



## Evolución de las propiedades reológicas de emulsiones aceite vegetal en agua durante el proceso de emulsificación y almacenamiento

Por M.C. Sánchez<sup>1</sup>, M. Berjano<sup>2</sup>, A. Guerrero<sup>2</sup> y C. Gallegos<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Dpto. de Ingeniería Química. Universidad de Sevilla. c/ Prof. García González, s/n. 41012 Sevilla.

### RESUMEN

**Evolución de las propiedades reológicas de emulsiones aceite vegetal en agua durante el proceso de emulsificación y almacenamiento.**

Se estudia la evolución de las propiedades reológicas y de la distribución de tamaños de las gotas (DTG) de emulsiones aceite vegetal en agua, estabilizadas con un tensioactivo no iónico, durante los períodos de emulsificación y de almacenamiento. La cinética del proceso de emulsificación se ha seguido a través de la variación del par de torsión con el tiempo de emulsificación, ajustándose a una ecuación de primer orden.

De los resultados obtenidos puede deducirse que la evolución de las características reológicas y de DTG de las emulsiones estudiadas depende principalmente del tiempo y temperatura de emulsificación y de la velocidad de agitación. A 15°C, un aumento del tiempo de emulsificación produce una disminución del diámetro medio de gota y, por tanto, un aumento de las funciones viscoelásticas lineales. Sin embargo, a temperaturas superiores a 25°C el proceso es mucho más complejo, pudiendo favorecerse el proceso de coalescencia para altos tiempos de emulsificación. El envejecimiento inicial de las emulsiones estudiadas favorece un proceso de floculación «por desplazamiento», debido a la presencia de tensioactivo, en forma de micelas, en la fase continua de la emulsión.

**PALABRAS-CLAVE:** Emulsificación - Emulsión aceite/agua - Reocinética - Reología - Viscoelasticidad.

### SUMMARY

**Evolution of the rheological properties of oil-in-water emulsions during the emulsification process and storage.**

This paper deals with the evolution of the rheological properties and droplet size distributions (DSD) of oil-in-water emulsions, stabilized by non-ionic surfactant, with time. The emulsification process has been followed by the evolution of the torque with the emulsification time and follows a first-order kinetic equation.

From the experimental results obtained it is apparent that the rheology and DSD of the emulsions studied depends on the emulsification time and temperature of emulsification, as well as, the agitation speed. An increase in the emulsification time, at 15°C, yields lower values of the mean droplet size and, subsequently, an increase in the linear viscoelasticity functions of the emulsions. However, above 25°C, the emulsification process may be modified because a higher degree of coalescence may take place at long emulsification time. A «depletion-flocculation» mechanism due to the presence of surfactant, in form of micelles, in the continuous phase of the emulsions.

**KEY-WORDS:** Emulsification - Oil/water emulsion - Rheokinetic - Rheology - Viscoelasticity.

### 1. INTRODUCCIÓN

Una emulsión es un sistema heterogéneo, inestable desde un punto de vista termodinámico formado, al menos, por dos líquidos inmiscibles. El proceso de formación de la emulsión se consigue generalmente aplicando una energía mecánica que deprime la interfase y dé lugar a la aparición de las gotas de fase dispersa. Estas primeras gotas, a su vez, se romperán apareciendo otras más pequeñas. Sin embargo, estas gotas pueden coalescer después de su formación. Ambos procesos, es decir, la rotura de las gotas y su posterior coalescencia están favorecidos por una intensa agitación (Walstra, 1983).

La cinética del proceso de emulsificación puede describirse de manera adecuada considerando la participación de dos etapas: etapa de transporte del tensioactivo a la interfase, que presenta una fuerte dependencia del número de Reynolds, y la etapa de generación de interfases, dominada por el número capilar y dependiente de la energía suministrada al sistema (Jansen y Meijer, 1993).

