_c , for 63.2% structural recovery, which was calculated as the reciprocal of the first-order kinetic coefficient. It must be noted that the fluid gel with the lowest concentration tested (0.05 wt%) exhibited the shortest recovery characteristic time despite undergoing the most severe damage upon loading. Eventually, the equilibration time selected to carry out the transient flow measurements was 600 s to reassure the structural recovery of samples after the loading process. As for the fluid gel containing the lowest concentration of LA-gellan gum studied (0.025 wt%), a series of start-up and flow interrupted experiments were repeated with varying rest times and supported the choice of 600 s as suitable equilibration time.

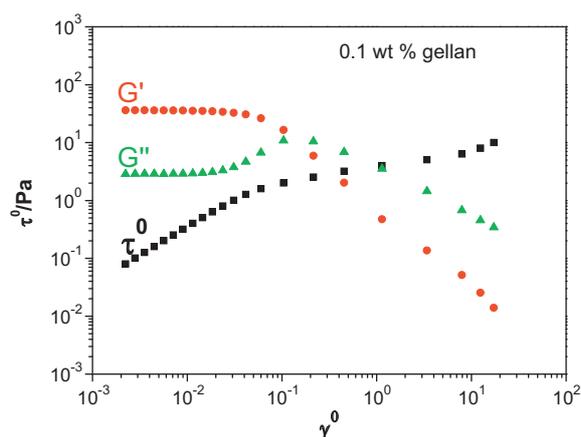


Fig. 3. Determination of the dynamic linear viscoelastic range (DLVR). Shear stress amplitude (squares), storage modulus (G') (circles) and loss modulus (G'') (triangles) at 1 Hz plotted versus strain amplitude for a fluid gel containing 0.1 wt% LA-gellan gum. NaCl concentration: 0.22 M. Temperature: 20 °C.

3.3. Dynamic linear viscoelastic range and mechanical spectra

Stress sweep experiments were conducted at 1 Hz to estimate the dynamic linear viscoelastic range (DLVR) in oscillatory shear. Fig. 3 illustrates the typical response shown by the gellan fluid gels prepared in this study. Interestingly, the onset of non-linear response was detected by a clear rise of G'' (loss modulus), which took place at the same time G' (storage modulus) started falling down. The corresponding critical τ^0 (shear stress amplitude) and critical γ^0 (strain amplitude) were 0.5 Pa and 0.01, respectively. The choice of derived dynamic viscoelastic functions, such as the loss tangent, phase angle, complex modulus G^* , complex viscosity η^* or the plot of the stress amplitude versus the strain amplitude would have overestimated the extension of the LVR since they depend on the values of both G' and G'' . The fall of G' would have been compensated for by the increase of G'' leading to a wrong limiting DLVR. In fact, the plot of τ^0 versus γ^0 would have provided wrong critical values; namely, 1.5 Pa and 0.04, respectively (Fig. 3). It is also interesting to note that G'' reached a peak value at the beginning of the non-linear range. This has been attributed in dispersions such as those formed by concentrated O/W emulsions to energy dissipation associated to microstructure reorganisation before collapsing under shear [49]. Similar results found in surfactant liquid crystals were ascribed to the existence of small mechanical defects in the close-packed microstructure, which promote shear-induced rearrangements in the contact zones of mesomorphic monodomains [50]. More recently the increase of G'' at the onset of non-linear dynamic response has been qualitatively related to the strength of the network formed by dispersions of surfactant vesicles embedded into a bilayer matrix [51].

The critical shear stress for the onset of non-linear response increased from 0.08 Pa to 1 Pa with gellan gum concentration, the average critical strain being of about 1.8%.

Fig. 4 shows the influence of LA-gellan gum concentration on the mechanical spectra at 20 °C. The results obtained corresponded to the so-called plateau relaxation zone. G' values were roughly 1 order of magnitude greater than G'' throughout the whole frequency window covered. G' turned out to be relatively independent of frequency, which is typical of gel-like materials. In fact, the extrapolation of G' values to “zero” frequency allowed an equilibrium shear modulus G_e to be estimated. This was found to scale with LA-gellan gum concentration according to a power-law equation whose exponent was 2.1 ± 0.2 (Fig. 5). A similar scaling law was reported by Caggioni et al. [9] for fluid gels prepared with a commercial sample of gellan gum, although unfortunately informa-

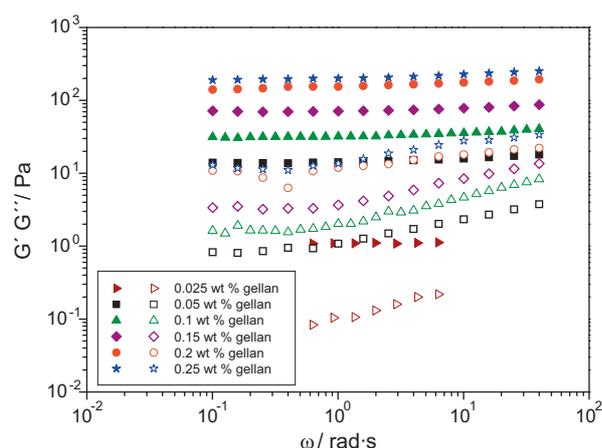


Fig. 4. Influence of LA-gellan gum concentration on the frequency dependence of the storage modulus (G') (closed symbols) and the loss modulus (G'') (open symbols) of fluid gels. NaCl concentration: 0.22 M. Temperature: 20 °C.

tion on the type of gellan used in their research was not provided. Despite the relatively low values of G' , the mechanical spectra obtained reflected the existence of three-dimensional networks similar to those of strong gels. In fact the null frequency dependence of G' is not enough to describe these materials as true or strong gels since they show a short DLVR, the ratio of G' over G'' is comparatively small and they do flow instead of fracturing above a critical shear stress (see below). The viscoelastic properties obtained in small amplitude oscillatory shear supported the occurrence of concentrated dispersions of interacting gel domains.

3.4. Determination of the initial temperature to start the mechanical treatment of gellan solutions

Low-acyl gellan solutions, after the hydration and gel-promoting ion addition steps, are fluid-like at high temperature since they form random-coil macromolecules. The gel phase transition temperatures of 0.2–0.4 wt% LA-gellan gels containing 0.18 wt% NaCl range from 38 to 41 °C [8]. This temperature range was taken as reference since gelation temperatures of fluid gels correspond to those of strong gels [5]. A 0.125 wt% low-acyl fluid gel with the same NaCl concentration as that used in this project showed a gel phase transition temperature of about 45 °C, according to viscosity versus decreasing temperature measurements [5].

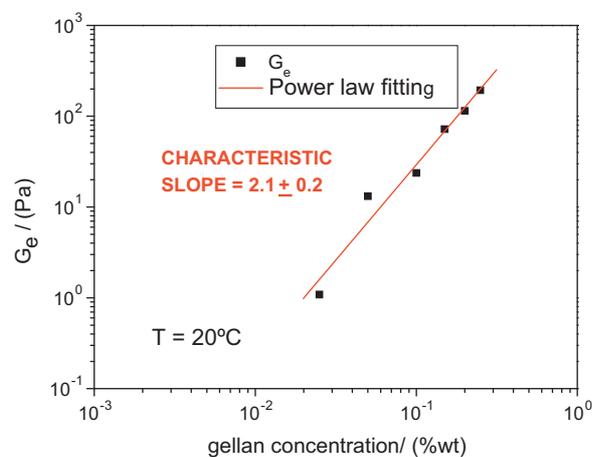


Fig. 5. Influence of LA-gellan gum concentration on the equilibrium modulus (G_e) of fluid gels. NaCl concentration: 0.22 M. Temperature: 20 °C.

