

# Producción de emulsiones submicrónicas formuladas con dos biodisolventes y tres tensioactivos ecológicos diferentes

L.A. Trujillo-Cayado<sup>a\*</sup>, M.C. Alfaro<sup>a</sup> y J. Muñoz<sup>a</sup>

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

*Production of sub-micron emulsions formulated with two biosolvents and three different ecological surfactants*

*Producció d'emulsions submicròniques formulades amb dos biodisolvents i tres tensioactius ecològics diferents*

RECEIVED: 7 SEPTEMBER 2016. REVISED: 17 OCTOBER 2016. ACCEPTED: 24 OCTOBER 2016

## SUMMARY

The target of this investigation was to compare the yield of three different eco-friendly surfactants derived from cocoa oil for the development of oil-in-water emulsions formulated with a mixture of green solvents as dispersed phase, N,N-dimethyldecanamide y  $\alpha$ -pinene. Rheology, laser diffraction, optical microscopy and multiple light scattering were the main techniques used to assess the emulsification properties of the surfactants. Slightly concentrated ecological emulsions were obtained using all the studied surfactants, which differ in the number of ethoxylated groups. Nevertheless, it has been demonstrated that the use of the non-ionic surfactant with higher number of ethoxylated groups (Levenol C201) is adequate for three reasons: (a) allowing the lowest droplet size to be achieved, (b) providing the sufficient viscosity to prevent creaming and (c) no destabilization by coalescence occurs. The systematic characterization presented in this work provides important new findings on emulsifying properties of polyoxyethylene glycerol ester surfactants derived from coconut oil, which can be applied in the rational development of new biocompatible products.

**Keywords:** Ecological; emulsion; physical stability; rotor-stator; surfactant.

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue comparar las propiedades emulsionantes de tres tensioactivos ecológicos que derivan del aceite de coco para la preparación de emulsiones aceite-en-agua formuladas con una mez-

cla de disolventes verdes como fase dispersa, N,N-dimetildecánamida y  $\alpha$ -pineno. La reología, la difracción láser, la microscopía óptica y el “multiple light scattering” fueron las técnicas principales utilizadas para evaluar las propiedades emulsionantes de estos tensioactivos. Se obtuvieron emulsiones ligeramente concentradas usando cualquiera de los tensioactivos estudiados, que difieren en el número de grupos etoxilados. Sin embargo, se ha demostrado que el uso del tensioactivo no-iónico con el mayor número de grupos etoxilados (Levenol C201) es adecuado por tres motivos: (a) permite obtener los menores tamaños de gota, (b) proporciona suficiente viscosidad para prevenir el cremado y (c) no se produce desestabilización por coalescencia. La caracterización sistemática que se presenta en este trabajo proporciona importantes resultados sobre las propiedades emulsionantes de los ésteres polietoxilados de glicerina derivados del aceite de coco, que pueden ser utilizados para el desarrollo de nuevos productos biocompatibles.

**Palabras clave:** Ecológico; emulsión; estabilidad física; rotor-estátor; tensioactivo.

## RESUM

L'objectiu d'aquest treball va ser comparar les propietats emulsionants de tres tensioactius ecològics que deriven de l'oli de coco per a la preparació d'emulsions oli-en-aigua formulades amb una barreja de dissolvents verds coma fase dispersa, N,N-dimetildecánamida i  $\alpha$ -pinè. La reologia, la difracció làser,

\*Corresponding author: [ltrujillo@us.es](mailto:ltrujillo@us.es)

la microscòpia òptica i el “multiple light scattering” van ser les tècniques principals emprades per avaluar les propietats emulsionants d'aquest tensioactiu. Es van obtenir emulsions lleugerament concentrades emprant qualsevol dels tensioactius estudiats, que difereixen en el nombre de grups etoxilats. No obstant, s'ha demostrat que l'ús del tensioactiu no-iònic amb el major nombre de grups etoxilats (Levenol C201) es adequat per tres motius: (a) permet obtenir les mides de gota més petites, (b) proporciona suficient viscositat per prevenir el cremat i (c) no es produeix desestabilització per coalescència. La caracterització sistemàtica que es presenta en aquest treball proporciona importants resultats sobre les propietats emulsionants dels èsters polietoxilats de glicerina derivats de l'oli de coco, que poden ser emprats pel desenvolupament de nous biocompatibles.

