

Influencia del tensioactivo en la formación y estabilidad física de emulsiones ecológicas concentradas

M. J. Martín-Piñero^a, J. Santos^a, L. A. Trujillo-Cayado^{a*}, M. C. García^a y M.C. Alfaro^a.

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

Influence of surfactant on eco-friendly concentrated emulsion formation and physical stability

Influència del tensioactiu en la formació i estabilitat física d'emulsions ecològiques concentrades

RECEIVED: 10 JULY 2017; REVISED: 19 SEPTEMBER 2017; ACCEPTED: 20 SEPTEMBER 2017

SUMMARY

The goal of this work was to compare three different ecological surfactants derived from coconut oil for the preparation of concentrated oil-in-water emulsions formulated with alpha-pinene. The surfactants used were polyoxyethylene glycerol fatty acid esters with different number of oxyethylene groups. These are liable for the hydrophilic surfactant role. Rheology, laser diffraction and Multiple Light Scattering were used in order to characterise the emulsions. It has been demonstrated that the use of Levenol C-201 (HLB: 13) lead to prepare emulsions with longer physical stability due to lower droplet size and higher viscosity. These facts help to slow down destabilization processes such as creaming or coalescence. Therefore, this study provides interesting results about the properties and physical stability of emulsions containing polyoxyethylene glycerol fatty acid esters derived from coconut oil, which can be used to develop new products with biological applications.

Keywords: Emulsion; green solvent; laser diffraction; rheology; surfactant.

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue comparar tres tensioactivos ecológicos derivados del aceite de coco para la preparación de emulsiones aceite-en-agua concentradas formuladas con α -pineno. Los tensioactivos utilizados son ésteres polietoxilados de glicerina que presentan diferente número de grupos de óxido de etileno, que son responsables principales del carácter hidrófilo del tensioactivo. Las técnicas utilizadas para caracterizar las emulsiones fueron la reología, la difracción láser y el “multiple light scattering”. Se

ha demostrado que el uso del tensioactivo no-iónico Levenol C-201 (17 grupos de óxido de etileno y valor HLB de 13), produce emulsiones con mayor estabilidad física debido a sus menores tamaños de gota y una mayor viscosidad, lo que ayuda a prevenir fenómenos de desestabilización como el cremado o la coalescencia. Por tanto, este estudio proporciona importantes resultados sobre las propiedades y estabilidad física de emulsiones formuladas con ésteres etoxilados de glicerina derivados del aceite de coco que pueden ser utilizadas para el desarrollo de nuevos productos bioaplicables.

Palabras clave: Difracción láser; disolvente verde; emulsión; reología; tensioactivo.

RESUM

L'objectiu d'aquesta investigació va ser comparar tres tensioactius ecològics derivats de l'oli de coco per a la preparació d'emulsions oli-en-aigua concentrades formulades amb α -pinè. Els tensioactius utilitzats són èsters polietoxilats de glicerina que presenten diferent nombre de grups d'òxid d'etilè, que són responsables principals del caràcter hidròfil del tensioactiu. Les tècniques utilitzades per caracteritzar les emulsions van ser la reologia, la difracció làser i el *multiple light scattering*. S'ha demostrat que l'ús del tensioactiu no-iònic Levenol C-201 (17 grups d'òxid d'etilè i valor HLB de 13), produeix emulsions amb més estabilitat física a causa de un volum més petit de gota i una

*Corresponding author: ltrujillo@us.es

major viscositat, el que ajuda a prevenir fenòmens de desestabilització com el cremat o la coalescència. Per tant, aquest estudi proporciona importants resultats sobre les propietats i la estabilitat física d'emulsions formulades amb èsters etoxilats de glicerina derivats de l'oli de coco que poden ser utilitzades per al desenvolupament de nous productes bioaplicables.

Paraules clau: Difracció làser; dissolvent verd; emulsió; reologia; tensioactiu.

1. INTRODUCCIÓN

El papel de los disolventes verdes está cobrando cada vez más importancia en industrias como la farmacéutica o la agroquímica. Para que un disolvente pueda ser considerado un disolvente verde debe ser obtenido a partir de materias primas renovables, biodegradables y de baja toxicidad⁶.