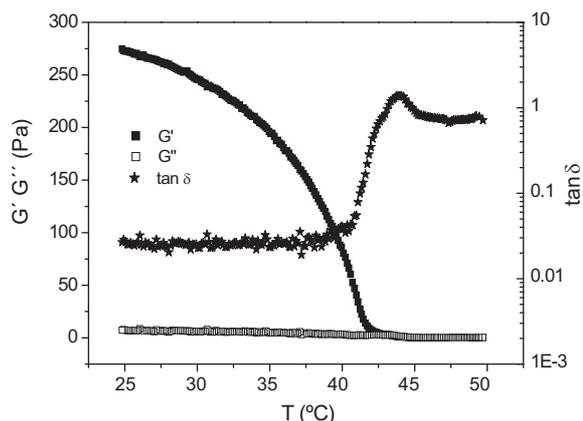


Fig. 6. Quiescent setting of 0.15 wt% gellan gum gel with a decreasing ramp of temperature, described by small amplitude oscillatory shear. G' (closed squares), G'' (open squares) and loss tangent (stars). Strain amplitude: 0.01. Frequency: 1 Hz. Decreasing temperature ramp: $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Temperature ramps under SAOS were applied in this research to determine (Fig. 6) the initial temperature to start the mechanical treatment of gellan solutions as detailed in the experimental section. Fig. 6 illustrates the results obtained for the 0.15 wt% LA-gellan fluid gel, which showed a quick increase in the storage modulus (G') at about $41\text{ }^{\circ}\text{C}$, in agreement with the terms “snap-set” [5,7] or “all- or none-type transition” [25] proposed to describe the gelation of low-acyl gellan gum. This rise of elasticity below the critical temperature of $41\text{ }^{\circ}\text{C}$ was mirrored by a marked drop of the loss tangent, which remained essentially constant as temperature was decreased. Therefore, the threshold temperature to start the mechanical treatment for 60 s at 700 rpm to form a fluid gel instead of a strong gel was determined to be $41\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.5. Start-up at the inception of shear and flow interrupted experiments

3.5.1. Start-up tests at the inception of shear

Fig. 7a–c shows that imposing a sudden jump to a shear rate of 10 s^{-1} resulted in a sharp, nearly instantaneous overshoot of shear stress, i.e. of viscosity, until a peak value was reached. The peak viscosity values were accurate to better around 6%. When shear overcomes the interaction forces (mainly Van der Waals forces and hydrogen bonds) in the network of connected microgels, viscosity decreases with shearing time as a consequence of the microgel particles' orientation and disruption which, in turn, may provoke a size reduction of microgels. The fact that the initial rise of viscosity was nearly instantaneous at 10 s^{-1} indicated that non-linear viscoelastic effects were clearly counterbalanced by the apparent viscous thixotropic behaviour. The formal use of the term thixotropy requires the full recovery of viscosity after a certain rest time. This behaviour is mirrored in creep experiments carried out at high enough shear stresses, where no evidence of a non-linear initial evolution of strain with time is observed. This is due to the fact that pure viscous behaviour dominates the sample flow.

Peak viscosity (η_{p1}) values scaled with LA-gellan concentration (C) following a power law,

$$\eta_{p1} = a_p C^{b_p} \quad (2)$$

with $a_p = 24.2\text{ Pa s} \pm 3.5$ ($P: 0.95$) and $b_p = 2.01 \pm 0.06$ ($P: 0.95$).

This fitting equation describes the occurrence of an increasingly structured fluid gel as gellan concentration rises. Interestingly, the same scaling was reported for G' and G'' in small amplitude oscillatory shear (SAOS) for a fluid gel formulated with gellan gum at 200 mM NaCl [9] and for the equilibrium modulus, G_e , estimated

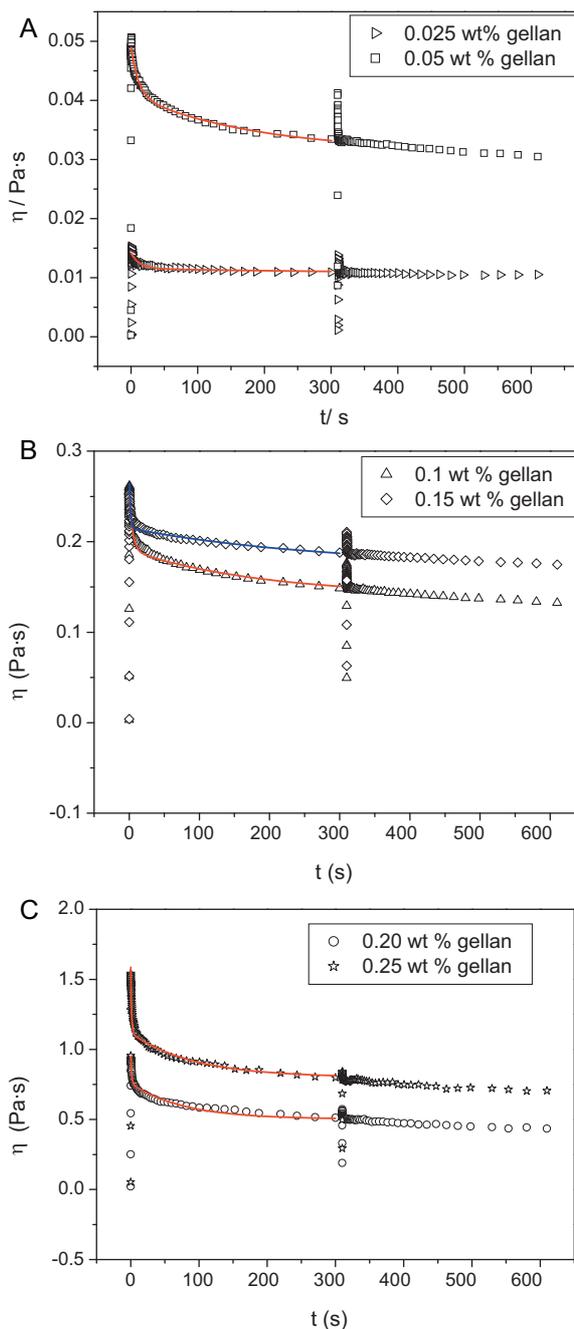


Fig. 7. Start-up at the inception of shear at 10 s^{-1} and flow interrupted experiments (rest time of 10 s) before imposing again a shear rate of 10 s^{-1} . (a) Fluid gels containing 0.025 wt% (stars) and 0.05 wt% (squares). (b) Fluid gels containing 0.10 wt% (triangle to the left) and 0.15 wt% (circle). (c) Fluid gels containing 0.20 wt% (triangle) and 0.25 wt% (inverted triangle). Continuous lines: trends of the fitting equation. NaCl concentration: 0.22 M. Temperature: $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

from SAOS for the samples used in this work. The values of the peak shear stresses are relevant information when calculating the power required by pumps to empty tanks where fluid gels are prepared. If steady-state viscosity values derived from flow curves were used instead of peak viscosity, the pump power would be underestimated and fluid gels would not flow out of the tank. The corresponding shear time located at the peak viscosity did not significantly vary with LA-gellan concentration up to 0.2 wt%, the corresponding strain being around 3.2. However, at 0.25 wt% a significant drop to 0.7 demonstrated the higher sensitivity of the strongest network to strain. This is not a general behaviour

Table 2

Influence of LA-gellan concentration on the fitting parameters of the sum of two first-order kinetic equations which describe the viscosity decay of fluid gels in a start-up at the inception of shear experiment at 10 s^{-1} . NaCl concentration: 0.22 M. Temperature: 20°C .

LA-gellan (wt%)	η_{ss} (mPa s)	A (mPa s)	B (mPa s)	k_1 (s^{-1})	k_2 (s^{-1})
0.025	10.8	2.6	0.8	0.08	0.004
0.05	31.4	8.2	9.6	0.09	0.006
0.10	141	62.7	50.0	0.21	0.005
0.15	173	67.2	42.2	0.68	0.004
0.20	502	234	255	0.85	0.013
0.25	801	500	317	0.91	0.011

of thixotropic-like materials, since while lamellar surfactant liquid crystals exhibited an increase in peak time with concentration [52,53], weak gels of some exopolysaccharides showed the reverse behaviour [54].

Fig. 7a shows that the fluid gel containing 0.025 wt% LA-gellan reached the steady-state response after a shear time of roughly 200 s. Conversely, fluid gels of higher LA-gellan concentration exhibited decreasing viscosity values even at the longest shear time reached (300 s). This behaviour is consistent with the fact that the stronger the network to be completely broken down by shear, the higher the strain required. The asymptotic drop of viscosity allowed the steady-state or equilibrium viscosity to be estimated by the mathematical fitting of data. The viscosity decay with shear time fitted a sum of two first-order kinetic equations, which describes the rate of structural breakdown under shear. For $t \geq t_p$:

$$\eta - \eta_{ss} = A \exp[-k_1(t - t_p)] + B \exp[-k_2(t - t_p)] \quad (3)$$

where η is viscosity, η_{ss} is the steady-state viscosity predicted by the equation, A and B are adjustable pre-exponential factors, t_p is the shear time at the peak viscosity, k_1 and k_2 are first-order kinetic coefficients and t is shear time. Eq. (3) can predict the peak viscosity value for the addition of A , B and η_{ss} by equating t and t_p . Continuous lines plotted in Fig. 7a–c show the trends predicted by the fitting equation and demonstrate that the results obtained fit the kinetic model fairly well. The values of the fitting parameters of Eq. (3) are shown in Table 2.