**Paraules clau:** Ecològic; emulsió; estabilitat física; rotor-estator; tensioactiu.

## INTRODUCCIÓN

Uno de los principales objetivos de la química verde es desarrollar compuestos que sean menos dañinos para el medio ambiente que los compuestos químicos a los que quiere reemplazar. Así, la química verde, que a su vez forma parte de la ingeniería verde, es una de las mejores herramientas que existen para impulsar el desarrollo sostenible<sup>9</sup>. La ingeniería verde se centra en diseño, comercialización y uso de productos y procesos sostenibles a través de la ciencia y la tecnología<sup>1</sup>. En este sentido, la aplicación de los principios de la ingeniería verde orienta al desarrollo de alternativas ecológicas a compuestos peligrosos y/o contaminantes, como los tensioactivos o disolventes verdes<sup>8</sup>.

Los ésteres polietoxilados de glicerina derivados del aceite de coco son tensioactivos no iónicos que pueden ser utilizados para la formulación de productos ecológicos dado su origen natural y su nula toxicidad para el ser humano<sup>2</sup>. Los tensioactivos o agentes emulsionantes son compuestos con actividad superficial que se sitúan en la interfase de contacto entre dos fases reduciendo la tensión interfacial. Esta familia de tensioactivos ha demostrado poseer buenas propiedades superficiales e interfaciales<sup>7,16,17</sup>. Por otro lado, la N,N-dimetildecánamida y el  $\alpha$ -pineno son dos bi-disolventes que cumplen con los requisitos para ser considerados como disolventes verdes<sup>5,3</sup>.

El carácter apolar de muchos disolventes orgánicos hace que estos compuestos no puedan ser dispersos directamente en una fase acuosa, ya que la formación de una disolución homogénea sería un proceso termodinámicamente desfavorable<sup>6</sup>. Para dispersarlos es necesario formar una dispersión coloidal como las emulsiones, en las que un líquido está disperso en otro en el cual es inmiscible en forma de gotas<sup>11</sup>. En el caso de que las gotas sean de fase orgánica u oleosa y estén dispersadas en una fase acuosa, se corresponde con emulsiones aceite-en-agua. La capacidad de poder incorporar ingredientes activos a estos sistemas hace

que puedan tener aplicaciones en industrias como la alimentaria o la agroquímica. Para que las emulsiones puedan formarse es necesaria la participación de uno o varios tensioactivos o agentes emulsionantes.

Es muy importante detectar los procesos de desestabilización en las emulsiones en las primeras etapas de los mismos para poder acortar los estudios de tiempo de envejecimiento. Para ello, técnicas como la difracción láser permite detectar procesos de coalescencia o maduración de Ostwald mediante el análisis de las distribuciones de tamaño de gota y la evolución de los diámetros medios. La técnica del “multiple light scattering” permite analizar tanto variaciones en los tamaños de gota así como agregaciones y migraciones de las mismas. Además la medidas reológicas puede ser una herramienta muy útil para detectar estos mecanismos de desestabilización en emulsiones, ya que permiten determinar la relación entre el esfuerzo y la deformación de las muestras y por tanto determinar la viscosidad de las mismas, propiedad que influye en la estabilidad física de las emulsiones. Por ejemplo, las viscosidades a valores de esfuerzo muy bajos pueden ser utilizadas para predecir el cremado<sup>15</sup>.

El objetivo de esta investigación es desarrollar emulsiones de bajo tamaño de gota y alta estabilidad física haciendo uso únicamente de componentes ecológicos. Se estudiará la influencia del número de grupos etoxilados (óxido de etileno) en tres tensioactivos verdes de la misma familia para la preparación de emulsiones formuladas con una mezcla de dos disolventes verdes (N,N-dimetildecánamida y  $\alpha$ -pineno) como fase orgánica. La caracterización de las emulsiones se ha llevado a cabo mediante la combinación de técnicas como la difracción láser, microscopía óptica, reología y multiple light scattering. Estas emulsiones pueden encontrar aplicaciones relacionadas con el diseño de sistemas biotecnológicos complejos con diferentes usos, como por ejemplo ser usadas como matrices para la incorporación de agentes agroquímicos activos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### MATERIALES

Se han preparado emulsiones concentradas con un 30% en peso de fase dispersa y un 3% de tensioactivo, siendo el resto agua desionizada. La fase dispersa estaba compuesta por un 75% en peso de N,N-dimetildecánamida (Agnique AMD-10<sup>TM</sup>) y un 25% en peso de  $\alpha$ -pineno, siendo esta proporción de disolventes la óptima según estudios previos<sup>19</sup>. Agnique AMD-10<sup>TM</sup> (densidad: 0.88 g/mL a 25°C) fue suministrado por BASF mientras que el  $\alpha$ -pineno (densidad: 0.84 g/mL a 25°C) fue suministrado por Sigma Chemical Company. Como tensioactivos se han utilizado tres ésteres polietoxilados de glicerina derivados del aceite de coco que difieren en el número de grupos etoxilados. Levenol C201 (glycereth-17 cocoate, 17 grupos etoxilados) posee un HLB de 13 mientras que Levenol F200 (glycereth-6 cocoate, de 6 grupos etoxilados) y Leve-