Los aceites esenciales son considerados componentes naturales, lo que los hace altamente favorables para aplicaciones en productos comerciales como puede ser en la industria agroquímica, ya que recientemente se ha estudiado la importancia de los aceites esenciales como biocidas y repelentes de insectos gracias a su poder antimicrobiano¹. Los aceites esenciales son compuestos hidrófobos naturales que contienen una mezcla de compuestos volátiles y no volátiles. Los componentes más numerosos son terpenos y compuestos aromáticos, entre otros. Los terpenos son considerados disolventes verdes renovables, por lo que se presentan como una gran alternativa a los disolventes tradicionales. El α -pineno es un terpeno primario que se encuentra en la naturaleza como componente de aceites esenciales como el de romero y puede obtenerse además a partir de varias especies de árboles y arbustos, en especial en el pino². Es un líquido incoloro y oleoso utilizado en la fabricación del alcanfor sintético, perfumes e insecticidas. Este disolvente ya ha sido utilizado como fase dispersa para la preparación de emulsiones concentradas usando tensioactivos poliméricos^{3,5} y bipolímeros²¹. También ha sido utilizado como fase dispersa para el desarrollo de emulsiones ecológicas en combinación de N,N-dimetildecanamida²²⁻²⁶ y N,N-dimetiioctanamida²⁰. 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 una emulsión pueda formarse es necesaria la participación de uno o varios tensioactivos o agentes emulsionantes. En este estudio se han utilizado tres tensioactivos verdes diferentes pero de la misma familia, los ésteres etoxilados de glicerina. Estos surfactantes son obtenidos a partir de fuentes renovables y presentan nula toxicidad. Además presentan actividad microbiana¹⁰ y buenas propiedades superficiales, interfaciales y de mojabilidad^{7-9,18,19}. Por este motivo pueden considerarse como agentes emulsionantes ideales para el diseño de formulaciones ecológicas.

El objetivo de este trabajo ha sido desarrollar y caracterizar emulsiones formuladas con un disolvente

verde (α -pineno) y tres tensioactivos ecológicos derivados del aceite de coco mediante la combinación de técnicas de difracción láser, múltiple light scattering y reología. Se estudió la influencia del número de grupos etoxilados (óxido de etileno) que afecta al balance hidrófilo/lipófilo, en tres tensioactivos verdes de la misma familia (Levenol C-201, Levenol F-200 y Levenol H&B).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

El α -pineno (0.84 g/mL a 25°C) fue suministrado por Sigma Chemical Company y fue utilizado como fase dispersa. Como emulsionantes se han utilizado tres ésteres polietoxilados de glicerina derivados del aceite de coco proporcionados por KAO. Levenol C-201 (glycereth-17 cocoate), Levenol F-200 (glycereth-6 cocoate) y Levenol H&B (glycereth-2 cocoate). Poseen diferentes valores de HLB, 13, 14.7 y 11.3 respectivamente, así como diferentes números de grupos etoxilados. Levenol C-201 presenta en su estructura 17 grupos, Levenol F-200 contiene 6 grupos y por último Levenol H&B posee únicamente 2 grupos etoxilados. El agua utilizada en la fase continua es agua desionizada.

2.2 Métodos

2.2.1. Preparación de las emulsiones

Se han preparado emulsiones concentradas al 30% p/p de fase dispersa y 3% p/p de tensioactivo disperso en agua (67% p/p) como fase continua. Las emulsiones (250 g por lote) fueron preparadas en dos etapas. En la primera etapa, la fase dispersa fue añadida lentamente a la fase acuosa y se prepararon haciendo uso de un sistema rotor-estator Silverson L5M equipado con una malla especial emulsionadora a 7000 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.

2.2.2. Diámetros medios de gota y distribuciones de tamaño

Los diámetros medios de gota así como las distribuciones de tamaño de gota fueron determinados por difracción láser con un Mastersizer X (Malvern). Cada una de las mediciones se realizó por triplicado, mostrándose en los resultados la media de cada una de ellas. Las medidas se realizaron a las 24 h después de su preparación. Se ha utilizado el parámetro span para determinar y evaluar la polidispersidad de las distribuciones de tamaño de gota de las emulsiones estudiadas.

2.2.3. Caracterización reológica

La caracterización reológica consistió en curvas de flujo llevadas a cabo con un reómetro Mars (Haake) y un sensor de cilindros coaxiales modelo Z20. Las curvas de flujo se realizaron con un criterio de esfuerzo controlado de 0.05 Pa hasta 2 Pa. Las medidas se llevaron a cabo por triplicado a las 24 horas y a los 30 días de tiempo de envejecimiento.