Para mantener la estabilidad física de una emulsión es importante utilizar un emulsionante adecuado que se sitúe en la interfase, formando una barrera protectora, que dificulte la coalescencia. La estabilidad de la emulsión final está condicionada por sus características estructurales y reológicas, que dependen de la forma en que se procese la emulsión (Gallegos *et al.*, 1996). Las variables de procesado influyen sobre los parámetros estructurales (es decir, distribución de tamaños de gota, interacciones entre partículas, microestructura de la fase continua,...) conduciendo a diferencias importantes en el comportamiento reológico y estabilidad de las emulsiones (Franco *et al.*, 1995a). La optimización del proceso de emulsificación abarca desde la selección de un emulsionante adecuado y de su concentración, hasta el establecimiento de las condiciones óptimas de procesado tales como tiempo de emulsificación, velocidad de agitación, etc.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar, durante el proceso de emulsificación y el envejecimiento, la evolución con el tiempo de la distribución

de tamaños de gota y de las características viscoelásticas lineales de emulsiones aceite en agua, estabilizadas con un alcohol polietoxilado.

## 2. EXPERIMENTAL

### Material

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

### Preparación de las muestras

La emulsificación se llevó a cabo en un tanque de mezclado, de 36 cm de diámetro interno por 20 cm de alto, de vidrio esmerilado y usando un agitador de ancla, de 30 cm de ancho por 18 cm de altura, conectado a un reómetro mezclador de velocidad de rotación controlada Ika-Visc (Ika, Steufen, Alemania). Las medidas del par de torsión tienen una precisión de  $\pm 5$  mN·m. Se han preparado 2.500 g. de emulsión en cada caso. 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 lentamente la fase oleosa. 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, que está situada en el fondo del tanque. El agitador se encuentra en reposo sumergido a lo largo de ambas fases. Se prepararon emulsiones a velocidades de agitación comprendidas entre 100-300 r.p.m. y a temperaturas de 15, 25 y 35°C, realizando una preparación para cada valor de velocidad de agitación o temperatura de emulsificación. En los casos en los que la emulsificación no se producía de la forma anteriormente descrita, se realizó una preemulsificación, consistente en volver a iniciar el proceso de emulsificación con la misma muestra ya cizallada, una vez transcurrido un período de tiempo no inferior a dos horas. De esta forma la emulsión se forma en un intervalo de segundos.

### Métodos

La cinética del proceso de emulsificación se ha analizado siguiendo los datos de variación del par de torsión, en mN·m, con el tiempo de emulsificación. En

todos los casos se siguió la evolución de la emulsificación, tomando muestras de la emulsión incipiente cada cierto periodo de tiempo. Se han ajustado los datos obtenidos a la siguiente expresión:

$$M = M_0 [1 - \exp(-k(t - t_{in}))]$$

Donde  $M_0$  es el par de torsión correspondiente a la emulsión final,  $k$  es la constante cinética del proceso y  $t_{in}$  es un tiempo correspondiente al período de inducción.

La toma de muestra se realizó usando una pipeta automática, Multipette Plus de Eppendorf (Hamburgo, Alemania) con una punta adecuada para fluidos de alta viscosidad. Las muestras se almacenaron a 5°C durante un período de 30 días.

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 1 Hz, 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. Se usaron varios tipos de diámetros medios definidos de la siguiente forma:

$$d_{x,y} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^x}{\sum n_i \cdot d_i^y}$$

Donde  $n_i$  es el número de gotas de diámetro  $d_i$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. Proceso de emulsificación

#### *Evolución del par de torsión con el tiempo*

En la figura 1 se representa la evolución del par de torsión con el tiempo de emulsificación, en el caso de emulsiones preparadas a 25°C y a dos velocidades de agitación. Como puede observarse en esta figura, cuando se inicia el proceso de emulsificación se produce un rápido incremento en la respuesta del par de torsión, que depende de la velocidad de agitación empleada. A alta velocidad de agitación se observa un crecimiento continuo del par de torsión, de tipo exponencial, alcanzándose en poco tiempo un valor de equilibrio.

