Evolución de la cinética de emulsificación y de las propiedades reológicas de emulsiones aceite vegetal en agua preparadas con dos tipos de agitadores

Por M.C. Sánchez^{1*}, M. Berjano², A. Guerrero² y C. Gallegos¹

¹Dpto. de Ingeniería Química. Universidad de Huelva. Ctra. Palos- La Rábida, s/n.
La Rábida, 21819. Palos de la Frontera (Huelva).

²Dpto. de Ingeniería Química. Universidad de Sevilla. C/. Prof. García Glez., s/n. 41012 Sevilla

RESUMEN

Evolución de la cinética de emulsificación y de las propiedades reológicas de emulsiones aceite vegetal en agua preparadas con dos tipos de agitadores.

Se estudia la cinética de emulsificación, propiedades reológicas y distribución de tamaños de gota de emulsiones aceite vegetal en agua, estabilizadas con un tensioactivo no iónico, usando dos tipos de agitadores, esto es, un agitador tipo ancla y uno helicoidal.

Las diferencias geométricas existentes entre los agitadores utilizados conducen a la obtención de patrones de flujo diferentes, que puede afectar a la cinética de emulsificación, y por tanto, a la distribución de tamaños de gota (DTG) y a las propiedades reológicas de la emulsión final. Existen diferencias significativas en la DTG cuando la emulsión se procesa con diferentes agitadores a bajas velocidades de agitación, correspondiendo las más favorables a aquellas preparadas con el agitador de ancla. El espectro mecánico de estas emulsiones puede explicarse atendiendo a su DTG. Sin embargo, a altas velocidades de agitación, la DTG no puede explicar las diferencias encontradas en el espectro mecánico de estas emulsiones.

PALABRAS-CLAVE: Agitador – Cinética – Emulsión – Reología – Velocidad de agitación.

SUMMARY

Evolution of the emulsification kinetics and rheological properties of oil-in-water emulsions prepared with two different impellers.

This paper deals with the emulsification kinetics, rheological properties and droplet size distribution of oil-in-water emulsions, stabilised by non-ionic surfactant, using two different impellers, an anchor and a helical ribbon impeller.

The geometric differences found between the impellers used produce a different flow pattern, that influences on the kinetics of emulsification, and so, on the droplet size distribution (DSD) and the rheological properties of the final emulsion. There are significant differences on DSD when the emulsion is processed with different impellers at low agitation speed. The mechanical spectrum of these emulsions can be explained taking into account their DSD. However, at higher agitation speeds, the mechanical spectrum can not be explained on basis their DSD.

KEY-WORDS: Agitation speed – Emulsion – Impeller – Kinetics – Rheology.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de emulsificación es una operación básica compleja que implica el mezclado de líquidos

inmiscibles y en el que interviene un gran número de variables. Para conseguir una emulsión eficaz, en forma de pequeñas gotas dispersas en la fase continua, suele ser necesaria la aplicación de gran cantidad de energía mecánica. La emulsificación tiene lugar en varias etapas: rotura de las gotas en otras de menor tamaño; transporte del tensioactivo que actúa como emulsionante desde la fase continua a la superficie de las gotas y coalescencia de las gotas adyacentes. Estos procesos se repiten de forma continua hasta que la interfase está ocupada por suficiente cantidad de tensioactivo para impedir la coalescencia y el tamaño de las gotas sea lo suficientemente pequeño como para impedir una mayor reducción de éste. Una agitación intensa favorece todas estas etapas (Walstra, 1983; Janssen y Meijer, 1995).

La forma en que una emulsión se procesa afecta a sus características finales (Gallegos y col, 1996). Así, las variables de procesamiento influyen sobre la reología de la fase continua, los parámetros estructurales, es decir, distribución de tamaños de gota (DTG), interacciones entre partículas, etc., dando lugar a diferencias importantes en el comportamiento reológico y en la estabilidad de las emulsiones (Franco y col, 1995a). La optimización del proceso de emulsificación requiere la selección de un emulsionante adecuado y establecer las condiciones de procesamiento óptimas tales como tiempo de emulsificación, velocidad de agitación, temperatura, tipo de geometría del sistema impulsor, etc.