2.2.4. Estabilidad física

Mediante la técnica de “multiple light scattering” y usando un Turbiscan Lab Expert (Formulation) se monitorizó la estabilidad física de las emulsiones. Las muestras fueron introducidas por primera vez inmediatamente después de su preparación y fueron medidas de manera continua durante 100 días a 20 °C.

2.2.5. 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[®]: mac. Todos los cálculos estadísticos se determinaron con nivel de significación de $p = 0.05$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran las distribuciones de tamaño de gota de las emulsiones preparadas en función del tipo de tensoactivo utilizado para un tiempo de envejecimiento de 24 h. Se observa que las emulsiones preparadas con Levenol F-200 y C-201 presentan distribuciones monomodales, mientras que la que contiene Levenol H&B presenta dos modos solapados. Esta diferencia en la forma y anchura de los picos se refleja en los valores del parámetro span (Tabla 1). Este parámetro da cuenta del grado de polidispersidad que presenta la muestra, siendo mayor para Levenol H&B, y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{span} = \frac{D(v,0.9) - D(v,0.1)}{D(v,0.5)} \quad \text{Ecuación 1}$$

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

Entre las dos distribuciones más monomodales, aquella formulada con Levenol C-201 se encuentra ligeramente desplazada hacia la izquierda en comparación con Levenol F-200. Esto se corresponde con menores tamaños de gotas, lo que favorece una mayor estabilidad física de las emulsiones^{11,12}. Los diámetros medios de gota se muestran en la tabla 1. Estos diámetros medios de gota han sido expresados como el diámetro de Sauter ($D_{3,2}$) y el diámetro volumétrico ($D_{4,3}$), que se obtienen mediante las siguientes expresiones:

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

$$D_{4,3} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3} \quad \text{Ecuación 3}$$

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 . Se observa que el menor diámetro de Sauter se ha obtenido para la emulsión formulada con Levenol H&B, mientras que el menor diámetro volumétrico lo posee la emulsión formulada con Levenol C-201. Esta diferencia se debe a que pese a que la emulsión que utiliza Levenol H&B como agente emulsionante posee gotas de menor tamaño (con mayor influencia en el cálculo de $D_{3,2}$) que las preparadas con C-201 y F-200, también posee gotas de mayor tamaño,

que tienen una mayor influencia en la determinación del diámetro volumétrico. Si se hace un análisis estadístico de los resultados obtenidos por difracción láser se observa que existen diferencias significativas entre los diámetros de Sauter de las tres emulsiones, así como del span. Teniendo en cuenta los valores de ambos diámetros y del span, se puede concluir que los mejores resultados en cuanto a las distribuciones de tamaño son los obtenidos para las emulsiones formuladas con Levenol C-201. Este tensoactivo ya ha sido utilizado con éxito en la formulación de emulsiones concentradas con disolventes ecológicos distintos al α -pineno como lo es el d-limoneno¹⁴⁻¹⁶. La diferencia en las distribuciones de tamaño y en los diámetros de gotas de las tres emulsiones formuladas con los tres tensoactivos estudiados indica que el balance hidrófilo/lipófilo y el número de grupos etoxilados son factores a tener en cuenta ya que influyen en sus propiedades interfaciales¹⁹ y por tanto en los tamaños y polidispersidad de las gotas.

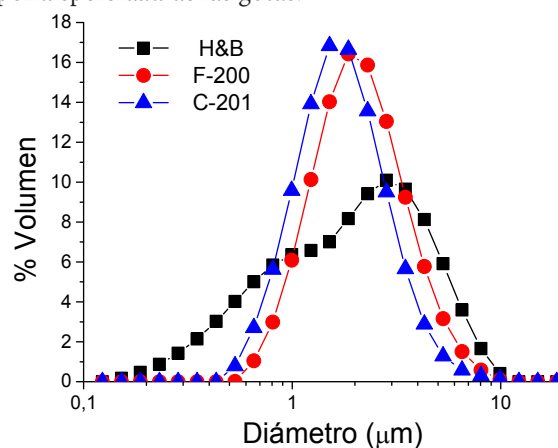


Figura 1.- Distribuciones de tamaño de gota para las emulsiones estudiadas para un tiempo de envejecimiento de 24 horas.