En ocasiones, sin embargo, esta subida inicial no es continua, apareciendo un período de inducción en el que el par de torsión permanece prácticamente constante. La existencia de este período de inducción, que en la figura 1 puede observarse a baja velocidad de agitación (150 r.p.m.), depende de factores tales

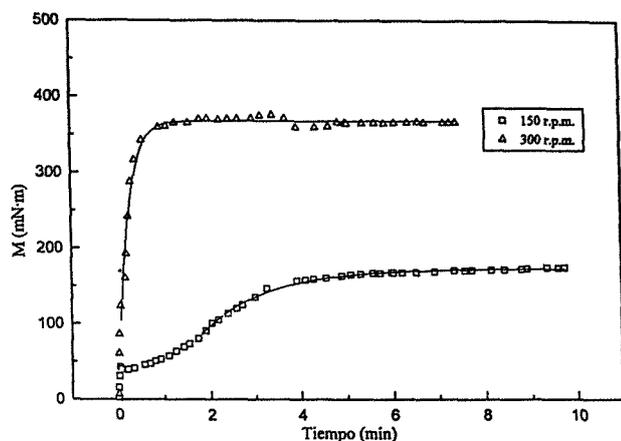


Figura 1

Variación del par de torsión con el tiempo de emulsificación para emulsiones preparadas a 25°C con el agitador de ancla.

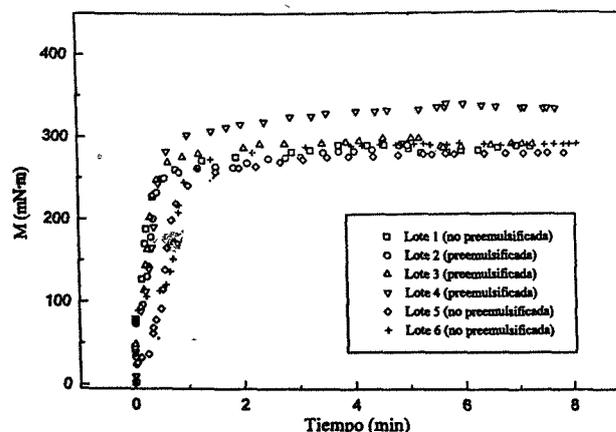


Figura 2

Variación del par de torsión con el tiempo de emulsificación para emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, preparadas a 250 rpm y 25°C.

como temperatura de emulsificación, tipo de emulsionante, velocidad de agitación o geometría del dispositivo de mezclado, como se ha constatado en un artículo anterior (Sánchez *et al.*, 1998). Tras el período de inducción se produce el crecimiento exponencial anteriormente descrito (Tabla I).

Tabla I  
Parámetros de ajuste a la ecuación cinética de primer orden para emulsiones aceite/agua, preparadas a 25°C

Velocidad de agitación (r.p.m.)	$K$ (l/min)	$M_0$ (mN.M)	$t_{in}$ (S)
150	0.70	173	48
300	6.15	367	—

Conviene tener en cuenta que una prolongación en exceso del período de inducción puede impedir la formación de una emulsión estable. Esto es lo que sucede cuando se usa un agitador helicoidal, o cuando la concentración del tensioactivo es del 8%, en peso, o superior, como se ha puesto de manifiesto en un artículo anterior (Sánchez *et al.*, 1998). En estas condiciones, para obtener emulsiones estables es necesario realizar una etapa de preemulsificación.

En la figura 2 se presenta la evolución del par de torsión durante la emulsificación de distintos lotes del mismo sistema llevada a cabo con o sin etapa de preemulsificación. Puede observarse que, en las condiciones ensayadas, la ausencia de etapa de preemulsificación conduce por lo general a la aparición de período de inducción. Sin embargo, la existencia de preemulsificación elimina casi por completo el perio-

do de inducción. Además, no se observan diferencias significativas en los valores de la constante cinética ni del par de torsión final en los procesos realizados con o sin etapa de preemulsificación. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

Al inicio del proceso de mezclado, el número capilar presenta valores muy superiores al valor crítico, por encima del cual el esfuerzo local supera al interfacial produciendo la rotura de las gotas. Según Walstra y Smulders (1997) tales esfuerzos pueden ser generados tanto en régimen laminar como turbulento.