Las diferencias geométricas existentes entre los agitadores usados para la obtención de emulsiones proporcionan patrones de flujo diferentes que, implican no sólo diferencias en el mezclado sino en la distribución de velocidades de cizalla. Todo ello puede afectar a la cinética de emulsificación, a la DTG y a las propiedades reológicas (Brito y col., 1992; Sánchez y col., 1998).

En el presente trabajo se comparan los resultados obtenidos mediante agitadores de dos tipos, helicoidal y de ancla, correspondientes a la cinética de emulsificación, propiedades reológicas y de distribución de tamaños de gota de emulsiones de un aceite vegetal en agua (o/w) estabilizadas con un tensioactivo no iónico polietoxilado.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Material

Se han preparado las emulsiones usando 75% de aceite de girasol (Hijos de Ybarra, S.A., Sevilla, España) y un 7% (p/p) de un polietilen-glicol-nonil fenil éter (PEG-NPE), con un grado de etoxilación de 10, conocido comercialmente como Tritón N-101 (Sigma, USA).

2.2. Preparación de las muestras

La emulsificación se ha llevado a cabo en un reómetro mezclador de velocidad de rotación controlada Ika-Visc (Ika, Steufen, Alemania) en un tanque agitado discontinuo, con dos tipos de agitadores, uno de ancla y otro, helicoidal.

En primer lugar, se disolvió el emulsionante en la cantidad de agua correspondiente a la fase continua en el tanque de emulsificación. Esta etapa se realizó calentando a 50°C y agitando a 50 r.p.m., para favorecer la disolución del tensioactivo no iónico en la fase acuosa. A continuación se enfrió el sistema hasta la temperatura de emulsificación, añadiéndose la fase dispersa suavemente. De esta forma, antes de que comience el proceso de emulsificación, el sistema está completamente separado en dos fases, la fase oleosa menos densa y la disolución acuosa micelar del tensioactivo utilizado, situada en el fondo del tanque. El agitador se encuentra en reposo sumergido en el tanque.

Se prepararon emulsiones a velocidades de agitación comprendidas entre 100-300 r.p.m. y a una temperatura de 25°C.

2.3. Métodos

La toma de muestra se llevó a cabo usando una pipeta automática, Multipette Plus de Eppendorf (Hamburgo, Alemania) con una punta adecuada para fluidos de alta viscosidad.

Los ensayos dinámicos se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado RS100 de Haake (Alemania), usando un sistema sensor cono-placa de 60 mm de diámetro y un ángulo de 4°. Todas las medidas se efectuaron en el intervalo viscoelástico lineal, previamente determinado a una frecuencia de 1Hz, y a una temperatura de 25°C.

Las distribuciones de tamaño de gota se determinaron en un analizador Malvern Mastersizer X (Malvern Instrument Ltd., Reino Unido) con una lente de 100 mm de diámetro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Evolución del par de torsión con el tiempo

En un trabajo anterior se estudió la evolución del par de torsión del sistema, M , a lo largo del tiempo

de emulsificación (Sánchez *et al.*, 2000). Esta evolución puede ajustarse satisfactoriamente a una ecuación cinética de primer orden:

$$M = M_o \left[1 - \exp(-k(t - t_{in})) \right] \quad (1)$$

donde M_o es el par de torsión correspondiente a la emulsión final, k es la constante cinética del proceso y t_{in} es el tiempo durante el cual transcurre un periodo de inducción.

En la figura 1 se representan las curvas de evolución del par de torsión durante la formación de la emulsión, para los dos tipos de agitadores empleados, en las mismas condiciones de temperatura de emulsificación y velocidad de agitación. Los valores de los parámetros de la ecuación cinética obtenidos para los dos agitadores se presentan en la tabla I, en función de la velocidad de agitación. Como puede observarse, tanto la velocidad de emulsificación como la consistencia al final del proceso resultan más elevadas en aquellos sistemas preparados con el agitador de ancla, ya que se obtienen mayores valores de la constante cinética y del valor del par de torsión estacionario. En cualquier caso ambos parámetros aumentan con la energía suministrada durante la emulsificación.