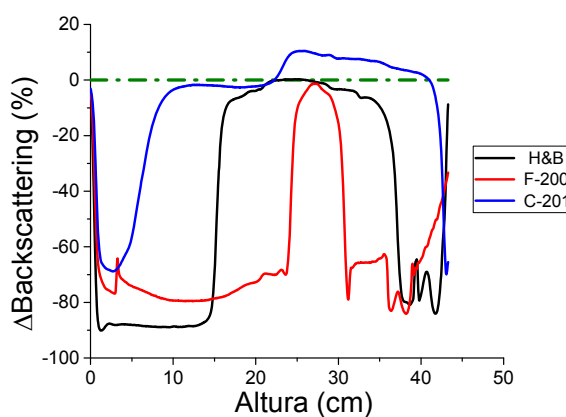


Figura 2.- Curvas de flujo en función del tiempo de envejecimiento para todas las emulsiones estudiadas. Las líneas continuas se corresponden con el ajuste a la ley de la potencia modificada.

La figura 2 muestra las curvas de flujo de las emulsiones estudiadas al día 1 y al día 30 de su preparación en función del tensoactivo utilizado. Se observa que, a las 24 horas de su preparación, todas las emulsiones presentan un comportamiento newtoniano que ha

sidio ajustado al modelo de la ley de la potencia modificado ($R^2 > 0.999$):

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

En este modelo se ha utilizado una velocidad de cizalla de referencia de 1 s^{-1} . De esta forma, en lugar del índice de consistencia k , cuyas unidades dependen del exponente n , se dispone del valor del esfuerzo a 1 s^{-1} , parámetro que al no depender de n permite hacer una adecuada comparación entre distintas muestras. En el modelo τ es el esfuerzo, τ_1 es el esfuerzo a 1 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. Adicionalmente, la viscosidad a 2 Pa , $\eta_{2\text{Pa}}$, ha sido calculada e incluida en dicha tabla. La emulsión con menor valor de la viscosidad aparente y de τ_1 es la formulada con Levenol H&B, debido probablemente a su alta polidispersidad y mayor valor del diámetro volumétrico¹⁷. Así, la emulsión preparada con Levenol C-201 al presentar menores tamaños de gotas presenta el valor más alto de τ_1 . A tamaños de gotas pequeños, la relación número de gotas por unidad de volumen es alta por lo que las gotas tienen menor movilidad y ofrecen una mayor resistencia al flujo, lo que implica mayor viscosidad y en este caso, mayor esfuerzo a 1 s^{-1} . La viscosidad aparente y τ_1 de todas las emulsiones aumenta significativamente con el tiempo de envejecimiento. Esto puede deberse a un proceso de desestabilización por cremado y/o floculación^{11,12,17}. Por un lado, la emulsión formulada con C-201 no presenta una variación estadísticamente significativa mientras que las muestras que contienen H&B o F-200 presentan un aumento considerable en el valor del esfuerzo a 1 s^{-1} y de $\eta_{2\text{Pa}}$, si cabe más acusado en el caso de la emulsión con Levenol F-200. Además en el caso de esta última emulsión se produce un ligero descenso en el valor del índice de flujo y por tanto un aumento del carácter pseudoplástico que puede deberse nuevamente a la desestabilización por cremado. Ninguna de las muestras obtenidas mostró propiedades viscoelásticas.

La figura 3 muestra el porcentaje de variación del backscattering en modo referencia (ΔBS), es decir, al sustraer el primer barrido de todos los posteriores, frente a la altura del vial de medida a un tiempo de envejecimiento de 100 días para un lote de cada una de las tres formulaciones estudiadas. Una disminución del ΔBS en la zona baja del vial indica que existe un proceso de desestabilización por cremado^{3,13}. Las emulsiones producidas con cada uno de los tensoactivos muestran una disminución del ΔBS , siendo menor para el sistema formulado con Levenol C-201, lo que indica una mayor estabilidad frente al cremado. Para las emulsiones con F-200 y H&B el descenso en la zona baja es mucho más acusado y se mantiene a lo largo de 15-25 cm de la altura de la célula de medida, lo que indica una alta desestabilización por cremado, mayor en el caso del Levenol F-200. Estos datos son consistentes con los obtenidos mediante la caracterización reológica. Por otro lado, también se observa

para el F-200 y el H&B una disminución del ΔBS en la zona alta del vial lo cual es un indicativo de que la muestra se está desestabilizando por coalescencia en dicha zona. Este efecto es conocido como "oiling off".