i) Si la primera etapa es mucho más lenta que la segunda se produce un período de inducción, inmediatamente después del crecimiento inicial del par de torsión. Durante este período, se alcanza un pseudoequilibrio dinámico entre la generación de nuevas interfases por rotura de las gotas de gran tamaño y la coalescencia. Ambos procesos se encuentran descritos en la bibliografía (Torza *et al.*, 1972; Spielman, 1978). Transcurrido este período, el tensioactivo es capaz de estabilizar la nueva interfase, dificultando el proceso de coalescencia, por lo que se produce la evolución normal del proceso de emulsificación (crecimiento del par de torsión de acuerdo a una cinética de primer orden).

ii) Si la primera etapa es excesivamente lenta, no llega a producirse la evolución hacia una emulsión estable y es necesario un segundo proceso de emulsificación. Este proceso tendrá lugar tras un período de reposo en el que la interfase formada en la preemulsificación va siendo ocupada por el tensioactivo.

iii) Si la primera etapa es rápida (p.ej. a velocidad de agitación alta) el proceso está controlado por la etapa de generación de interfases, que es estabilizada rápidamente.

Hay que tener en cuenta que el proceso de emulsificación empieza siempre en condiciones de régimen turbulento ( $Re > 8.000$ ). A medida que transcurre la emulsificación el número de Reynolds disminuye, debido a un aumento de viscosidad, mientras que el número capilar disminuye como consecuencia de la reducción de tamaño que está teniendo lugar continuamente (Grace, 1982; Jansen y Meijer, 1993). Finalmente se obtiene un equilibrio dinámico entre los procesos de rotura y coalescencia (Jansen y Meijer, 1993), obteniéndose la emulsión final.

*Evolución de la distribución de tamaños de gota*

En la figura 3 se presentan las curvas de distribución de tamaños de gota para una emulsión procesada a 250 r.p.m. y a una temperatura de 15°C, con diferentes tiempos de emulsificación. En todos los casos, estas distribuciones son monomodales y, en líneas generales, un aumento en el tiempo de emulsificación produce una disminución del tamaño medio de gota (tabla II).

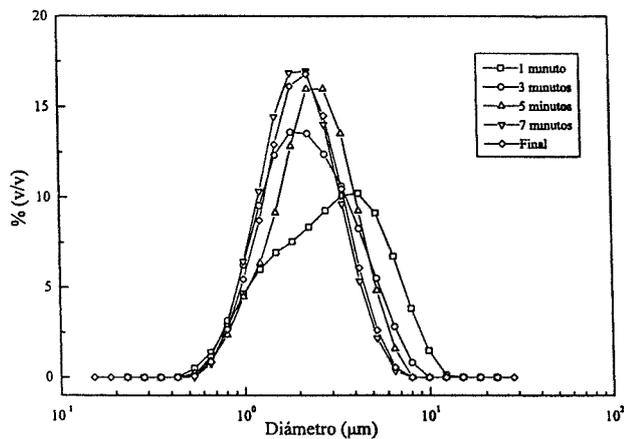


Figura 3

Curvas de distribución de tamaños de gota, expresadas en porcentaje volumétrico, de emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, procesadas a 15°C y 250 r.p.m., para distintos tiempos de emulsificación.

Sin embargo, la evolución de las curvas de DTG con el tiempo de emulsificación, si la temperatura es de 35°C, es completamente diferente. En la figura 4 se muestran las curvas de DTG de emulsiones procesadas a 35°C, para diferentes tiempos de emulsificación. Éstas son monomodales a tiempos intermedios, pero tienden a ser bimodales a tiempos más largos. A la misma conclusión se llega si se estudian los diámetros medios en función del tiempo de emulsificación, como se recoge en la tabla III. Se obtiene un mínimo en valores del diámetro  $d_{3,2}$  y sobre todo del  $d_{4,3}$ . El aumento posterior de estos valores se debe a la aparición del segundo máximo,

Tabla II  
Parámetros de distribución de tamaños de gota de emulsiones aceite/agua, preparadas a 15°C y 250 r.p.m., en función del tiempo de emulsificación