Como puede observarse en la tabla I, las operaciones realizadas a baja velocidad de agitación con el agitador de ancla requieren de un periodo de inducción previo al crecimiento exponencial del par de torsión. La aparición de este periodo ha sido atribuida a que, en los instantes iniciales, la etapa de transporte del tensioactivo a la interfase y posterior adsorción es más lenta que la de generación de interfases o/w producida por rotura de gotas (Sánchez, 1998). Se produce así un pseudoequilibrio dinámico entre reducción de tamaños de gota y coalescencia hasta que el proceso es controlado por la etapa de generación de interfase que se caracteriza

Figura 1

Variación del par de torsión con el tiempo de emulsificación de emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% de PEG-NPE, preparadas a diferentes velocidades de agitación con los agitadores de ancla y helicoidal.

Tabla I
Parámetros de la ecuación cinética para
agitadores de ancla y helicoidales a distintas
velocidades de agitación

Tipo de agitador	Velocidad de agitación (r.p.m.)	k (1/min)	M ₀ (mN·m)	t _{in} (s)	Preemulsificación
Ancla	100	0,26	139	38	NO
Ancla	150	0,70	173	48	NO
Ancla	200	2,37	248	25	NO
Ancla	250	3,70	289	28	NO
Ancla	300	6,15	367	—	NO
Helicoidal	100	0,31	81	—	SI
Helicoidal	150	0,56	118	—	SI
Helicoidal	200	1,84	144	—	SI
Helicoidal	250	2,02	152	—	SI
Helicoidal	300	3,72	245	—	SI

por un crecimiento exponencial del par de torsión. El final de la emulsificación se alcanza cuando el número Capilar, Ca, se reduce hasta un valor crítico para la rotura de gotas, obteniéndose un equilibrio dinámico entre rotura y coalescencia (Janssen y Meijer, 1995; Sánchez *et al.*, 1998; Walstra, 1997). El periodo de inducción disminuye e incluso desaparece al aumentar la velocidad de agitación.

Cuando se utiliza un agitador helicoidal, manteniendo las mismas condiciones de operación, el periodo de inducción se prolonga tanto que no llega a formarse una emulsión estable. Es necesario, por tanto, modificar el protocolo de operación llevando a cabo una etapa de preemulsificación que consta de, un primer periodo de mezclado en las condiciones en las que se va a efectuar la operación, seguida de un periodo de reposo. Esta etapa permite el transporte y adsorción del tensioactivo a la interfase para facilitar la emulsificación posterior. En aquellos casos en los que la etapa de preemulsificación es necesaria no aparece posteriormente el periodo de inducción anteriormente comentado. Las diferencias encontradas entre los dos agitadores pueden explicarse teniendo en cuenta la mayor eficacia de los agitadores tipo ancla en régimen turbulento (Novak y Rieger, 1975). Téngase en cuenta que, en las condiciones de operación, se parte de una situación de alta turbulencia alcanzando valores del número de Reynolds superiores a 8000. A medida que se va formando la emulsión, nos adentramos en la región de transición debido al incremento de viscosidad, pudiéndose incluso alcanzar la zona laminar.

Por otra parte, a pesar de que la variación del par de torsión con el tiempo de emulsificación se ajusta a la ecuación cinética de primer orden ya descrita, se

han encontrado dificultades a la hora del ajuste en el caso de las emulsiones preparadas con el agitador helicoidal a altas velocidades de agitación. En este caso se consiguen mejores ajustes utilizando una ecuación con dos constantes cinéticas:

$$M = M_o \left[1 - A \exp(-k_1(t - t_o)) - (1 - A) \exp(-k_2(t - t_o)) \right] \quad (2)$$

Las constantes cinéticas k₁ y k₂ darían cuenta de la evolución del par de torsión a bajos y altos tiempos de emulsificación, respectivamente. Cuando A toma un valor de 1 la ecuación (2) se reduce a la ecuación de primer orden ya descrita.

3.2. Distribución de tamaños de gota

Influencia de la localización dentro del tanque de emulsificación

Las emulsiones estudiadas muestran diferentes propiedades, según sea la zona del tanque de mezclado donde se realice la toma de muestra, debido a la distribución de fuerzas locales, obtenidas a partir del patrón de flujo, que es función de la geometría del agitador. Sería, por tanto, necesaria la utilización de una técnica que reflejara el grado de mezcla obtenido tras la emulsificación a través del tanque emulsificador. Se ha utilizado la medida de DTG con el fin de describir cualitativamente el grado de mezcla dentro del tanque.