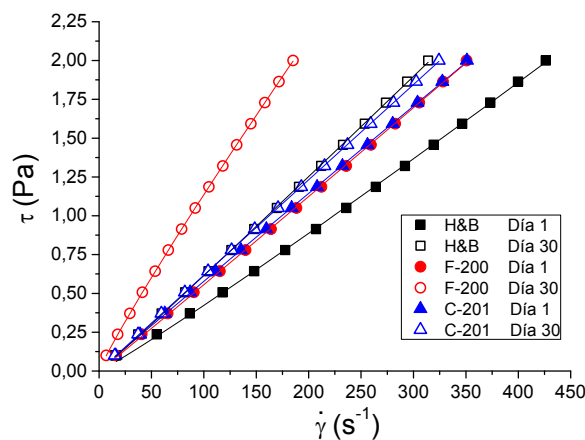


Figura 3.- Variación del "backscattering" en modo referencia a los 100 días de tiempo de envejecimiento para todas las emulsiones estudiadas. La línea discontinua se corresponde con la medida a tiempo cero de cada una de las muestras.

Con el objetivo de determinar la cinética de desestabilización por cremado, se determinó en primer lugar el índice de cremado (CI) en función del tiempo de envejecimiento haciendo uso de la siguiente ecuación:

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

donde H_s es la altura de la parte cremada y H_E la altura de toda la emulsión. Además, se determinó la velocidad de cremado (ω) mediante la pendiente de la zona lineal a partir del tiempo $t_{0,C}$. Este último 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.

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

En la figura 4 se muestra la evolución del índice de cremado en función del tiempo de envejecimiento de las tres emulsiones formuladas con los diferentes tipos de ésteres polietoxilados de glicerina. Se observa que el Levenol C-201 es el que presenta menor pendiente y por tanto menor velocidad de cremado, siendo además el que posee un mayor valor de $t_{0,C}$ (valores en la tabla 3). El fenómeno de desestabilización por cremado es función entre otros factores de la viscosidad del medio y del tamaño y polidispersidad de las gotas. Así, valores de polidispersidad y diámetros pequeños así como altas viscosidades dan lugar a emulsiones más estables frente al cremado, lo que concuerda con los resultados mostrados anteriormente obtenidos por difracción láser y las curvas de flujo. Esto se pone de manifiesto por el hecho de que la emulsión que contiene Levenol C-201 presenta los menores valores del diámetro volumétrico así como la menor polidispersidad de tamaños de gota, tal y como se muestra en

la tabla 1. La emulsión formulada con F-200 posee la mayor desestabilización por cremado, con mayor índice de cremado a los 100 días (CI_{100}), mayor velocidad de cremado y menor tiempo $t_{0,C}$. Esto puede deberse a un mayor nivel de floculación (recuérdese que es la emulsión que más aumenta su viscosidad con el tiempo de envejecimiento), que ya fue observado en otras emulsiones formuladas con este mismo tensoactivo²⁶ y a sus altos valores de diámetros de gota.

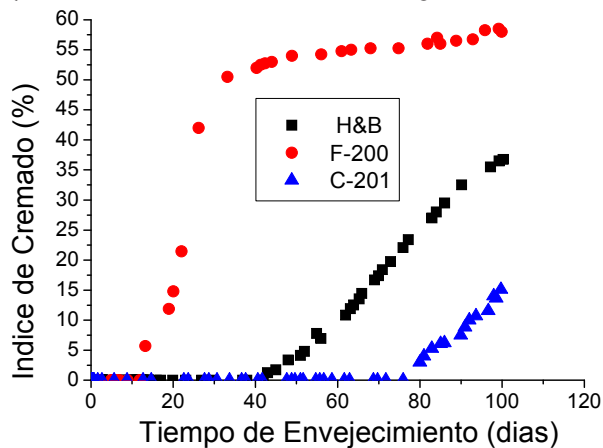


Figura 4.- Índice de cremado en función del tiempo de envejecimiento para todas las emulsiones estudiadas.