Tiempo de emulsificación (min.)	$d_{4,3}$ (µm)	$d_{3,2}$ (µm)
1	3,8	2,4
3	2,9	2,1
5	2,9	2,2
7	2,6	2,1
Final	2,5	2,0

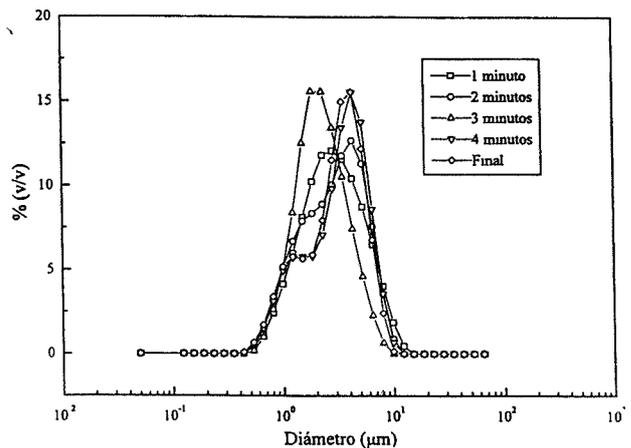


Figura 4

Curvas de distribución de tamaños de gota, expresadas en porcentaje volumétrico, de emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, procesadas a 35°C y 250 r.p.m., en función del tiempo de emulsificación

consecuencia de que la coalescencia está favorecida por la temperatura. Sin embargo, la tendencia del diámetro medio numérico es a disminuir, lo que indica que el proceso de rotura de gotas sigue produciéndose también.

*Propiedades viscoelásticas dinámicas*

La disminución del tamaño medio de gota obtenida a 15°C está acompañada por un incremento en las funciones viscoelásticas lineales,  $G'$  y  $G''$ , como se observa de la figura 5.

Al principio del proceso de emulsificación se observan tres regiones en el espectro mecánico de esta emulsión: la región de transición a altas fre-

Tabla III

Parámetros de distribución de tamaños de gota de emulsiones aceite/agua, preparadas a 15°C y 250 r.p.m., en función del tiempo de emulsificación

Tiempo de emulsificación (min.)	d <sub>4,3</sub> (μm)	d <sub>3,2</sub> (μm)	d <sub>1,0</sub> (μm)
1	3,7	2,5	1,3
2	3,7	2,5	1,2
3	2,8	2,2	1,4
4	4,0	2,6	1,1
Final	3,7	2,5	1,1

cuencias; la región «plateau» o intermedia y, finalmente se observa una marcada tendencia a la aparición del punto de cruce entre G' y G'' (región pseudoterminal) a bajas frecuencias. A medida que transcurre el proceso, se va produciendo un alejamiento de la tendencia al punto de cruce y, sobretudo un mayor desarrollo de la zona «plateau». Esta región «plateau» estaría relacionada con el desarrollo de un entramado estructural, debido a las interacciones entre gotas, que van adquiriendo importancia con el tiempo de emulsificación, lo cual va a favorecer la estabilidad de la emulsión.

Puede comprobarse que la evolución de las funciones viscoelásticas lineales con el tiempo de emulsificación es distinta a la anteriormente presentada si la emulsión es procesada a 35°C (figura 6). La distribución de tamaños de gota de esta emulsión hace que se produzca un aumento del módulo de almace-

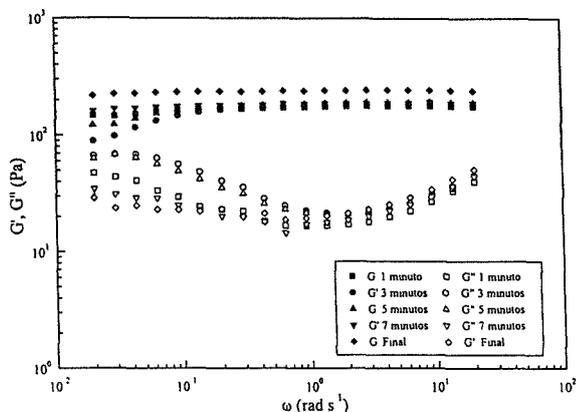


Figura 5

Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas, G' y G'', con la frecuencia para emulsiones que contienen 75%(p/p) de aceite vegetal y 7%(p/p) de PEG-NPE, procesadas a 250 r.p.m. y 15°C, para diferentes tiempos de emulsificación.