nol H&B (glycereth-2 cocoate, de 2 grupos etoxilados) poseen un valor del HLB de 14.7 y 11.3 respectivamente. La concentración de tensioactivo fue fijada en el 3 % en peso dado que estudios previos con Levenol C201 y mezclas de AMD-10 y D-limoneno han puesto de manifiesto que en torno a esa concentración se obtienen emulsiones de alta estabilidad física<sup>13</sup>.

## MÉTODOS

### Preparación de las emulsiones

Las emulsiones (250 g por lote) fueron preparadas en dos etapas haciendo uso de un sistema rotor-estator Silverson L5M equipado con una malla especial emulsionadora. En la primera de las etapas se añadió lentamente la fase dispersa sobre la fase continua mientras que se homogeneizaba a 4000 rpm durante 30 s. En la segunda etapa se homogeneizó toda la muestra durante 90 s a 7500 rpm. La temperatura se mantuvo constante a 20°C. Se prepararon tres lotes de cada una de las muestras.

### Distribuciones de tamaño de gota y diámetros medios

Las distribuciones de tamaño de gota y los diámetros medios fueron determinados mediante difracción láser con un Malvern Mastersizer X. Todas las medidas se realizaron por triplicado a las 24 horas de tiempo de envejecimiento para cada uno de los lotes, siendo los resultados mostrados la media de todos ellos. Estas medidas se realizaron durante 40 días para poder detectar posibles fenómenos de desestabilización por coalescencia y/o maduración de Ostwald. Los diámetros medios de gota han sido expresados como el diámetro de Sauter ( $D_{3,2}$ ) y el diámetro volumétrico ( $D_{4,3}$ ):

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

$$D_{4,3} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3} \quad (2)$$

donde  $d_i$  es el diámetro de la gota,  $N$  es el número total de gotas y  $n_i$  es el número de gotas que tienen el diámetro  $d_i$ .

Para determinar la anchura de las distribuciones de tamaño de gota ha sido utilizado el parámetro "span" que se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{span} = \frac{D(v,0.9) - D(v,0.1)}{D(v,0.5)} \quad (3)$$

donde  $D(v,0.9)$ ,  $D(v,0.5)$  y  $D(v,0.1)$  son los diámetros acumulativos al 90%, 50% y 10% respectivamente.

### Microestructura

Se ha utilizado un microscopio óptico Axio Scope A1 de Carl Zeiss con luz transmitida y un aumento de 63x para obtener información sobre la microestructura de las emulsiones. Las imágenes fueron tomadas a las 24 horas de tiempo de envejecimiento.

### Caracterización reológica

La caracterización reológica se llevó a cabo me-

dante curvas de flujo realizadas con un reómetro de esfuerzo controlado Haake Mars y un sensor de cilindros coaxiales modelo Z20. La toma de muestra se llevó a cabo de la parte superior de los recipientes que contenían las muestras. Las medidas se llevaron a cabo por triplicado a los días 1, 3, 10, 21 y 40 de tiempo de envejecimiento.

### Estabilidad física

Para la monitorización de la estabilidad física se utilizó la técnica del "multiple light scattering", usando un Turbiscan Lab Expert a 20°C. Las muestras fueron introducidas por primera vez una hora después de su preparación y fueron medidas de manera continua durante 40 días.

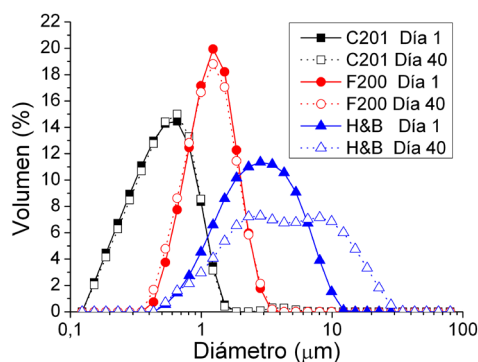
### Análisis estadístico

Los resultados obtenidos por difracción láser y las medidas reológicas fueron evaluados por el análisis de la varianza ANOVA mediante el programa StatPlus<sup>®</sup>: mac. Todos los cálculos estadísticos se determinaron con nivel de significación de  $p = 0.05$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