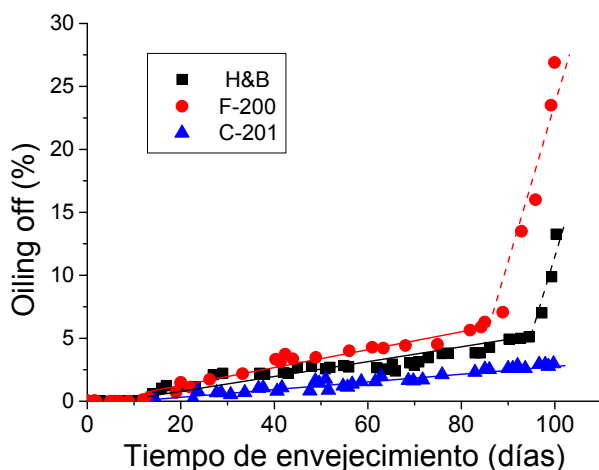


Figura 5.- "Oiling off" en función del tiempo de envejecimiento para todas las emulsiones estudiadas. En línea continua el ajuste realizado para la etapa 1 y en línea discontinua el ajuste realizado para la etapa 2.

Por otro lado, se representa en la figura 5 el otro proceso de desestabilización que ocurre en la zona alta de la célula de medida denominado "oiling off". Este fenómeno de desestabilización no es más que la expulsión de aceite en la zona alta de la célula de medida debido a un proceso localizado de coalescencia²⁷. La primera etapa se corresponde con las medidas en las cuales hay una clarificación por un proceso de coalescencia en la zona alta de la muestra debido a una mayor concentración de gotas de fase dispersa en la parte superior del vial a causa del cremado. Los resultados de la segunda etapa, se corresponden cuando visualmente se observan una separación y expulsión del aceite en la parte superior. Ambas etapas se han ajustado a la ecuación de una recta. Se observa que

Levenol C-201 no muestra la segunda etapa ya que no hubo expulsión de aceite, mientras que para Levenol F-200 la velocidad de "oiling off" es mucho mayor (mirar tabla 4). Estos resultados tienen relación con los resultados anteriores de cremado. Se observa que a mayor índice de cremado, mayor concentración de gotas de la fase dispersa en la parte superior del vial y por tanto mayor grado de coalescencia, lo que da lugar a un mayor índice de "oiling off". Por tanto frente a este fenómeno de desestabilización, al igual que para el caso del cremado, la emulsión más estable es aquella formulada con C-201, siendo la que contiene F-200 la que presenta menor estabilidad física.

Tabla 1.- Diámetro de Sauter ($D_{3,2}$), diámetro volumétrico ($D_{4,3}$) y span para las emulsiones estudiadas para un tiempo de envejecimiento de 24 horas.

Tensoactivo utilizado	$D_{3,2}$ (mm)	$D_{4,3}$ (mm)	Span
Levenol H&B	1.08 ± 0.07	2.20 ± 0.14	2.229 ± 0.133
Levenol F-200	1.66 ± 0.10	2.13 ± 0.15	1.420 ± 0.056
Levenol C-201	1.37 ± 0.08	1.75 ± 0.09	1.386 ± 0.041

Tabla 2.- Parámetros de ajuste de las curvas de flujo en función del tiempo de envejecimiento para todas las emulsiones estudiadas.

Emulsión	t_1 (mPa)		n		h_{2Pa} (mPa-s)	
	Día 1	Día 30	Día 1	Día 30	Día 1	Día 30
H&B	3.09 ± 0.08	5.43 ± 0.14	1.00 ± 0.01	0.97 ± 0.01	4.69 ± 0.14	6.37 ± 0.47
F-200	5.15 ± 0.11	16.78 ± 0.85	1.00 ± 0.01	0.91 ± 0.01	5.70 ± 0.19	10.80 ± 0.99
C-201	6.19 ± 0.10	6.25 ± 0.21	0.99 ± 0.01	0.99 ± 0.01	5.70 ± 0.28	6.17 ± 0.52

Tabla 3.- Tiempo de inicio para el cremado ($t_{0,C}$), velocidad de cremado (ω) e índice de cremado a los 100 días de tiempo de envejecimiento (CI_{100}) para todas las emulsiones estudiadas.