No obstante, la elección de esta variable debe realizarse con precaución ya que los resultados pueden alterarse por posibles efectos de coalescencia entre gotas. Como se ha comprobado en un estudio anterior, el fenómeno de coalescencia de las gotas de fase dispersa depende en gran medida de la temperatura a la que se lleve a cabo la emulsificación, llegando a producir incluso cambios importantes en la microestructura de la emulsión a partir de una temperatura de 35°C (Sánchez y col., 1998). Por esta razón se ha analizado la DTG de estas emulsiones a 25°C. En la figura 2 se representan las distribuciones de tamaño de gota para diferentes muestras de la misma emulsión, preparadas con el agitador de ancla en función de la profundidad (a) y de la distancia a la pared (b) en el tanque de mezclado. Como se observa en dicha figura, el grado de mezcla es aceptable tanto en dirección axial como en dirección radial, correspondiendo la mejor distribución a la muestra tomada en el fondo del tanque en donde la cizalla es mayor. Los agitadores de ancla se caracterizan por proporcionar un buen mezclado en dirección radial (Gallegos, 1992) pero no favorecen el movimiento ascendente. Los peores resultados de la DTG corresponden a los obtenidos en

Figura 2

Curvas de distribución de tamaños de gota de emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, preparadas con un agitador de ancla a 250 r.p.m. y 25°C, (a) variación en dirección axial $ar=1/2 R$ y (b) variación en dirección radial a $h=H$.

las proximidades de la pared del tanque de mezclado.

Sin embargo, cuando la emulsión se prepara a la misma temperatura pero con el agitador helicoidal las DTG obtenidas a lo largo del tanque son algo diferentes (figura 3), ya que el patrón de flujo del agitador es también diferente. La variación en las curvas de DTG en dirección radial es muy similar a la obtenida con el agitador de ancla, encontrándose más diferencias en la distribución obtenida en función de la profundidad del tanque. La mejor distribución corresponde a la mínima profundidad, aproximadamente 2 cm, como puede observarse en la figura 3a y la correspondiente al centro del tanque (figura 3b).

Por tanto, las muestras extraídas del tanque emulsificador, con el fin de analizar la DTG y las propiedades reológicas de las emulsiones, fueron tomadas siempre en la misma localización del tanque, seleccionada para cada tipo de agitador como aquella en la que se obtiene una DTG más favorable en las condiciones de experimentación anteriormente descritas.

En las figuras 4 y 5 se comparan los resultados de la DTG obtenidos de emulsiones aceite en agua preparadas a 25°C con el agitador tipo ancla y los obtenidos empleando el agitador helicoidal, a dos velocidades distintas, 100 r.p.m. y 300 r.p.m. Como se observa en la figura 4, a velocidades de agitación bajas, existen diferencias apreciables en la DTG, correspondiendo las más favorables a las emulsiones preparadas con el agitador de ancla. Estas emulsiones presentan un diámetro medio de gota menor y un grado de polidispersión también menor. Estos resultados son concordantes con los recogidos en la bibliografía por Novak y Rieger (1975). Según estos autores los agitadores de ancla presentan mayor eficacia que los helicoidales en régimen turbulento, en el que transcurre el proceso de emulsificación en su mayor parte. Sin embargo, como puede observarse en la figura, esta diferencia en la DTG encontrada entre los dos tipos de agitadores deja de ser apreciable cuando las emulsiones se preparan a velocidad de agitación alta, 300 r.p.m., (figura 5).

Figura 3

Curvas de distribución de tamaños de gota de emulsiones que contienen 75% de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, preparadas con un agitador helicoidal a 250 r.p.m. y 25°C, (a) variación en dirección axial y (b) variación en dirección radial.

Figura 4

Curvas de distribución de tamaños de gota de emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, preparadas a 100 r.p.m. y 25°C, en función del tipo de agitador utilizado.

Figura 5

Curvas de distribución de tamaños de gota de emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, preparadas a 300 r.p.m. y 25°C, en función del tipo de agitador utilizado.

3.3. Propiedades viscoelásticas lineales

En las figuras 6 y 7 se presentan los valores de los módulos de almacenamiento, G' , y de pérdidas, G'' , obtenidos a partir de ensayos viscoelásticos dinámicos en función de la frecuencia. Así, se comparan las propiedades viscoelásticas lineales (espectro mecánico) de emulsiones preparadas con cada uno de los dos agitadores usados, a la velocidad de agitación de 100 y 300 r.p.m., respectivamente.