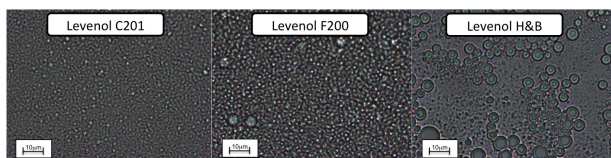
En la figura 1 se muestran las distribuciones de tamaño de gota (DTG) para las emulsiones preparadas en función del tensioactivo utilizado para los días 1 y 40 de tiempo de envejecimiento. Se observa que todas emulsiones poseen distribuciones monomodales a las 24 horas, aunque de distinta anchura de pico. Tal y como se muestra en la tabla 1, los valores del parámetro "span", que da cuenta de la homogeneidad de la distribución de las gotas y por tanto de la anchura del pico, es muy superior en el caso de Levenol H&B que en de los otros dos tensioactivos, siendo el menor valor el obtenido para Levenol F200. La distribución que se corresponde con los menores valores de diámetros de gota, y por tanto más desplazada hacia la izquierda, es la obtenida para las emulsiones formuladas con Levenol C201. Los resultados del test de ANOVA demostraron que los valores de los diámetros  $D_{3,2}$  y  $D_{4,3}$  son significativamente inferiores para las emulsiones con C201 en comparación con los obtenidos con los otros dos tensioactivos, lo que implica que con este C201 se obtienen los mejores resultados en este sentido. El tamaño de las gotas en una emulsión influye en gran medida en las propiedades reológicas y en la estabilidad física de la misma. Menores diámetros medios de gota están relacionados con una mayor estabilidad física de las emulsiones<sup>10</sup>. Cabe resaltar que solo en el caso de usar Levenol H&B se obtienen diámetros medios de Sauter superiores a una micra. Estos resultados son coherentes con estudios previos que demostraban las mejores propiedades emulsionantes del Levenol C201 frente al Levenol H&B<sup>16,17</sup>. Teniendo en cuenta ahora el tensioactivo con cadena de grupos etoxilados intermedia (Levenol F200), queda demostrado que la longitud de dicha cadena influye en las propiedades emulsionantes de esta familia de tensioactivos puesto que lo hace también en sus propiedades interfaciales<sup>17</sup>. Con respecto a la evolu-

ción con el tiempo de envejecimiento de las DTG y los diámetros medios, sólo en la emulsión formulada con H&B se produce un desplazamiento de la DTG hacia tamaños mayores, y por tanto un incremento en el  $D_{3,2}$  y en el  $D_{4,3}$ , lo que implica un fenómeno de desestabilización por coalescencia y/o maduración de Ostwald. Teniendo en cuenta la evolución de la DTG en función del tiempo de envejecimiento, y dado que la distribución ha pasado a ser bimodal, se puede afirmar que el fenómeno de desestabilización que causa el incremento en los tamaños de las gotas es la coalescencia. Este hecho pone de manifiesto que el tensioactivo Levenol H&B no es capaz de proteger y estabilizar la interfase con igual eficacia que los tensioactivos con mayor número de grupos etoxilados.



**Figura 1.-** Distribuciones de tamaño de gota de las emulsiones estudiadas a los días 1 y 40 de tiempo de envejecimiento.

En la figura 2 se muestran las microfotografías tomadas para uno de los lotes de cada uno de los sistemas preparados con diferentes tensioactivos. Las imágenes son consistentes con los resultados obtenidos por difracción láser. La emulsión formulada con Levenol C201 muestra tamaños de gota muy pequeños y homogéneos, al igual que en el caso de Levenol F200 aunque siendo en este último caso gotas de mayor tamaño. La emulsión con Levenol H&B posee gotas de mayor tamaño un mayor nivel de polidispersión, con gotas de muy distintos tamaños. Se observa además en este último caso un mayor nivel de floculación de la emulsión.

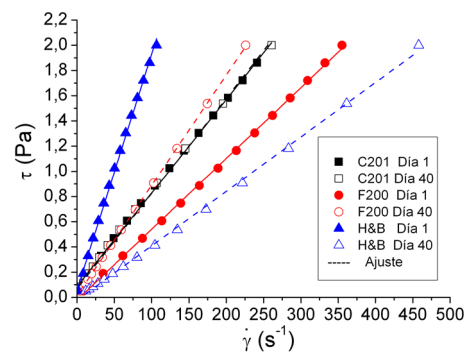


**Figura 2.-** Microfotografías con luz transmitida y un aumento de 63x de las emulsiones estudiadas a las 24 horas de su preparación.