Emulsión	$t_{0,C}$ (días)	ω (mm/día)	CI_{100} (%)
H&B	42.0	0.28	36.8
F200	12.5	1.23	59.0
C201	76.1	0.23	15.1

Tabla 4.- Tiempo de inicio para el proceso de "oiling off" ($t_{1,00}$ y $t_{2,00}$), velocidad de "oiling off" (ω) e índice de "oiling off" a los 100 días de tiempo de envejecimiento (OO_{100}) para todas las emulsiones estudiadas.

Emulsión	Etapa 1		Etapa 2		OO_{100} (%)
	$t_{1,00}$ (días)	v (mm/día)	$t_{2,00}$ (días)	v (mm/día)	
H&B	14,3	0,02	71,7	0,19	16,7
F-200	9,7	0,04	88,9	0,61	28,8
C-201	11,2	0,02	/	/	4,2

CONCLUSIONES

En este estudio se han podido obtener, haciendo uso de un sistema rotor-estator, emulsiones concentradas utilizando α -pineno como fase dispersa y tres ésteres etoxilados de glicerina distintos como agentes emulsionantes. Estos tensoactivos ecológicos difieren en el número de grupos etoxilados. La combinación de técnicas como la difracción láser, la reología y el múltiple light scattering han permitido estudiar y comparar las propiedades de dichas emulsiones y su estabilidad física. Así, se ha podido concluir que todos los tensoactivos utilizados permiten la producción de emulsiones con α -pineno cuya formulación contiene únicamente componentes ecológicos. Haciendo uso de Levenol H&B como agente emulsionante se obtuvieron las emulsiones con menor diámetro de Sauter pero con mayor polidispersidad. En el caso de las que contenían C-201 se tenían los menores diámetros volumétricos y las menos polidispersas, teniéndose una distribución monomodal. En cuanto a las propiedades reológicas, todas las emulsiones tenían carácter newtoniano a las 24 horas de preparación, que pasa a ser ligeramente pseudoplástico a los 30 días en el caso del tensoactivo F-200. El sistema con mayor valor de viscosidad aparente y la que menos evolucionaba con el tiempo fue aquella que usaba C-201 como agente emulsionante. Ninguna de las emulsiones estudiadas presentó propiedades viscoelásticas. Todas las emulsiones presentaban desestabilización por cremado, siendo el caso menos acusado el de los sistemas con C-201. Se ha podido obtener la cinética de desestabilización, que puso de manifiesto que la emulsión menos estable es la que utiliza F-200 como agente emulsionante. Además, tanto la emulsión con Levenol H&B como la que contiene Levenol F-200 sufren una desestabilización por "oiling-off". Así, la emulsión ecológica con mayor estabilidad física y mejores propiedades para ser utilizada como formulación base a la que podrían incorporarse ingredientes activos es la que contiene Levenol C-201 (17 grupos de óxido de etileno y HLB 13) como agente tensoactivo.

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 KAO for providing materials for this research.

REFERENCIAS

1. Baser, K. H. C.; Y Buchbauer, G. Handbook of essential oils: science, technology, and applications. CRC Press. Eds. 2009.
2. Bertouche, S.; Tomao, V.; Ruiz, K.; Hellal, A.; Boutekdjiret, 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.
3. 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.
4. García, M.C.; Alfaro, M.C.; Calero, N.; Muñoz, J. Influence of polysaccharides on the rheology and stabilization of alpha-pinene. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 177-183.
5. García, M. C.; Alfaro, M.C.; Muñoz, J. Influence of the ratio of amphiphilic copolymers used as emulsifiers on the microstructure, physical stability and rheology of alpha-pinene emulsions stabilized with gellan gum. *Colloids Surf. B.* **2015**, *135*, 465-471.
6. Höfer, R., Y Bigorra, J. Green chemistry—a sustainable solution for industrial specialties applications. *Green Chemistry.* **2007**, *9*, 203-212.
7. Jurado, E.; Vicaria, J. M., Fernández-Arteaga, A.; Chachalis, P.; Y García-Martín, J. F. Wetting power in aqueous mixtures of alkylpolyglucosides and ethoxylated fatty alcohols. *J. Surfactants Deterg.* **2010**, *13*, 497-501.
8. Jurado, E.; Vicaria, J.M.; García-Martín, J.F.; García-Román, M. Wettability of aqueous solutions of eco-friendly surfactants (ethoxylated alcohols and polyoxyethylene glycerin esters). *J. Surfactants Deterg.* **2012**, *15*, 251-258.
9. García-Martín, J.F.; Herrera-Márquez, O.; Vicaria, J. M.; Jurado, E. Synergistic Effect on Wettability of Mixtures of Amine Oxides, Alkylpolyglucosides, and Ethoxylated Fatty Alcohols. *J. Surfactants Deterg.* **2014**, *17*, 1035.
10. Martín, J. F. G., Vassilev, N. B., & Alameda, E. J. Antimicrobial effect of cleaning formulations of industrial interest on free-living cells and biofilms. *Afinidad.* **2014**, *71*, 263-268.
11. McClements, D.J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. *Crit Rev Food Sci Nutr.* **2007**, *47*, 611-649.
12. McClements, D.J.; RAO, J. Food-grade nanoemulsions: formulation, fabrication, properties, performance, biological fate, and potential toxicity. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2011**, *51*, 285e330.
13. Santos, J.; Trujillo, L. A.; Calero, N.; Alfaro, M.C.; Muñoz, J. (2013). Physical Characterization of a Commercial Suspoemulsion as a Reference for the Development of Suspoemulsions. *Chem. Eng. Tech.* **2013**, *36*, 1883-1890.
14. Santos, J.; Calero, N.; 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.
15. Santos, J., Trujillo-Cayado, L.A., Calero, N., Alfaro, M. C., Y Muñoz, J. Development of eco-friendly emulsions produced by microfluidization technique. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *36*, 90-95.