Similarly to peak viscosity, the steady-state viscosity predicted by Eq. (3) (η_{ss}) scaled with LA-gellan concentration (C) following a power law,

$$\eta_{ss} = a_{ss} C^{bs} \quad (4)$$

with $a_{ss} = 10.7 \text{ Pa s} \pm 1.5$ ($P: 0.95$) and $bs = 1.90 \pm 0.06$ ($P: 0.95$).

The value of the exponent bs is not significantly different to that found for peak viscosity (bp), indicating that steady state viscosity can be calculated from the corresponding peak viscosity by using a shift factor of 0.44. This value gives a clear idea of the miscalculation which would be made if the steady-state viscosity were used instead of the peak viscosity to calculate the power required for pumping these fluid gels.

Overall, the pre-exponential fitting parameters also go up with gellan concentration, as expected. Both k_1 and k_2 should explain the kinetic decay of viscosity. However, as k_2 values are much lower than those of k_1 (Table 2), only one parameter, k_1 , will be associated with the breakdown kinetics of the structural network formed by the dispersion of interacting microgel domains. In fact, k_2 is just necessary to fit the slowest part of the kinetic decay of viscosity at longer times.

The clear increase of k_1 with LA-gellan concentration, which is weaker in the case of k_2 , indicates that the shear-induced structural breakdown of the fluid gel network is faster for the more concentrated fluid gels. This is consistent with the behaviour of weak gels formed by the exopolysaccharide secreted by the Cyanobacterium *Anabaena* sp. ATCC 33047 [54]. Likewise the relative fall in viscosity, $S_{\eta 1}^+$, which was calculated modifying the concept of the so-called

amount of stress overshoot [53], also increased with gellan concentration (Fig. 8).

$$S_{\eta 1}^+ = \frac{\eta_{p1} - \eta_{300}}{\eta_{300}} \quad (5)$$

where η_{p1} stands for the experimental peak viscosity in the first start-up test and η_{300} is the experimental apparent viscosity at 300 s^{-1} , the longest shear time reached in the first start-up experiment.

Fluid gels with lower LA-gellan gum concentrations exhibit a lower relative fall in viscosity ($S_{\eta 1}^+$), as well as a lower rate of viscosity drop. This seems to be related to the lack of a strong network at the quiescent state which may be later disrupted by shear. In fact, the lower LA-gellan gum concentrations have little structure to be broken down at all.

3.5.2. Start-up test after cessation of shear

Fig. 7a–c also illustrates the relative viscosity recovery of LA-gellan fluid gels after allowing the sheared samples to relax for 10 s and imposing again a shear rate of 10 s^{-1} for another 300 s, as explained in the experimental section. In all cases, viscosity increased again until reaching a second peak, which was shorter than the original one. The viscosity recovery of fluid gels was assessed by comparing the values of both peaks and turned out to be incomplete after a rest time of 10 s in the concentration range studied. Fig. 8 shows the values of the ratio of second to first peak viscosity (η_{p2}/η_{p1}) and also the ratio of the relative fall in viscosity of the second to the first experiment ($S_{\eta 2}^+/S_{\eta 1}^+$), both as a function of LA-gellan concentration.

$$S_{\eta 2}^+ = \frac{\eta_{p2} - \eta_{600}}{\eta_{600}} \quad (6)$$

where η_{p2} is the peak viscosity resulting from the second start-up test and η_{600} is the apparent viscosity at 600 s.

Fig. 8 illustrates that the most diluted fluid gel studied (0.025 wt% LA-gellan) exhibited an excellent structural recovery

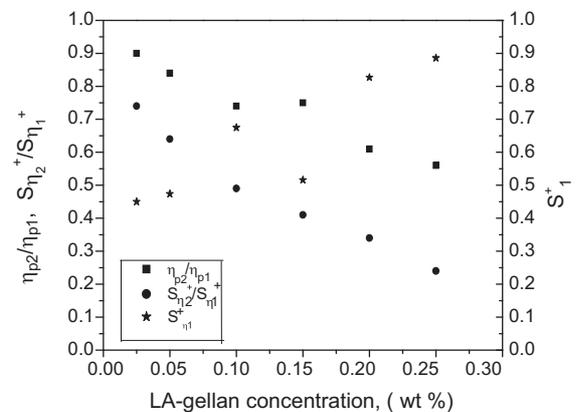


Fig. 8. Relative fall in viscosity (S^+) (stars), ratio of the second to the first peak viscosity (η_{p2}/η_{p1}) (squares) and ratio of the second to the first relative fall in viscosity ($S_{\eta 2}^+/S_{\eta 1}^+$) (circles) as a function of LA-gellan concentration in fluid gels containing 0.22 M NaCl. Temperature: 20°C .

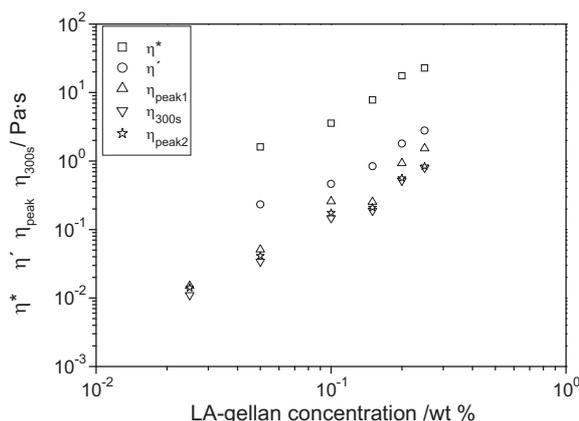


Fig. 9. Comparison of the modulus of the complex viscosity, dynamic viscosity (at 10 rad/s) with first and second peak viscosities and viscosity after 300 s shear flow at 10 s^{-1} as a function of LA-gellan concentration in fluid gels containing 0.22 M NaCl. Temperature: 20°C .

after a rest time of 10 s as demonstrated by its 90% peak viscosity recovery and the high value of $(S_{\eta 2}^+/S_{\eta 1}^+)$. However, both (η_{p2}/η_{p1}) and $(S_{\eta 2}^+/S_{\eta 1}^+)$ revealed that the relative recovery of structure was progressively less important as LA-gellan concentration increased. This is a clear indication that rebuilding the original fluid gel network is more and more difficult as gellan concentration increases since a progressively dense and complex fibrous microstructure must be rebuilt.

3.5.3. Comparison of start-up shear flow and oscillatory experiments

The Cox–Merz rule states that the values of the complex viscosity calculated from small amplitude oscillatory shear (SAOS) and that of the steady-state viscosity are alike at corresponding shear rates and frequencies. This has been found to be useful for some polymer solutions and melts, although materials with some structural heterogeneity have been reported not to follow such a rule [55]. However, deviations from the Cox–Merz rule may give information on the shear induced structural breakdown caused by shear flow [56,57]. Fig. 9 shows that the complex viscosity is clearly above the dynamic viscosity (G''/ω) at 10 rad/s as a consequence of the viscoelasticity of fluid gels. The first peak viscosity is below the dynamic viscosity indicating that some structural breakdown occurred before the stress overshoot was reached. This fact must be taken into account when calculating the power of pumps to transport a fluid gel from a storage tank to a feeding line or to assess the performance of gellan sheared gels as stabilisers.

4. Conclusions

Low-acyl gellan gum (0.025–0.25 wt%) fluid gels containing NaCl (0.22 M) can be prepared by applying a short mechanical treatment once the gel phase transition temperature is estimated by oscillatory shear. A high volume fraction of large gel-like polymeric domains dispersed in a polymer-poor continuous phase defines their microstructure. They exhibit viscoelastic properties with preponderance of the elastic over the viscous component under small amplitude oscillatory shear and null frequency dependence of the elastic modulus, congruently with their microstructure. The equilibrium shear modulus scaled with low-acyl gellan concentration according to a power-law equation whose exponent was around 2.1.