El espectro mecánico de estas emulsiones puede presentar en algunos casos hasta tres zonas:

- Una zona terminal a baja frecuencia, en la que existe un predominio del carácter viscoso sobre el elástico y, por tanto, de G'' sobre G' . Cuando aumenta la frecuencia se produce un punto de cruce entre las curvas de G'' y G' a una frecuencia característica, ω_c . Esta zona puede detectarse cla-

Figura 6

Variación de los módulos de almacenamiento G' (símbolos sólidos) y pérdidas G'' (símbolos huecos) respectivamente con la frecuencia de emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, preparadas a 100 r.p.m. y 25°C, en función del tipo de agitador utilizado.

Figura 7

Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas G' (símbolos sólidos) y G'' (símbolos huecos) respectivamente, con la frecuencia para emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, preparadas a 300 r.p.m. y 25°C, en función del tipo de agitador utilizado.

ramente en la emulsión preparada con el agitador helicoidal a baja velocidad de rotación.

- Una zona de valores prácticamente constantes en el módulo elástico («plateau»), común a todas las emulsiones estudiadas, que se obtiene a frecuencias mayores a ω_c , en la que G' está por encima de G'' . Esta zona se caracteriza porque en su inicio se produce un cambio en la pendiente de la curva de G' , manteniéndose a continuación prácticamente constante con la frecuencia, y además aparece un mínimo de G'' . Un parámetro característico de esta zona de un material viscoelástico es el módulo «plateau», G_N^0 , que puede obtenerse de forma aproximada a partir del valor mínimo de la tangente de pérdidas (figura 8).

Figura 8

Variación de la tangente de pérdidas con la frecuencia para emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, preparadas a 300 r.p.m. y 25°C, en función del tipo de agitador utilizado.

$$G_N^0 = G' |_{tg \delta \rightarrow \min imo} \quad (3)$$

- Una zona de transición, de la que sólo se puede observar el comienzo en las figuras 6 y 7, a partir del mínimo de G'' . Existe una tendencia a un nuevo cruce de G' y G'' a una frecuencia más elevada del intervalo considerado.

Las diferencias encontradas a baja velocidad de agitación entre los espectros mecánicos obtenidos con los dos agitadores (figura 6) pueden ser explicadas por los resultados de las curvas de DTG. Así, los valores del módulo de almacenamiento, G' , correspondientes a la emulsión preparada con el agitador de ancla son siempre superiores, en el intervalo de frecuencias estudiado, a los de la emulsión de la misma composición preparada con el agitador helicoidal. Otro hecho significativo de esta diferencia estriba en el desplazamiento hacia frecuencias menores del punto de cruce entre G' y G'' , cuando la emulsión se prepara con el agitador de ancla. Esta extensión de la zona «plateau» hacia frecuencias bajas indica que se produce un reforzamiento de la estructura de la emulsión. Sin embargo, este reforzamiento de la estructura no se refleja en un aumento considerable del módulo «plateau», G_N^0 . Este hecho puede deberse a que la geometría del agitador afecta en mayor medida al comportamiento de la emulsión a bajas frecuencias.

Como se ha indicado anteriormente, las emulsiones preparadas con distintos agitadores y velocidades de agitación altas no presentaban diferencias apreciables en la DTG. Sin embargo, su comportamiento viscoelástico lineal es totalmente diferente (figura 7). En primer lugar, a frecuencia elevada no existe una diferencia apreciable, como en el caso de emulsiones preparadas a bajas velocidades de agitación, entre los módulos de almacenamiento y pér-

didias de las emulsiones procesadas con distintos agitadores, aunque G' es ligeramente superior en las emulsiones obtenidas con el agitador de ancla. La diferencia más importante es la considerable extensión de la zona plateau hacia bajas frecuencias, que supone la desaparición del punto de cruce entre G' y G'' en el caso de la emulsión procesada con el agitador de ancla. Como se había comprobado anteriormente (Sánchez y col., 2000) tras la formación de la emulsión tiene lugar un período en el que, a pesar de que no hay evolución de la DTG ni del módulo «plateau», se produce una extensión de la región de entrelazamientos. Esta evolución peculiar se ha atribuido a un proceso de floculación por desplazamiento de las micelas de tensioactivo presente en el seno de la fase continua (Dickinson, 1997). Este fenómeno puede ocasionar un reforzamiento del entramado estructural que resulta más importante en el caso de la emulsión preparada con el agitador de ancla.