La figura 3 muestra las propiedades de flujo de las emulsiones estudiadas a las 24 horas desde su preparación en función del tensioactivo utilizado. Las curvas de flujo se han ajustado a la ley de la potencia modificada en la que el índice de consistencia ( $k$ ) se ha sustituido por el esfuerzo a  $1 \text{ s}^{-1}$  ( $\tau_1$ ) con el objetivo de poder comparar entre estos parámetros<sup>18</sup> ( $R^2 > 0.999$ ):

$$\tau = \tau_1 \cdot \left( \frac{\dot{\gamma}}{1 \text{ s}^{-1}} \right)^n \quad (4)$$

donde  $\tau$  es el esfuerzo,  $\tau_1$  es el esfuerzo a  $1 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizalla y  $n$  el índice de flujo. Los parámetros de ajuste se muestran en la tabla 2. Todas las emulsiones poseen carácter pseudoplástico ( $0 < n < 1$ ), aunque en el caso de la emulsión con F200 el carácter es prácticamente newtoniano a las 24 horas (mirar tabla 2). Estos resultados junto a los valores obtenidos para  $\tau_1$  son consistentes con la formación de emulsiones ligeramente floculadas con carácter fluido<sup>15</sup>.



**Figura 3.-** Curvas de flujo de las emulsiones estudiadas a los días 1 y 40 de tiempo de envejecimiento. Temperatura = 20°C

La floculación es un proceso de desestabilización mediante el cual las gotas de la emulsión se aglutinan y que puede conllevar un posterior proceso de coalescencia mediante dos o más gotas se fusionan formando una de mayor tamaño<sup>21</sup>. Pese a que la emulsión formulada con Levenol C201 posee los menores tamaños de gota y por tanto debería poseer el valor más alto de  $\tau_1$ , este se corresponde con la emulsión con H&B. A medida que el tamaño de las gotas aumenta, el número de gotas por unidad de volumen de emulsión disminuye así como la distancia media de separación entre las gotas incrementa<sup>12</sup>. Por tanto, las gotas tienen mayor movilidad y ofrecen una menor resistencia al flujo, lo que implica menor viscosidad y en este caso, menor  $\tau_1$ . Sin embargo, en este caso el mayor valor de  $\tau_1$  para las emulsiones con Levenol H&B se debe al mayor nivel de floculación de la emulsión. Si se observa la evolución de  $\tau_1$  con el tiempo de envejecimiento se observan tres comportamientos distintos según el tensioactivo utilizado. Teniendo en cuenta el test de ANOVA, la emulsión formulada con Levenol C201 no presenta variación significativa en el valor del esfuerzo a  $1 \text{ s}^{-1}$ , aunque se produce una ligera subida. En el caso de la emulsión con Levenol F200, se produce un aumento significativo de  $\tau_1$  desde el día 1 al día 40 de tiempo de envejecimiento. Esto puede deberse a que las gotas han floculado sin producirse coalescencia o a un proceso de desestabilización por cremado, en el que las gotas han migrado de la parte inferior de la muestra hacia la parte superior a causa de la diferencia de densidad entre la fase dispersa y la fase continua. Por último la emulsión con el tensioac-

tivo que posee menor número de grupos etoxilados, Levenol H&B, sufre un descenso muy significativo del valor esfuerzo a  $1 \text{ s}^{-1}$ , confirmado por los resultados del test de ANOVA. Este hecho es nuevamente indicativo de un proceso de desestabilización por coalescencia. Los resultados reológicos concuerdan por tanto con los resultados obtenidos por difracción láser expuestos anteriormente. Ninguna de las muestras obtenidas mostró propiedades viscoelásticas.

En la figura 4 se representa el backscattering (BS) frente a la altura de la muestra y en función del tiempo de envejecimiento para un lote de cada una de las tres formulaciones estudiadas. Estas representaciones nos permiten estudiar la estabilidad física de los sistemas investigados. Un análisis de la variación producida en la emulsión con Levenol C201 revela un ligero descenso del BS en la parte baja del vial de muestra. Este hecho está relacionado con un fenómeno de desestabilización por cremado, que en este caso es poco acusado, lo que explicaría la ligera subida del valor de  $\tau_1$  en función del tiempo de envejecimiento. Se observa además que no hay variación del BS en la zona intermedia, por lo que puede descartarse nuevamente variación en el tamaño de gota<sup>4</sup>, lo que concuerda con los resultados obtenidos por difracción láser y las curvas de flujo. En las emulsiones con F200 y H&B el descenso en la zona baja es mucho más acusado, lo que indica que la desestabilización por cremado es mayor. Para poder evaluar y cuantificar la cinética de desestabilización por cremado en estos sistemas, se representó el índice de cremado (CI) en función del tiempo de envejecimiento (figura 5). Este parámetro se ha calculado mediante la siguiente ecuación:

$$CI (\%) = \frac{H_s}{H_E} \cdot 100 \quad (5)$$

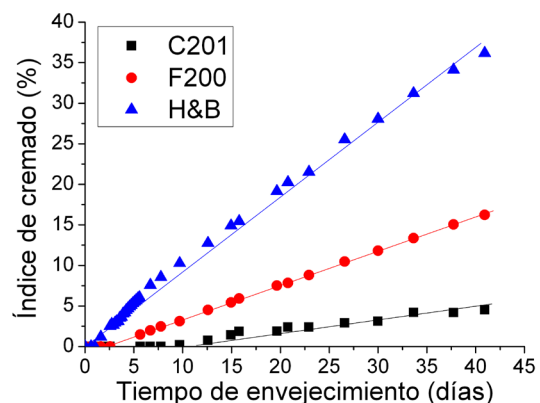
donde  $H_s$  es la altura de cremado y  $H_E$  la altura total de la emulsión. Además, se determinó la velocidad de cremado ( $w$ ) mediante la pendiente de la zona lineal a partir del tiempo  $t_0$ . Este parámetro se corresponde con el valor del tiempo de envejecimiento a partir del cual el equipo comienza a detectar que se está produciendo desestabilización por cremado.

$$w = \frac{d(CI)}{dt} \cdot \frac{H_E}{100} \quad (6)$$

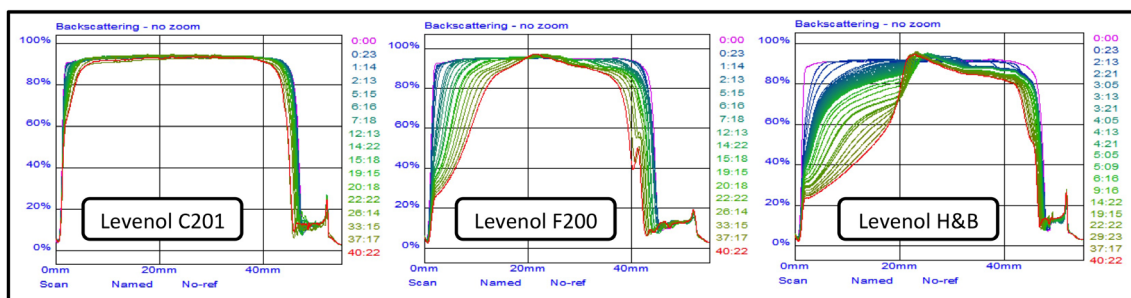
En la figura 5 se observa como la mayor pendiente y el menor tiempo para el inicio del cremado ( $t_0$ ) lo po-

see la emulsión con Levenol H&B. Esto es consistente con los resultados obtenidos por difracción láser y las curvas de flujo, ya que las emulsiones son más estables gracias a la combinación de pequeños tamaños de gota y mayores viscosidades<sup>20</sup>. Así, la emulsión con C201 es la emulsión con mayor viscosidad y menores  $D_{3,2}$  y  $D_{4,3'}$ , y por tanto la más estable frente a este mecanismo de desestabilización, con un  $t_0$  mayor y menores valores de la velocidad de cremado y del índice de cremado a los 40 días (ver tabla 3).

Con respecto al descenso del BS en la zona intermedia del vial mostrado para la emulsión con Levenol H&B (ver figura 5), este puede ser atribuido a un fenómeno de desestabilización por coalescencia que ya fue detectado por difracción láser. Además, tanto en a emulsión con F200 como con H&B, se produce un descenso del BS en la zona alta del vial. Este descenso del BS puede ser atribuido a que gracias a acumulación de gotas de fase dispersa en la parte superior del vial debido a la desestabilización por cremado, se produce coalescencia de las mismas. Esta coalescencia provoca a su vez un posterior proceso de "oiling-off", es decir, la separación y acumulación en la parte superior de la muestra de la fase oleosa<sup>14</sup>. Es importante destacar que la emulsión con Levenol C201 presentaba al día 40 un aspecto visual idéntico al día 1. Por el contrario en los otros sistemas mostraban una capa clarificada en la parte inferior (cremado) y una de aceite en la superior ("oiling-off").



**Figura 5.-** Índice de cremado frente al función del tiempo de envejecimiento para todas las emulsiones estudiadas. La línea representa el ajuste lineal realizado para determinar la velocidad de cremado ( $w$ ). Temperatura = 20 °C



**Figura 4.-** Backscattering frente a la altura de la muestra en función del tiempo de envejecimiento para todas las emulsiones estudiadas. Temperatura = 20 °C

**Tabla 1.-** Diámetros medios de Sauter ( $D_{3,2}$ ), diámetro medio volumétrico ( $D_{4,3}$ ) y span para las emulsiones estudiadas en función del tensioactivo utilizado y el tiempo de envejecimiento. Desviación estándar:  $D_{3,2} < 8\%$ ,  $D_{4,3} < 6\%$ ,  $span < 10\%$ .