Start-up at the inception of shear and flow-interrupted experiments carried out after a suitable equilibration time are proposed as the best combined method to study the thixotropy of materi-

als like fluid gels. The viscosity decay with shear time is faster and more important as gellan concentration increases. Both the peak and steady-state viscosities exhibit a similar scaling law with gellan concentration to that of the equilibrium modulus. Longer rest times are required to recover the initial peak viscosity of the more concentrated fluid gels. A balance between the viscosity recovery and peak viscosity values must be found when selecting the gellan concentration to formulate a fluid gel with stabilising properties. Further research must deal with the effect of rest time to obtain a complete kinetic model of viscosity decay and recovery at several relevant shear rates.

Acknowledgements

This paper reports some of the results obtained in the frame of the research Project CTQ2007-66157/PPQ funded by the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia/Ministerio de Ciencia e Innovación and by the European Commission (FEDER Programme). Their financial support is kindly acknowledged. We want also express our gratitude to Dr. Ross Clark for his assistance concerning the different available methods to prepare gellan fluid gels and CP Kelco for providing Kelcogel F samples.

References

- [1] L.E. Nita, A.P. Chiriac, M. Bercea, I. Neamtu, In situ monitoring the sol–gel transition for polyacrylamide gel, *Rheol. Acta* 46 (2007) 595–600.
- [2] M. Kané, M. Djabourov, J. Volle, Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions, *Fuel* 83 (2004) 1591–1605.
- [3] R.F.G. Visintin, R. Lapasin, E. Vignati, P. D'Antona, T.P. Lockhart, Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels, *Langmuir* 21 (2005) 6240–6249.
- [4] M. Djabourov, I. Capron, S. Costeux, M. Kané, Shearing effects on physical network formation, in: K. Nishinari (Ed.), *Hydrocolloids – Part 2. Fundamentals and Applications in Food, Biology, and Medicine*, Elsevier Science, Amsterdam, 2000, pp. 229–241.
- [5] G. Sworn, G.R. Sanderson, W. Gibson, Gellan gum fluid gels, *Food Hydrocolloids* 9 (1995) 265–271.
- [6] G. Sworn, Gellan gum, in: G.O. Phillips, P.A. Williams (Eds.), *Handbook of Hydrocolloids*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2000, pp. 117–135.
- [7] G. Sworn, Gellan gum, in: G.O. Phillips, P.A. Williams (Eds.), *Handbook of Hydrocolloids*, second ed., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2009, pp. 204–227.
- [8] R.C. Valli, F.J. Miskiel, Gellan gum, in: S.S. Cho, M.L. Dreher (Eds.), *Handbook of Dietary Fiber*, Marcel Dekker Inc., New York, 2001, pp. 695–720.
- [9] M. Caggioni, P.T. Spicer, D.L. Blair, S.E. Lindberg, D.A. Weitz, Rheology and microrheology of a microstructured fluid: the gellan gum case, *J. Rheol.* 51 (2007) 851–865.
- [10] I. Norton, T. Foster, R. Brown, The science and technology of fluid gels, in: P.A. Williams, G.O. Phillips (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, vol. 9, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998, pp. 259–268.
- [11] I.T. Norton, D.A. Jarvis, T.J. Foster, A model for the formation and properties of fluid gels, *Int. J. Biol. Macromol.* 26 (1999) 255–261.
- [12] I.T. Norton, C.G. Smith, W.J. Frith, T.J. Foster, The production properties and utilisation of fluid gels, in: K. Nishinari (Ed.), *Hydrocolloids – Part 2. Fundamentals and Applications in Food, Biology, and Medicine*, Elsevier Science, Amsterdam, 2000, pp. 219–227.
- [13] I.T. Norton, W.J. Frith, S. Ablett, Fluid gels, mixed fluid gels and satiety, *Food Hydrocolloids* 20 (2006) 229–239.
- [14] N Altmann, J.J. Cooper-White, D.E. Dunstan, J.R. Stokes, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 124 (2004) 129–136.
- [15] A. Gabriele, F. Spyropoulos, I.T. Norton, Kinetic study of fluid gel formation and viscoelastic response with kappa-carrageenan, *Food Hydrocolloids* 23 (2009) 2054–2061.
- [16] I.B. Bajaj, S.A. Survase, P.S. Saudagar, R.S. Singhal, Gellan gum: fermentative production, downstream processing and applications, *Food Technol. Biotechnol.* 45 (2007) 341–354.
- [17] R. Lapasin, S. Pricl, *Rheology of Industrial Polysaccharides. Theory and Applications*, Blackie Academic and Professional, London, 1995.
- [18] M.S. Kuo, A. Dell, A.J. Mort, Identification and location of L-glycerate, an unusual acyl substituent in gellan gum, *Carbohydr. Res.* 156 (1986) 173–187.
- [19] R. Valli, R. Clark, Gellan gum, in: A. Imeson (Ed.), *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*, Wiley-Blackwell, Oxford, 2010, pp. 145–166.
- [20] K. te Nijenhuis, Thermoreversible networks. Viscoelastic properties and structure of gels, *Adv. Polym. Sci.* 130 (1997) 219–235.
- [21] J. Tang, M.A. Tung, Y. Zeng, *J. Food Sci.* 62 (1997) 276–280.
- [22] M.T. Nickerson, A.T. Paulson, R.A. Speers, *Food Hydrocolloids* 17 (2003) 577–583.