4. CONCLUSIONES

En líneas generales, se observa cómo la velocidad de emulsificación es mayor en aquellos sistemas preparados con el agitador de ancla, aumentando esta diferencia al hacerlo la velocidad de agitación.

Existen diferencias significativas en la DTG cuando la emulsión se procesa con diferentes agitadores a bajas velocidades de agitación, correspondiendo las más favorables a aquellas preparadas con el agitador de ancla. Los resultados obtenidos en la DTG pueden explicar las diferencias encontradas en el espectro mecánico de este tipo de emulsiones, a baja velocidad de agitación. Sin embargo, no son suficientes para explicar el comportamiento viscoelástico de las emulsiones preparadas a alta velocidad de agitación, en particular cuando se emplean bajas frecuencias de oscilación. Estas diferencias en el espectro mecánico habría que atribuir las al proceso de floculación por desplazamiento del tensioactivo que transcurrirá de forma diferente en uno u otro caso.

En definitiva, tanto el proceso de emulsificación como el producto final dependen de la geometría del sistema impulsor utilizado, obteniéndose mejores resultados con agitadores de ancla que proporcionan una mayor cizalla para la misma velocidad de agitación.

AGRADECIMIENTOS

Gran parte de los resultados experimentales que se presentan fueron obtenidos durante el desarrollo de un proyecto subvencionado por la CICYT (PB92-0664). Los autores agradecen dicha subvención.

BIBLIOGRAFÍA

- Brito de la Fuente, E., Leuliet, J.C., Choplin, L. and Tanguy, P.A. (1992). On the effect of shear-thinning behaviour on mixing with a helical ribbon impeller. *Aiche Symposium Series* **286**, 88, 28-32.
- Dickinson, E. (1997). Protein-stabilised emulsions: creaming, flocculation and rheology en *2nd World Congress on Emulsions*, Vol. 4, p. 83.- EDS (Ed.), Burdeos.
- Franco, J.M., Guerrero, A. y Gallegos, C. (1995). Rheology and processing of salad dressing emulsions. *Rheol. Acta*, **34**, 513-524.
- Gallegos, C., Berjano, M. and Choplin, L. (1992). Linear viscoelastic behaviour of commercial and model mayonnaise. *J. Rheol.* **36**, 465-478.
- Gallegos, C., Sánchez, M.C., Guerrero, A. y Franco, J.M. (1996). Effect of process parameters on the rheological properties of o/w emulsions. *Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Materials ASME, AMD*, **217**, 177-183.
- Janssen, J.M.H. and Meijer, H.E.H. (1995). Droplet breakup mechanics: stepwise equilibrium versus transient dispersion. *J. Rheol.* **37**, 597-608.
- Novak, V. and Rieger, F. (1975). Power consumption of agitators in highly viscous non-newtonian liquids. *Chem. Eng. J.*, **9**, 63.
- Sánchez, M.C. (1998). Tesis Doctoral. Reocinética del proceso de formación de emulsiones aceite vegetal en agua estabilizadas con un alcohol polietoxilado. Universidad de Sevilla, Sevilla.
- Sánchez, M.C., Berjano, M., Brito, E., Guerrero, A. and Gallegos, C. (1998). Evolution of the microstructure and rheology of o/w emulsions during the emulsification process. *Can. J. Chem. Eng.* **76**, 479-485.
- Sánchez, M.C., Berjano, M., Guerrero, A. y Gallegos, C. (2000). Evolución de las propiedades reológicas de emulsiones aceite vegetal en agua durante el proceso de emulsificación y almacenamiento. *Grasas y Aceites*, **51**, (4), 230-238.
- Spielman, L.A. (1978). The Scientific Basis of Flocculation, Ives, K.J. (eds.), Sijthoff and Noordhoff, Alphen a.d. Rijn.
- Walstra, P. (1983). Formation of emulsions en *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Vol. 1, p. 57. Becher, P. (ed.). Marcel Dekker, New York (USA).
- Walstra, P. (1997). Formation of Emulsions en *2nd World Congress on Emulsions*, Vol. 4, p. 68. EDS (Ed.), Burdeos (Francia).

Recibido: Junio 2000
Aceptado: Marzo 2001