Tiempo (días)	Levenol C201			Levenol F200			Levenol H&B		
	$D_{3,2}$ (mm)	$D_{4,3}$ (mm)	Span	$D_{3,2}$ (mm)	$D_{4,3}$ (mm)	Span	$D_{3,2}$ (mm)	$D_{4,3}$ (mm)	Span
1	0.38	0.50	1.397	0.97	1.15	1.056	1.98	2.97	1.844
3	0.37	0.49	1.425	0.96	1.20	1.215	2.08	3.04	1.760
10	0.37	0.47	1.461	0.97	1.14	1.128	2.37	4.68	2.380
21	0.39	0.51	1.383	0.97	1.14	1.291	2.48	5.39	3.564
40	0.39	0.50	1.361	0.98	1.13	1.254	2.62	5.60	3.201

**Tabla 2.-** Parámetros de ajuste para el modelo de la ley de la potencia de las curvas de flujo para las emulsiones estudiadas en función del tensioactivo utilizado y el tiempo de envejecimiento.

Tiempo (días)	Levenol C201		Levenol F200		Levenol H&B	
	$t_1$ (Pa)	n	$t_1$ (Pa)	n	$t_1$ (Pa)	n
1	14.92 ± 0.86	0.86 ± 0.01	4.35 ± 0.26	0.96 ± 0.01	28.91 ± 1.76	0.87 ± 0.01
40	16.51 ± 1.47	0.80 ± 0.01	6.88 ± 0.31	0.92 ± 0.01	2.93 ± 0.23	0.99 ± 0.01

**Tabla 3.-** Tiempo de inicio para el cremado ( $t_0$ ), velocidad de cremado ( $w$ ) e índice de cremado a los 40 días de tiempo de envejecimiento ( $CI_{40}$ ) para todas las emulsiones en función del agente emulsionante empleado. Temperatura = 20 °C

Tensioactivo	$t_0$ (días)	$w$ (mm/día)	$CI_{40}$ (%)
Levenol C201	9.77 ± 0.51	0.06 ± 0.01	4.51 ± 0.27
Levenol F200	2.77 ± 0.16	0.20 ± 0.01	16.24 ± 0.41
Levenol H&B	0.98 ± 0.07	0.44 ± 0.02	34.17 ± 0.61

## CONCLUSIONES

Se han preparado emulsiones concentradas aceite-en-agua con una mezcla de N,N-dimetildecánamida y  $\alpha$ -pineno, dos disolventes verdes, como fase dispersa. Estas emulsiones han sido formuladas con tres tensioactivos ecológicos distintos que difieren en el número de grupos etoxilados, de manera que se han comparado las propiedades emulsionantes de dichos surfactantes.

El tipo de tensioactivo utilizado ha influido notoriamente en las propiedades de las emulsiones, tanto en las distribuciones de tamaño de gota y diámetros medios como en la reología y estabilidad física de las mismas. La información suministrada de forma conjunta por la difracción láser, "multiple light scattering" y la reología ha permitido monitorizar e identificar los

mecanismos de desestabilización que se producen en cada una de las distintas formulaciones. La emulsión que contiene Levenol C201 ha sido la que ha presentado tamaños menores de gota así como mayores valores del esfuerzo a  $1\text{ s}^{-1}$ , dando como resultado una mayor estabilidad física. Esta alta estabilidad física se ha puesto de manifiesto en la nula variación del tamaño de gota con el tiempo de envejecimiento así como la poca desestabilización por cremado. La formulación con Levenol F200, y pese a los bajos diámetros medios y del parámetro "span", presenta desestabilización por cremado debido a la baja viscosidad de las muestras. Por último, las emulsiones que contenían Levenol H&B como agente emulsionante han demostrado tener la peor estabilidad física, tanto por el incremento de los tamaños de gota como por la desestabilización por cremado, dada la alta polidispersidad de tamaños de gota de la muestra y los altos diámetros iniciales. Además, la microscopía óptica y las medidas reológicas pusieron de manifiesto que las emulsiones con Levenol H&B presentaban un alto nivel de floculación.

## AGRADECIMIENTOS

The financial support received (Project CTQ2015-70700) from the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad and from the European Commission (FEDER Programme) is kindly acknowledged. The authors are also grateful to BASF and KAO for providing materials for this research.