- [23] V. Evageliou, M. Mazioti, I. Mandala, M. Komaitis, Compression of gellan gels – part I: effect of salts, *Int. J. Food Sci. Technol.* 45 (2010) 1076–1080.
- [24] V. Evageliou, M. Mazioti, I. Mandala, M. Komaitis, Compression of gellan gels – part II: effect of sugars, *Food Hydrocolloids* 24 (2010) 392–397.
- [25] E. Ogawa, R. Takahashi, H. Yajima, K. Nishinari, Thermally induced coil-to-helix transition of sodium gellan gum with different molar masses in aqueous salt solutions, *Biopolymers* 79 (2005) 207–217.
- [26] T. Funami, S. Noda, S. Ishihara, M. Nakauma, R. Takahashi, S. Al-Assaf, K. Nishinari, G.O. Phillips, Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy (AFM) in relation to the rheological behaviour in an aqueous system. Gellan gum with various acyl contents in the presence or absence of potassium, in: P.A. Williams, G.O. Phillips (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, vol. 14, RSC Publishing, Cambridge, 2008, pp. 527–542.
- [27] A.I. Rodríguez-Hernández, S. Durand, C. Garnier, A. Tecante, J.L. Doublier, Rheology-structure properties of gellan systems: evidence of network formation at low gellan concentrations, *Food Hydrocolloids* 17 (2003) 621–628.
- [28] Gel-containing multilayer beverages, JP Patent 2006174785 (2006).
- [29] Coated frozen desserts, JP Patent 2006025614 (2006).
- [30] C.R. Yuan, M. Kazmierski-Steele, P. Jackson, Protein stabilization and particle suspension in acidified protein drinks using a dual-function hydrocolloid system, in: P.A. Williams, G.O. Phillips (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, vol. 14, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008, pp. 503–509.
- [31] Paint formulations comprising cellulose ether/network building polymer fluid gel thickeners, US Patent 20080227892 A1 20080918 (2008).
- [32] Artificial Lacrimal Fluid in Gel Form, WO0042986 (A3) (2000).
- [33] S. Suri, R. Banerjee, In vitro evaluation of in situ gels as short term vitreous substitutes, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 79 (2006) 650–664.
- [34] Y. Sultana, M. Aqil, A. Ali, Ion-activated, Gelrite-based in situ ophthalmic gels of pefloxacin mesylate: comparison with conventional eye drops, *Drug Deliv.* 13 (2006) 215–219.
- [35] H.A. Barnes, Thixotropy – a review, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 70 (1997) 1–33.
- [36] *A Handbook of Elementary Rheology*, The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000.
- [37] P. Ding, B. Wolf, W.J. Frith, A.H.A. Clark, I.T. Norton, A.W. Pacek, Interfacial tension in phase-separated gelatin/dextran aqueous mixtures, *J. Colloid Interface Sci.* 253 (2002) 367–376.
- [38] J. Muñoz, M.C. García, L.M. Pérez, M.C. Alfaro, Production and rheological properties of low-acyl gellan gum fluid gels induced by sodium and calcium ions, in: P.A. Williams, G.O. Phillips (Eds.), *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, vol. 15, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010, pp. 153–160.
- [39] A.N. de Belder, K.O. Wik, Preparation and properties of fluorescein-labelled hyaluronate, *Carbohydr. Res.* 44 (1975) 251–257.
- [40] A.Y. Malkin, A.I. Isayev, *Rheology. Concepts, Methods, and Applications*, Chem Tec Publishing, Toronto, 2006.
- [41] M. Dolz, M.J. Hernández, J. Delegido, M.C. Alfaro, J. Muñoz, Influence of xanthan gum and locust bean gum upon flow and thixotropic behaviour of food emulsions containing modified starch, *J. Food Eng.* 81 (2007) 179–186.
- [42] *Viscosity*, The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, Wales, 2002.
- [43] T.G. Mezger, *The Rheology Handbook*, second ed., Vincentz Network GmbH and Co. KG, Hannover, 2006.
- [44] J. Mewis, N.J. Wagner, Thixotropy, *Adv. Colloid Interface Sci.* 147–148 (2009) 214–227.
- [45] H.A. Barnes, A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 56 (1995) 221–251.
- [46] J. Muñoz, N.E. Hudson, G. Vélez, M.C. Alfaro, J. Ferguson, Rheological behaviour of spray-dried egg yolk/xanthan gum aqueous dispersions, *Rheol. Acta* 40 (2001) 162–175.
- [47] C. Mobuchon, P. Carreau, M.C. Heuzey, Effect of flow history on the structure of a non-polar polymer/clay nanocomposite model system, *Rheol. Acta* 46 (2007) 1045–1056.
- [48] C. Mobuchon, P.J. Carreau, M.C. Heuzey, Structural analysis of non-aqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow, *J. Rheol.* 53 (2009) 1025–1048.
- [49] F. Lequeux, P. Hebraud, J.P. Munch, D. Pine, Mechanical regimes in concentrated emulsions, in: *Proceedings of the Second World Congress on Emulsion*, Bordeaux, 1997, pp. 179–188.
- [50] M.C. Alfaro, A.F. Guerrero, J. Muñoz, Dynamic viscoelasticity and flow behaviour of a polyoxyethylene glycol nonylphenyl ether/toluene/water system, *Langmuir* 16 (10) (2000) 4711–4719.
- [51] N. Calero, M.C. Alfaro, M.A. Lluch, M. Berjano, J. Muñoz, Rheological behavior and structure of a commercial esterquat surfactant aqueous systems, *Chem. Eng. Technol.* 33 (2010) 481–488.
- [52] *Flujo transitorio de cristales líquidos laminares en sistemas binarios alcohol polietoxilado/agua, Afinidad*, 1992.
- [53] J.M. Franco, J. Muñoz, C. Gallegos, Transient and steady flow of a lamellar liquid crystalline surfactant/water system, *Langmuir* 11 (1995) 669–673.
- [54] Chemical and rheological properties of an extracellular polysaccharide produced by the Cyanobacterium *Anabaena* sp. ATCC 33047, *Biotechnol. Bioeng.* (1999).
- [55] M.A. Rao, *Rheology of Fluid and Semisolid Foods. Principles and Applications*, second ed., New York, Springer Verlag, 2007.
- [56] J. Muñoz, F. Rincón, M.C. Alfaro, I. Zapata, J. De la Fuente, O. Beltrán, G. León de Pinto, Rheological properties and surface tension of Acacia tortuosa gum exudate aqueous dispersions, *Carbohydr. Polym.* 70 (2007) 198–205.
- [57] F. Rincón, J. Muñoz, G. León de Pinto, M.C. Alfaro, N. Calero, Rheological properties of *Cedrela odorata* gum exudate aqueous dispersions, *Food Hydrocolloids* 23 (2009) 1031–1037.

8. Bibliografía

8. Bibliografía.

- Abdoulaye, F., Paredes, J., Bonn, D., Yielding and shear banding in soft glassy materials, *Physical Review Letters*, 105, (2010), 225502/1-225502/4.
- Alfaro, M. C., García, M. C., Calero, N., and Muñoz, J., Proceedings of IX Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Barcelona, (2008).
- Alfaro, M.C., Guerrero, A. F., Muñoz, J., Dynamic Viscoelasticity and Flow Behaviour of a Polyoxyethylene Glycol Nonylphenyl Ether/Toluene/Water System. *Langmuir* 16, (10) (2000) 4711 - 4719.
- Altmann, N., Cooper –White, J. J., Dunstan, D. E., Stokes, J. R., *J. Non-Newtonian Fluid Mech* 124 (2004) 129-136.
- Arend et al., *Rheol. Acta*, 33 (4) (1994), 322.
- Aspinall, G. O., *The Polysaccharides*, vol. 2, Academic Press, New York 1983
- Bajaj, I. B., Survase, S. A., Saudagar, P. S., Singhal, R. S., Gellan Gum: Fermentative Production, Downstream Processing and Applications, *Food Technol. Biotechnol.* 45 (2007) 341 – 354.
- Barnes, H. A., *Dispersion Rheology*, London: Royal Society of Chemistry, Industrial Division, 1980
- Barnes and Walters, *Rheol. Acta*, 24, (1995), 323-326.
- Barnes, H. A., A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 56, (1995), 221-251.
- Barnes, H.A., Thixotropy-a review, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 70 (1997) 1-33.
- Barnes, H. A., The yield stress—a review or “παντα ρει”—everything flows? *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 81 (1999) 133–178.
- Barnes, H. A., *A handbook of elementary rheology*, The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid mechanics, Aberystwyth, 2000.
- Barnes, H. A., *Viscosity*, The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, Wales, 2002.
- Barnes, H. A., The “yield stress myth?” paper The 'yield stress myth?' paper - 21 years on, *Applied Rheology*, 17 (2007).
- Becher, P., *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Vol. 1., Basic. Theory, edited by Marcel Dekker Inc., 270. Madison Ave., 1983.
- Bellmann, G., Claus-Herz, G., Artificial Lacrimal Fluid in Gel Form, WO0042986 (A3) (2000).

- Bergenstahl, B. A., Claesson, Q. M, Surface forces in emulsions, in: S.E. Friberg, K. Larsson (Eds.), Food Emulsions, third ed., Marcel Dekker, New York, 1997.
- Berjano, M., Muñoz, J., Guerrero, A., Flores, V., Gallegos, C., Comportamiento Viscoelástico Dinámico de Mayonesas Comerciales. Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. Vol. 30. (1990) 481-491.
- Borwankar, R. P., Lobo, L. A., Wasan, D. T., Emulsion stability-kinetics of flocculation and coalescence, J. Colloid Interf. Sci. 69 (1992) 135–146.
- Brown y Davis, 2007.
<http://www.ces.ncsu.edu/fletcher/programs/ncorganic/research/sea.html>
- Caggioni, M., Spicer, P.T., Blair, D.L., Lindberg, S.E., Weitz D.A., Rheology and microrheology of a microstructured fluid: The gellan gum case, J. Rheol 51 (2007) 851-865.
- Calero, N., Alfaro, M.C., Lluch, M.A., Berjano, M., Muñoz, J., Rheological Behavior and Structure of a Commercial Esterquat Surfactant Aqueous Systems, Chem. Eng. Technol. 33 (2010) 481–488.
- Chandrasekaran, R., and Radha, A., Trens in Food Scince and Technology, 6 (1995), 143.
- CP-Kelco “Kelcogel®Gellan Gum Book. 4th edition. San Diego, 2002.
- Dalgleish, D. G., Food Emulsions 4th edition, Ed., by Marcel Dekker, Eds: Friberg, S. E., Larsson, K., Sjoblow, J, 2004
- Davidsohn, A. ; Mildwidsky, B. M., Synthetic Detergents, J. Wiley and Sons, 1978
- De Belder, A. N. and Wik, K.O., Preparation and properties of fluorescein-labelled hyaluronate Carbohydr. Res 44, (1975), 251–257.
- Dickinson, E., Stainsby, G., Colloids in Foods, Applied Science Publishers, London, 1982.
- Dickinson, E., and Stainsby, G., Progress in the formulation of emulsions and foams, Food Technology, 1987.
- Dickinson, E., Woskett, C.C., Competitive adsorption between proteins and small-molecule surfactants in food emulsions, in: R.D. Bee, Richmond, P.,Mingins, J., (Eds.), Food Colloids, Royal Society of Chemistry, London, 1989.
- Ding, P., Wolf, B., Frith, W.J., Clark, A. H.A., Norton, I. T., Pacek, A. W, Interfacial tension in phase-separated gelatin/dextran aqueous mixtures, J. Colloid Interf. Sci. 253, (2002), 367-376.
- Djabourov, M., Capron, I., Costeux, S. and Kané M., Shearing effects on physical network formation, in: K. Nishinari (Ed) Hydrocolloids-Part 2. Fundamentals and Applications in Food, Biology, and Medicine, Elsevier Science. Amsterdam (2000), pp. 229-241.