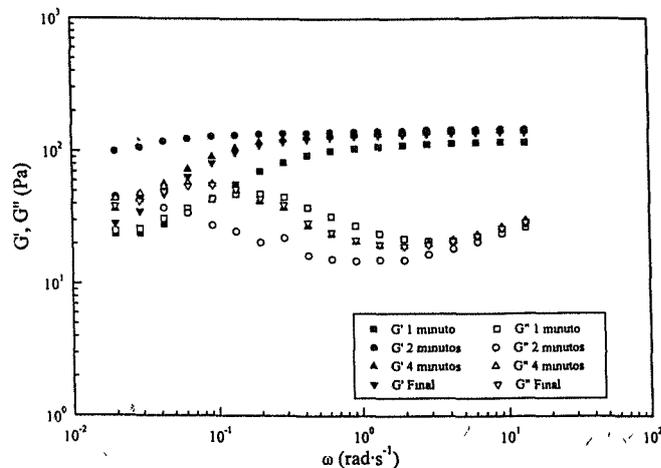


Figura 6

Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas, G' y G'', con la frecuencia para emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7%(p/p) de PEG-NPE, procesadas a 250 r.p.m. y 35°C, para diferentes tiempos de emulsificación.

namiento hasta un máximo, que coincide con la curva monomodal de distribución de tamaños de gota y a continuación, una disminución continua cuando aparecen las distribuciones bimodales. El espectro mecánico correspondiente al máximo de G' también corresponde al sistema más estructurado que sólo presenta las zonas «plateau» y de transición. La aparición de distribuciones bimodales, a tiempos de emulsificación menores o mayores que el del máximo de G', favorece la aparición de la zona pseudoterminal del espectro a bajas frecuencias.

## 2. Influencia del tiempo de almacenamiento

Una vez finalizado el proceso de emulsificación, se ha investigado la posible evolución de las propiedades reológicas y microestructurales de la emulsión, en función del tiempo de almacenamiento. Para este estudio se han realizado ensayos de DTG y de viscoelasticidad lineal en un primer período a corto plazo, correspondiente a las primeras horas posteriores a la emulsificación, y un segundo período, a largo plazo, con una duración superior a un mes. Como se observa en la figura 7, la DTG de la emulsión se mantiene constante durante todo el período de estudio. Sin embargo se produce una evolución significativa de los módulos de almacenamiento y pérdidas con el tiempo de almacenamiento. Esta evolución responde a un mecanismo de desarrollo estructural posterior al desarrollo de la DTG y, desde luego, mucho más lento. Debe tratarse, por tanto, de un mecanismo de floculación entre gotas. Un tipo de floculación conocido hace años es el que se produce por desplazamiento («depletion-flocculation») de una especie macromolecular que no se adsorbe en la interfase (Cao *et al.*, 1990). El desplazamiento de las moléculas de polímeros desde el espacio entre go-

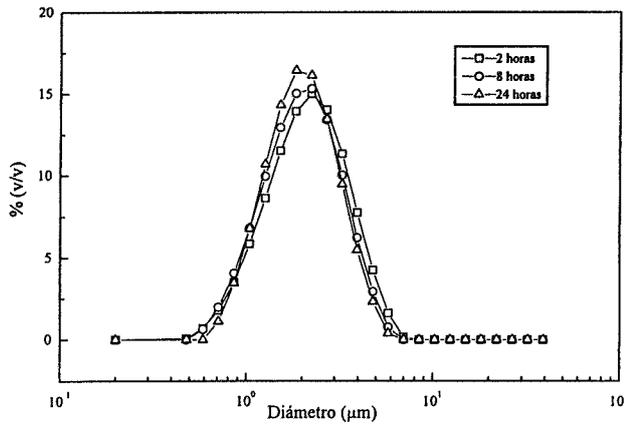


Figura 7.1

Curvas de distribución de tamaños de gota, expresadas en porcentaje volumétrico, para emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, preparadas a 250 rpm y 25°C, para distintos tiempos de envejecimiento.