## REFERENCIAS

- Anastas, P.T.; Y Zimmerman, J.B. Peer reviewed: design through the 12 principles of green engineering. *Environ. Sci. Chem.* **2003**, *37*, 94-101.
- Bermejo, M.J.; Castan, P.; Siscart, N.; Y Vilaret, J. Una nueva generación de tensioactivos no-iónicos completamente inocuos, para nuevos desarrollos en detergencia. *Comunicaciones presentadas a las Jornadas del Comité Español de la Detergencia.* **2002**, *32*, 85-94.
- Bertouche, S.; Tomao, V.; Ruiz, K.; Hellal, A.; Boutekedjiret, C.; Y Chemat, F. First approach on moisture determination in food products using alpha-pinene as an alternative solvent for Dean-Stark distillation. *Food Chem.* **2012**, *134*, 602-605.
- Buron, H.; Mengual, O.; Meunier, G.; Cayré, I.; Y Snabre, P. Optical characterization of concentrated dispersions: applications to laboratory analyses and on-line process monitoring and control. *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1205-1209.
- Höfer, R.; Y Bigorra, J. (2007) Green chemistry—a sustainable solution for industrial specialties applications. *Green Chem.* **2007**, *9*, 203-212.
- Israelachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces*, London: Academic Press. **1992**
- Jurado, E.; Vicaria, J.M.; García-Martín, J. F.; Y García-Román, M. Wettability of aqueous solu-

- tions of eco-friendly surfactants (ethoxylated alcohols and polyoxyethylene glycerin esters). *J Surfactants Deterg.* 2012, 15, 251-258.
8. Kirchhoff, M.M. Promoting green engineering through green chemistry. *Environ. Sci. Chem.* **2003**, 37, 5349-5353.
  9. Kirchhoff, M.M. Promoting sustainability through green chemistry. *Resour Conserv Recy.* **2005**, 44(3), 237-243.
  10. McClements, D.J. critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2007**, 47, 611-649.
  11. McClements, D.J., Y Rao, J. (2011) Food-grade nanoemulsions: formulation, fabrication, properties, performance, biological fate, and potential toxicity. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2011**, 51, 285-330.
  12. Pal, R. Shear viscosity behavior of emulsions of two immiscible liquids. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 225, 359-366.
  13. Santos, J.; Calero, N.; Y Muñoz, J. Influence of the concentration of a polyoxyethylene glycerol ester on the physical stability of submicron emulsions. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, 100, 261-267.
  14. Santos, J., Trujillo-Cayado, L. A., Calero, N., Alfaro, M. C., & Muñoz, J. Development of eco-friendly emulsions produced by microfluidization technique. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, 36, 90-95.
  15. Tadros, T.F. Rheology of Dispersions. Principles and Applications. Weinheim: Wiley-VCH. **2009**.
  16. Trujillo-Cayado, L.A.; Ramírez, P.; Pérez-Mosqueda, L.M.; Alfaro, M.C.; Y Muñoz, J. (2014) Surface and foaming properties of polyoxyethylene glycerol ester surfactants. *Colloids Surf. A.* **2014**, 458, 195-202.
  17. Trujillo-Cayado, L.A.; Ramírez, P.; Alfaro, M.C.; Ruíz, M.; Y Muñoz, J. () Adsorption at the biocompatible  $\alpha$ -pinene-water interface and emulsifying properties of two eco-friendly surfactants. *Colloids Surf. B.* **2014**, 122, 623-629.
  18. Trujillo-Cayado, L.A.; Natera, A.; García, M.C.; Muñoz, J.; Alfaro, M.C. Rheological properties and physical stability of ecological emulsions stabilized by a surfactant derived from cocoa oil and high pressure homogenization. *Grasas y Aceites*, **2015**, 66, e087.
  19. Trujillo-Cayado, L.A.; Alfaro, M.C.; Raymundo, A.; Sousa, I.; Y Muñoz, J. Rheological behavior of aqueous dispersions containing blends of rhamnan and welan polysaccharides with an eco-friendly surfactant. *Colloids Surf. B.* **2016**, 145, 430-437
  20. Trujillo-Cayado, L.A.; Santos, J.; Alfaro, M.C.; Calero, N.; Y Muñoz, J. (2016b) A further step in the development of oil-in-water emulsions formulated with a mixture of green solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55(27), 7259-7266
  21. Trujillo-Cayado, L.A.; Alfaro, M.C.; García, M.C. Y Muñoz, J. Physical stability of *N,N*-dimethyldecanamide/ $\alpha$ -pinene-in-water emulsions as influenced by surfactant concentration. *Colloids Surf. B.* **2016**, 149, 154-161