- Dolz, M., Hernández, M. J., Delegido, J., Alfaro, M. C., Muñoz, J., Influence of xanthan gum and locust vean gum upon flow and thixotropic behaviour of food emulsions containing modified starch, *J. Food Eng.* 81(2007) 179-186.
- Evageliou V., Mazioti, M., Mandala, I, Komaitis, M., Compression of gellan gels. Part II: Effect of sugars. *Food Hydrocolloids* 24 (2010), 392-397.
- Evageliou, V., Mazioti, M., Mandala, I., Komaitis, M., Compression of gellan gels. Part I: Effect of salts, *Int. J. of Food Sci Tech* 45, (2010), 1076-1080.
- Ewolt, R. and McKinley, G.H., Creep ringing in rheometry or how to deal with oft-discarded data in step stress tests. *Rheology Bulletin*, 76 (1) (2007),pp 4-6; pp 22-24.
- Fairhurst, D., Aronson, M. P., Ohm, M. L., E. D. Goddard. Some comments on non-ionic surfactant concentration effects in oil-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces*, Volume 7, Issue 2, (1983)153-159.
- Farinato, R.S. And Rowell, R.L., Optical Properties of emulsions, en *Encyclopedia of Emulsions Technology*, Vol 1, Becher, P., Ed., Marcel Dekker, New York, charp.8, 1983.
- Fellows, P., *Food Proecessing Technology: Principles and Practice*, VCH Publishers, Weinheim, Germany, Charp.3, b 4, 1988.
- Ferry, J.D. *Viscoelastic properties of polymers*. Third edition. J. Wiley N. York. 1980.
- Franco, J. M., Berjano, M., Guerrero, A., Muñoz, J., Gallego, C., Flow behaviour and stability of light mayonnaise containing a mixture of egg yolk and sucrose stearate as emulsifiers . *Food Hydrocolloids*, 9, (1995 a) 111-121.
- Franco, J. M., Guerrero, A., and Gallegos, C, "Rheology and processing of salad dressing emulsions," *Rheol. Acta*, 34,(1995 b) 513–524.
- Franco, J. M., Muñoz, J., Gallegos, C., Transient and Steady Flow of a Lamellar Liquid Crystalline Surfactant/ Water System, *Langmuir* 11, (1995), 669-673.
- Franco, J. M., Berjano, M., and Gallegos, C., *Journal of Agricultural Food Chemistry* 46, 1998. *J. Agric. Food Chem.*, 45 (3) (1997), pp 713–719.
- Franco, J. M., C. Gallegos and H. A. Barnes. "On Slip Effects in Steady-State Flow Measurements of Oil-In-Water Food Emulsions," *J. Food Eng.*, 36 (1998) 89–92.
- Funami T., Noda, S., Ishihara, S., Nakauma, M., Takahashi, R., Al-Assaf, S., Nishinari, K., Phillips, G.O., Molecular structures of gellan gum imagen with atomic force microscopy (AFM) in relation to the rheological behaviour in an aqueous system. Gellan gum with various acyl contents in the presence or absence of potassium, in: P.A. Williams, G.O. Phillips (Eds.) *Gums and Stabilisers for the Food Industry* 14, RSC Publishing, Cambridge, 2008, pp. 527-542.

- Gabriele, A., Spyropoulos, F., Norton, I.T., Kinetic study of fluid gel formation and viscoelastic response with kappa-carrageenan, *Food Hydrocolloids*, 23 (2009) 2054-2061.
- Gaio Paradossi, G., Chiessi, E., Barbiroli, A., and Fessas, D., *Biomacromolecules* 3(2002), 498-504.
- Gallegos, C., Berjano, M., Guerrero, A., Muñoz, J., Flores, V. "Transient flow of mayonnaise described by a nonlinear viscoelasticity model". *J. Texture Studies*, 23, (1992) 153-168.
- Gallegos, C., Sanchez, M. C., Guerrero, A., Franco, J. M., in "Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Materials ASME, 217" (Editor: D A Siginer and S GAdvani), New York, 1996, pp 177.
- Gallegos, C. and J. M. Franco, *Rheology of food emulsions in Advances in the Flow and Rheology in non-Newtonian Fluids*, edited by D. Siginer, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- García, M. C., Alfaro, M. C., Calero, N., Muñoz, Influence of Gellan Gum concentration on the Dynamic Viscoelasticity and Transient Flow of Fluid Gels. *Biochemical Engineering Journal*, 55 (2011), 73- 78.
- Gibson, W. G.. Gellan Gum, in Imeson, A.P. (ed), *Thickening and Gelling agents for food* Blackie Academic and Professional, London, 1992, pp 227.
- Gladwell, N., Rahalkar, R.R., and Richmond, P. Creep/ recovery behaviour of oil-water emulsions influence of disperse phase concentration. *J. Food Sci.*, 1985.
- Glicksman, M.: *Gum Technology in the Food Industry*, Academic Press, New York, 1969.
- Goshawk; Binding; Kell; Goodacre; " Rheological phenomena occurring during the hearing flow of mayonnaise". 1998.
- Graham, H. D., (ed.): *Food Colloids*, AVI, Westport, Connecticut 1977.
- Grasdalen, H. and Smidsrød, O., Gelation of gellan gum. *Carbohydrate Polymers*, 7,(1987) 371-393.
- Gunning AP, Morris VJ. Light scattering studies of tetramethylammonium gellan. *International Journal of Biological Macromolecules* 12 (1990) 338-342.
- Hill, R.L, *Detergents in agrochemicals and pesticide applications*, en *Handbook of Detergents part E: Applications*. Ed. U.Zoller. pp. 301-330, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- Holmberg, K., Jönsson, Bo, Kronberg, B., and Lindman, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. J. Wiley & Sons, 2002
- Jäger, W. *Metabolism of Terpenoids in Animal Models and Humans* en *Handbook of Essential Oils. Science, Technology and Applications*, Eds: K.H.C. Baser & G.Buchbauer, pp.209-234, CRC Press, Boca Raton, USA, 2010.
- Jansson, P.E., Kenne, L. Y Lindberg, B., *Carbohydr. Res.*, 45 (1975), 275-282.

-
- Jansson, P., Lindberg, B., and Sandford, P.A., Structural studies of gellan gum, an extracellular polysaccharide elaborated by *Pseudomonas elodea*. *Carbohydrate Research*, 124 (1983), 135-139.
 - Kané, M., Djabourov, M. and Volle, J., Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions, *Fuel* 83 (2004) 1591–1605.
 - Karbstein, H, and Schubert, H., Developments in the continuous mechanical production of oil-in water macro-emulsions, *Chemical Engineering and Processing*, 34 (1998), 205.
 - Katchalsky, A., *Polyelectrolytes*. *Pure and Applied Chemistry*, 26 (1971), 327-373.
 - Kiosseoglon, V.D., Sherman, P., J. *Texture Studies* (1983).
 - Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 1999-2011 John Wiley & Sons.
 - Krieger, I. M., “Rheometry” in *Fundamentals of Rheology with applications to Dispersions* (Rheology Short Course presented at the XIIIth International Congress on Rheology). August 1996. Quebec City.
 - Krong, N. J., Riison, T. H., Larsson, K., Chapter 5. Applications in the Food Industry: I. in: P. Becher, editor. *Encyclopedia of Emulsions Technology*. Vol. 2., Applications, 321- 385. Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
 - Kuo, M.S., Dell, A., Mort, A.J., Identification and location of L-glycerate, an unusual acyl substituent in gellan gum, *Carbohydrate Res.* 156 (1986) 173-187.
 - Langton, M., Jordansson, E., Altskär, A., Sørensen. C., Hermansson, A. M., Microstructure and image analysis of mayonnaises, *Food Hydrocolloids*, 13, Issue 2, (1999) 113-125.
 - Lapasin, R., Prici, S., *Rheology of Industrial Polysaccharides. Theory and Applications*, Blackie Academic and Professional, London, 1995.
 - Lequeux, F., Hebraud, P., Munch, J. P., Pine, D., Mechanical regimes in concentrated emulsions. *Proceedings of the Second World Congress on Emulsion*, Bordeaux, 1997, pp. 179-188.
 - Lindenstruth, K., Müller, B. W., Parameters with Fustier, H.S. Ramaswamy, Effect of added oil and modified starch on rheological properties, droplet size distribution, opacity and stability of beverage cloud emulsions, *J. Food Eng.* 77 (2006) 687–696.
 - Loncin, M. and R.L. Merson . *Food engineering, principles, and selected applications*. New York: Academic Press (1979) 494.
 - Lundin, L. y Hermansson, A.H., *Carbohydr. Polym.*, 26 (1995), 129-140.
 - Macosko, C. W., *Rheology Principles, Measurements, and Applications*, VCH Publishers, 1994.
-