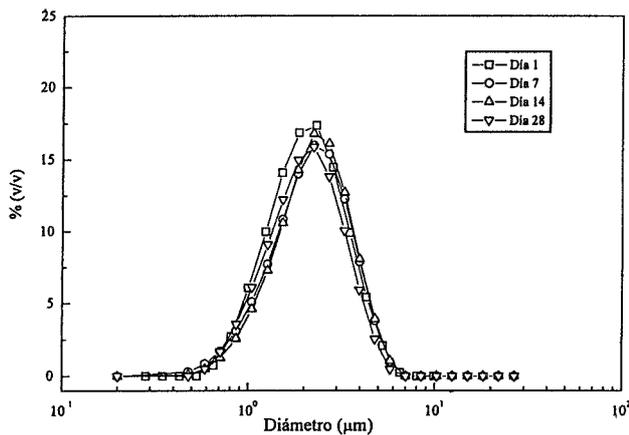


Figura 7.2

Curvas de distribución de tamaños de gota, expresadas en porcentaje volumétrico, para emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, preparadas a 250 rpm y 25°C, para distintos tiempos de envejecimiento.

tas vecinas ejerce una presión sobre las gotas que genera su floculación. Este fenómeno puede extenderse creando una estructura tridimensional tipo gel débil particulado (Cao *et al.*, 1990) que puede traducirse en un aumento de los valores de las funciones viscoelásticas. Como se ha comprobado recientemente (Dickinson, 1997), cuando existe un exceso importante, en forma de micelas, del tensioactivo utilizado para estabilizar la interfase, también se produce floculación por desplazamiento de las micelas de la zona situada entre las superficies a estabilizar. Así, en las condiciones de estudio se produciría floculación por desplazamiento, ya que el tensioactivo utilizado se encuentra en un gran exceso, respecto a su concentración micelar crítica, sobre el necesario para estabilizar la interfase (Sánchez, 1998).

Este proceso de floculación, que es especialmente importante en las primeras horas tras la preparación de la emulsión, se pone de manifiesto a través de un aumento del módulo de almacenamiento a bajas frecuencias y sobre todo de una extensión de la zona «plateau» (figura 8). En principio, este tipo de floculación reversible podría favorecer la desestabilización por cremado (Jenkins y Snowden, 1996), sin embargo, si el proceso se extiende para formar un entramado estructural elástico, aumentando la consistencia reológica, dicho fenómeno de desestabilización se reduce considerablemente (Dickinson *et al.*, 1997b). Así, la extensión de la zona «plateau» ha sido relacionada recientemente con un aumento de estabilidad en emulsiones aceite/agua (Franco *et al.*, 1995). Estos resultados justifican la estabilidad de las emulsiones estudiadas, ya que no se han detectado fenómenos de desestabilización por cremado tras un período de almacenamiento de un mes para emulsiones preparadas a las velocidades de agitación más altas. Sin embargo, esta estabilidad puede verse sensiblemente disminuida cuando el proceso de emulsificación se realiza a bajas velocidades de agitación y/o a temperatura elevada (Sánchez *et al.*, 1998).

#### 4. CONCLUSIONES

La cinética del proceso de emulsificación se ha seguido a través de la evolución del par de torsión con el tiempo de emulsificación, resultando ser de primer orden. Si la etapa de transporte del tensioactivo a la interfase es lenta en comparación con la rotura de gotas (p.ej., a 150 r.p.m.) aparece un período de inducción. Si la diferencia es mayor es necesaria una etapa de preemulsificación.