16. Santos, J., Calero, N.; Muñoz, J. Optimization of a green emulsion stability by tuning homogenization rate. *RSC Advances*. **2016**, *6*, 57563-57568.
17. Tadros, T.F. Rheology of Dispersions. Principles and Applications. Weinheim: Wiley-VCH. 2009
18. Trujillo-Cayado, L.A.; Ramírez, P.; Pérez-Mosqueda, L.M.; Alfaro, M.C.; Y Muñoz, J. Surface and foaming properties of polyoxyethylene glycerol ester surfactants. *Colloids Surf. A*. **2014**, *458*, 195-202.
19. Trujillo-Cayado, L.A.; Ramírez, P.; Alfaro, M.C.; Ruíz, M.; Muñoz, J. Adsorption at the biocompatible α -pinene–water interface and emulsifying properties of two eco-friendly surfactants. *Colloids Surf. B*. **2014**, *122*, 623-629.
20. 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.
21. Trujillo-Cayado, L. A.; Alfaro, M.C.; Muñoz, J.; Raymundo, A.; Y Sousa, I. Development and rheological properties of ecological emulsions formulated with a biosolvent and two microbial polysaccharides. *Colloids Surf. B*. **2016**, *141*, 53-58.
22. Trujillo-Cayado, L.A.; Santos, J.; Alfaro, M.C.; Calero, N.; Muñoz, J. A further step in the development of oil-in-water emulsions formulated with a mixture of green solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, *55*, 7259–7266
23. Trujillo-Cayado, L.A.; Alfaro, M.C.; García, M.C.; Muñoz, J. Physical stability of *N,N*-dimethyldecanamide/ α -pinene-in-water emulsions as influenced by surfactant concentration. *Colloids Surf. B*, **2016**, *149*, 154-161
24. Trujillo-Cayado, L. A.; García, M.C.; Santos, J.; Carmona, J.A.; Alfaro, M.C. Progress in the Formulation of Concentrated Ecological Emulsions for Agrochemical Application Based on Environmentally Friendly Ingredients. *ACS Sustain. Chem. Eng* **2017**, *5*, 4127-4132
25. Trujillo-Cayado, L.A.; Alfaro, M.C., García, M.C.; Muñoz, J. Comparison of homogenization processes for the development of green O/W emulsions formulated with *N, N*-dimethyldecanamide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *46*, 54-61.
26. Trujillo-Cayado, L.A.; Alfaro, M.C.; Muñoz, J. Production of sub-micron emulsions formulated with two biosolvents and three different eco-friendly surfactants. *Afinidad*. **2017**, *74*, 10-16.
27. Udomrati, S.; Khalid, N.; Gohtani, S.; Nakajima, M.; Uemura, K.; Kobayashi, I. Formulation and characterization of esterified xylo-oligosaccharides-stabilized oil-in-water emulsions using microchannel emulsification. *Colloids Surf. B*. **2016**, *148*, 333-342.