- Malkin, A.Y., Isayev, A. I., Rheology. Concepts, Methods, and Applications, Chem. Tec. Publishing, Toronto, 2006.
- Manning, Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties. Journal of Chemical Physics, 51 (1969 a), 924-933.
- Manning, Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions II. Colligative properties. Journal of Chemical Physics, 51 (1969 b), 934-938.
- Mannion, R.O., Melia, C.D., Launay, B. et al., Carbohydr. Polym., 1991.
- Marinalg International, world association of seaweed processors, Paris, www.marinalg.org.
- Martínez, Partal, Muñoz, Gallego; "Influence of thermal treatment on the flow of Starch-based food Emulsions".2004.
- McClements, D. J., Food Emulsions: Principles, Practices and Techniques. Second Edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.
- Mewis, J., Wagner, N. J., Thixotropy, Advances in Colloid and Interface Science 147-148, (2009), 214-227.
- Mezger, T. G., The Rheology Handbook, Second ed., Vincentz Network GmbH and Co. KG, Hannover, 2006.
- Milas, M., and Rinaudo, M., The gellan sol-gel transition. Carbohydrate Polymers, 30 (1996), 177-184.
- Miyoshi, E., et al., (1994a). Gel-sol transition in gellan gum solutions. 1. Rheological studies on the effects of salts. Food Hydrocolloids, 8(1994 a) 505-527
- Miyoshi, E., Takaya, T., and Nishinari, K., Effects of salts on the gel-sol transition of gellan gum by differential scanning calorimetry and thermal scanning rheology. Thermochemica Acta, 267 (1995), 269-287.
- Miyoshi, E., et al., Gel-sol transition in gellan gum solutions. 2. DSC studies on the effects of salts. Food Hydrocolloids, 8,(1994 b) 529-542.
- Miyoshi, E., Takaya, T., and Nishinari, K., Effects of salts on the gel-sol transition of gellan gumr by differential scanning calorimetry and thermal scanning rheology. Thermochemica Acta, 267 (1995), 269-287.
- Mobuchon, C., Carreau, P. J., Heuzey, M.C., Structural analysis of non-aqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow, J. Rheol. 53, (2009), 1025-1048.
- Mobuchon, C., Carreau, P. J., Heuzey, M.C., Effect of flow history on the structure of a non-polar polymer/ clay nanocomposite model system, Rheol. Acta 46, (2007), 1045-1056.

- Moreno, J., Vargas, M. A., Madiedo, J.M., Muñoz, J., Rivas, J., Guerrero, M. G., Chemical and Rheological Properties of an Extracellular Polysaccharide Produced by the Cyanobacterium *Anabaena* sp. ATCC 33047, *Biotech and Bioeng.*, (1999).
- Morrison and Ross. "Colloidal Dispersions, Suspensions, Emulsions and Foams", Ed Wiley-Interscience, 2002.
- Mulder, H., Walstra, P., *The Milk Fat Globule: Emulsion Science as Applied to Milk Products and Comparable Foods*, Pudoc, Wageningen, Netherlands, 1974.
- Mulqueen, P., Recent advances in agrochemical formulation. *Adv. Coll. Inter. Sci.* 106 (2003) 83-107.
- Muñoz and Sherman, Dynamic viscoelastic properties of some commercial salad dressing. 1990.
- Muñoz, J., Hudson, N. E., Vélez, G., Alfaro, M. C., Ferguson, J., Rheological behaviour of spray-dried egg yolk/ xanthan gum aqueous dispersions, *Rheol. Acta* 40, (2001), 162-175.
- Muñoz, J., Hudson, N. E., Vélez, G., Alfaro, M.C., Ferguson, J., Rheological behaviour of spray-dried egg yolk/ xanthan gum aqueous dispersions, *Rheol. Acta* 40, (2001), 162-175.
- Muñoz, J., Rincón, F., Alfaro, M. C., Zapata, I., De la Fuente, J., Beltrán, O., León de Pinto, G., Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersions, *Carbohydr. Polym.* 70, (2007), 198-205.
- Muñoz, J., Alfaro, M.C., García, M.C., Claro, J. G., Pérez, L.M., Calero, N., "Rheological behaviour of gellan fluid gels" en *Rheology in product design and engineering* Eds: (Guerrero, A., Muñoz, J., Franco, J. M.). Grupo Español de Reología. Real Sociedad Española de Química. Sevilla, 2008.
- Muñoz, J., Garcia, M.C., Perez, L.M., Alfaro, M.C., Production and rheological properties of low-acyl gellan gum fluid gels induced by sodium and calcium ions, in: P. A. Williams, G. O. Phillips (Eds), *Gums and Stabilisers for the Food Industry 15* , Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010, pp. 153-160.
- Nickerson, M.T., Paulson, A. T., Speers, R. A., *Food Hydrocolloids* 17, (2003), 577-583.
- Nijenhuis, K. te, Thermoreversible Networks. Viscoelastic Properties and Structure of Gels. *Advances in Polymer Science* 130, (1997) 219-235.
- Nishinari, K., Properties of gellan gum. In G.O. Phillips, D. J. Wedlock and P. A. Williams (Eds.), *Gums and stabilizers for the food industry 8*, Oxford, UK: IRL Press, 1996, pp 371-383.
- Nishinari, K., Miyoshi, E., and Takaya, T, Gel-sol transition of gellan aqueous solutions by rheology and DSC: Effects of salt. In K. te Nijenhuis and W. H. Mijs (Eds.), *The Wiley*

- polymer networks group review I: Chemical and physical networks, formation and control properties. Chichester, UK: John Wiley and Sons, 1998, pp 79-90.
- Nishimura, T., Coated frozen desserts, JP Patent 2006025614, (2006).
 - Nita, L.E., Chiriac, A.P., Bercea, M., Neamtu, I., In situ monitoring the sol-gel transition for polyacrylamide gel, *Rheol. Acta.* 46 (2007) 595-600.
 - Norton, I., Foster, T., and Brown, R., The Science and Technology of Fluid Gels, in: P. A. Williams and G. O. Phillips (Eds), *Gums and Stabilisers for the Food Industry 9*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998, pp. 259-268.
 - Norton, I. T., Jarvis D. A., Foster T. J., A model for the formation and properties of fluid gels, *Int. J. Biol. Macromo.*, 26 (1999) 255-261.
 - Norton, I.T., C.G.Smith, I.T., Frith, W.J., Foster, T.J., The production, properties and utilisation of fluid gels, in K. Nishinari (Ed.), *Hydrocolloids-Part 2. Fundamentals and Applications in Food, Biology, and Medicine*, Elsevier Science. Amsterdam (2000) pp. 219-227.
 - Norton, I.T., Frith, W.J., Ablett, S., Fluid gels, mixed fluid gels and satiety, *Food Hydrocolloids* 20, (2006), 229-239.
 - O'Neill, M.A., Selvendran, R. R. and Morris, V. J., Structure of the acidic extracellular gelling polysaccharide produced by *Pseudomonas elodea*. *Carbohydrate Research*, 124,(1983) 125-133.
 - Ogawa, E., Takahashi, R., Yajima, H, Nishinari, K., Thermally induced coil-to helix transition of sodium gellan gum with different molar masses in aqueous salt solutions, *Biopolymers.* 79 (2005) 207-217.
 - Orr, C., *Encyclopedia of Emulsions Technology*, I, Becher, P. (eds.), Marcel Dekker, New York, 1996.
 - Phipps, L. W.,*The High Pressure Dairy Homogenizer*, The National Institute for Research in Dairying, Reading, England, 1985.
 - Plucinski, Gupta, R. K., Clakrabarti, S.; "Wall slip of mayonnaise in viscometers", 1998.
 - Princen, H.M., and A.D. Kiss, "Rheology of foams and highly concentrated emulsions. III. Static shear modulus," *J. Colloid Interface Sci.* 112 (1986) 427-437.
 - Rahalkar, R. R., *Viscoelastic Properties of Foods*, Rao, M.A. Y Steff, J.F. (eds.), Elsevier, London, 1992.
 - Rao, M. A., *Rheology of fluid and semisolid foods. Principles and applications*, second ed., New York, Springer Verlag, 2007.