De los resultados experimentales obtenidos, puede deducirse que la evolución de la reología y DTG

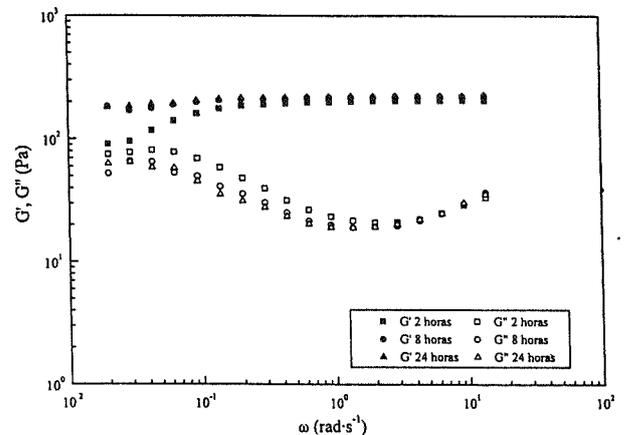


Figura 8

Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas,  $G'$  y  $G''$ , respectivamente, para emulsiones que contienen 75% (p/p) de aceite vegetal y 7% (p/p) de PEG-NPE, preparadas a 250 r.p.m. y 25°C, para distintos tiempos de envejecimiento.

de las emulsiones aceite/agua estabilizadas con un alcohol polietoxilado depende de las variables de procesado, principalmente del tiempo de emulsificación, velocidad de agitación y temperatura de emulsificación. El tiempo necesario para conseguir una emulsión estable va a depender decisivamente de las otras dos variables de procesado. En líneas generales, un aumento del tiempo de emulsificación, a 15°C, produce una disminución del diámetro medio de gota y por tanto, un aumento en las interacciones entre gotas y de las funciones viscoelásticas lineales.

Al final del proceso de emulsificación y durante el período de almacenamiento se produce una evolución de las propiedades viscoelásticas de la emulsión, dando lugar a un aumento del grado de estructuración. Esta evolución, que se produce sin modificaciones significativas de la DTG, puede atribuirse a un proceso de floculación por desplazamiento como consecuencia de la presencia de tensioactivo, en forma de micelas, en la fase continua.

#### 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

- Cao, Y., Dickinson, E. y Wedlock, D.J. (1990).—«Creaming and flocculation in emulsions containing polysaccharide». — *Food Hydrocoll.*, **4**, 185-195.
- Dickinson, E. (1997a).—«Protein-stabilised emulsions: creaming, flocculation and rheology» en 2<sup>nd</sup> World Congress on Emulsions.— Vol. 4, p. 83.—EDS (Ed.), Burdeos (Francia).
- Dickinson, E., Golding, M., Povey, M.J.W. (1997b).—«Creaming and flocculation of oil-in-water emulsions containing sodium caseinate».— *J. Colloid Interface Sci.*, **185**, 515-529.
- Franco, J.M., Guerrero, A. y Gallegos, C. (1995).—«Rheology and processing of salad dressing emulsions».—*Rheol. Acta*, **34**, 513-524.
- 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.
- Grace, H.P. (1982).—«Dispersion Phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems». —*Chem. Eng. Commun.* **14**, 225-277.
- Jansen, J.M.H. y Meijer, H.E.H. (1993).—«Droplet breakup mechanics: stepwise equilibrium versus transient dispersion».—*J. Rheol.* **37**, 597-608.
- Jenkins, P., Snowden, M. (1996).—«Depletion flocculation in colloidal dispersions».—*Adv. Colloid Interface Sci.* **68**, 57-96.
- 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. y Gallegos, C. (1998).—«Evolution of the microstructure and rheology of o/w emulsions during the emulsification process».—*Can. J. Chem. Eng.* **76**, 479-485.
- Spielman, L.A. (1978).—«The Scientific Basis of Flocculation». p. 63.— Ives, K.J. (eds.), Sijthoff and Noordhoff, Alphen a.d. Rijn.
- Torza, S., Cox, R.G. y Mason, S.G. (1972).—«Particle motions in sheared suspensions».—*J. Colloid Interface Sci.* **38**, 395-411.
- 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 «2<sup>nd</sup> World Congress on Emulsions».—Vol. 4, p. 68.—EDS (Ed.), Burdeos (Francia).

Recibido:Febrero 1999  
Aceptado:Julio 1999