- Raymond C. Valli and Frank J. Miskiel, CP Kelco, San Diego, California; Handbook of Dietary Fiber Handbook of Dietary Fiber,. Vol. 113 in the Food Science and Technology Series. Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.
- Reekmans, S., Novel surfactants and adjuvants for agrochemicals. In: Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations. Ed. D. A. Knowles. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, 1998.
- Rincón, F., Muñoz, J., León de Pinto, G., Alfaro, M.C., Calero, N., Rheological properties of Cedrela odorata gum exudate aqueous dispersions, Food Hydrocolloids 23, (2009) 1031-1037.
- Rivas and Sherman, J. Texture Studies (1983 a).
- Rivas and Sherman, J. Texture Studies (1983 b).
- Robinson G, Manning CE, Morris ER. In: Phillips GO, Wedlock DJ, Williams PA, eds. Gums and Stabilizers for the Food Industry. Vol 4. Oxford; IRL Press, 1987, pp 173-181.
- Robins M., Grasas y Aceites vol. 51 fasc. 1-2, 2000.
- Rodríguez López, Muñoz, J.,Gallegos, C., Flujo transitorio de cristales líquidos laminares en sistemas binarios alcohol polietoxilado/ agua, Afinidad, (1992).
- Rodríguez-Hernández, A. I., Durand, S., Garnier, C., Tecante, A., Doublier, J. L., Rheology-structure properties of gellan systems: evidence of network formation at low gellan concentrations, Food Hydrocolloids 17, (2003), 621-628.
- Sanchez, M. C., Berjano, M., Guerrero, A. and Gallego, C., Evolución de las propiedades reológicas de emulsiones aceite vegetal en agua durante el proceso de emulsificación y almacenamiento. Grasas y Aceites, 51,(2000) 230-236.
- Sanderson, G. R., in Harris, P. (ed), Food Gels. Elsevier Science, London, (1990), 2001.
- Sanderson GR. Gellan Gum. In: Nussinovitch A, ed. Hydrocolloids Applications. London: Blackie Academic and Professional, 1997, pp 63-83.
- Schramm, L., "Emulsions, Foams and Suspensions". Wiley- Vch, 2005.
- Schubert, H. and Armbruster, H., "Principles of Formation and Stability of Emulsions," International Chemical Engineering 32 (1992), 14–28.
- Schuchmann and Karbstein, Emulsification Techniques for the Formulation of Emulsions and Suspensions, in: Product Design and Engineering: Best Practices, Volumen 1. editado por Ulrich Bröckel,Willi Meier,Gerhard Wagner. Wiley-VCH.
- Sila, D.N., Van buggenhout, S., Duvetter, T., Fraeye, I., De Roeck, A., Van Roeck, A., Van Loey, A., and Hendrichx, M., "Pectin in Processed Fruits and Vegetables: Part II-Structure Relationships". Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, Vol. 8, 2009.

-
- Smidrød, O. and Haug, A. (1971). Estimation of the relative stiffness of the molecular chain in polyelectrolytes from measurements of viscosity at different ionic strengths. *Biopolymers*, 10, 1213-1227.
 - Stauffer, C. E., (1996). *Fats and Oils*, Eagan Press. St. Paul, Minn.
 - Sultana, Y., Aqil, M., Ali, A., Ion-activated, Gelrite-based in situ ophthalmic gels of pefloxacin mesylate: comparison with conventional eye drops, *Drug delivery* 13, (2006), 215-219.
 - Suri, S., Banerjee, R., In vitro evaluation of in situ gels as short term vitreous substitutes, *J. of biomed. Mater. res.* 79. Part A (2006), 650-64.
 - Sworn, G., Sanderson, G. R., Gibson, W., Gellan gum fluid gels, *Food Hydrocolloids* 9 (1995) 265-271.
 - Sworn, G., Gellan Gum, in: G. O. Phillips and P. A. Williams (Eds.) *Handbook of Hydrocolloids*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2000, pp. 117-135.
 - Sworn, G., Gellan Gum, in: G. O. Phillips and P. A. Williams (Eds.) *Handbook of Hydrocolloids*, 2nd Edition, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2009, pp. 204-227.
 - Tadros, *Fundamental principles of emulsions rheology and their applications*, Colloids Surfaces, 1993.
 - Tadros, *Applied Surfactants. Principles and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, (2005), pp. 115-186 y 503-594.
 - Tako, M., Asato, A., and Nakamura, S.. *Agric. Biol. Chem.*, 48(1984), 2995.
 - Tako, M., Sakae, A., Nakamura, S., Rheological properties of gellan gum in aqueous media, *Agricultural and Biological Chemistry* 53 (3) (1989) 771-776.
 - Tang, J., Tung, M.A., and Zeng, Y., Compression strength and deformation of gellan gels formed with mono- and divalent cations. *Carbohydrate Polymers*, 29 (1996), 11-16.
 - Tang, J., Tung, M.A., Zeng, Y., *J. Food Sci.* 62 (1997), 276- 280.
 - Ueno, H., Gel-containing multilayer beverages, JP Patent 2006174785, (2006).
 - *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, 1999–2011.
 - Valli, R.C., Miskiel, F. J., Gellan Gum, in: S.S. Cho, M.L. Dreher (Eds.) *Handbook of Dietary Fiber*, Marcel Dekker Inc., New York, 2001, pp. 695-720.
 - Valli, R., Clark, R., Gellan Gum, in A. Imeson (Ed), *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*, Wiley-Blackwell, Oxford, 2010, pp. 145-166.
 - Van der Wielen, V, Winston, P., Swazey, V, Clark, V, Lahtinen, M., Paint formulations comprising cellulose ether/network building polymer fluid gel thickeners, US patent 20080227892 A1 20080918, (2008).
-

- Vélez, Fernández and Muñoz; Journal of Agricultural and Food Chemistry; "Role of Hydrocolloids in the Creaming of oil in water Emulsions". 2003.
- Visintin, R.F.G., Lapasin, R., Vignati, E., D'Antona, P. and Lockhart, T.P. Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels, Langmuir 21 (2005) 6240–6249.
- Walstra, P., Formation of emulsions, in Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol 1, Becher, P., Ed., Marcel Dekker, New York, chap.2,1983.
- Walstra P., Chem. Eng. Sci., 48 (1993 a), 333.
- Walstra, P., Principles of Emulsions formation, Chemical Engineering Science, 48 (1993), 333.
- Walstra, P., Emulsions stability, in Encyclopedia of Emulsions Technology, vol 4, Becher, P., Ed., Marcel Dekker, New York, 1996a.
- Walstra, P., Formation of Emulsions en 2nd World Congress on Emulsions, Vol. 4, p. 68. EDS (Ed.), Burdeos (Francia).Walstra, P., Disperse systems: Basic considerations, in Food Chemistry, 3rd. Ed., Fennema, O.R. Ed., Marcel Dekker, New York, 1996 b.
- Walstra, P., Sistemas Dispersos: Consideraciones básicas en Química de los Alimentos, Ed., O.R. Fennema, Acribioa S.A., Zaragoza, 2000.
- Wichtel, M. Teedrogen und Phytopharmaka. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 2002.
- Wu, S., J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys. Edn., 27 (1989), p. 723.
- Yasuda, K., Armstrong, R.C., Cohen, R.E., Rheol. Acta (1981).
- Yuan, C. R., Kazmierski-Steele, M., Jackson, P., Protein Stabilization and Particle Suspension in Acidified Protein Drinks Using a Dual-function Hydrocolloid Sistem, in: P. A. Williams, G. O. Phillips (Eds), Gums and Stabilisers for the Food Industry 14, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008, pp 503-509.
- Zárraga, M.A. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco. 2001.
- Zasytkin. D.Y., Braudo, E.E, and Tolstoguzov, Y.B., Multicomponent biopolymer gels, Vol.11 no. 2 pp. 159-170, 1997.