



Universitat de Barcelona
Facultat de Química
Departament d'Enginyeria Química



Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona
Departament de Tecnologia de Tensioactius

***FORMACIÓ DE NANO-EMULSIONS EN SISTEMES AMB
TENSIOACTIUS IÒNICS MITJANÇANT MÈTODES DE
CONDENSACIÓ O DE BAIXA ENERGIA***

Tesi doctoral dirigida per:

José María Gutiérrez González, Conxita Solans Marsà, Carme González Azón, Alicia Maestro Garrido

Isabel Solè Font

Barcelona, Gener 2008

Programa de Doctorat Ciència i Tecnologia de Col·loides i Interfases

Bienni 2003-2005

Memòria per a aspirar al grau de doctora per la Universitat de Barcelona presentada per:

Isabel Solè Font

Isabel Solè Font

El Dr. José María Gutiérrez González i la Dra. Carme González Azón, professors titulars d'Enginyeria Química de la Universitat de Barcelona, la Dra. Alicia Maestro Garrido, professora lectora del mateix departament, i la Dra. Conxita Solans, investigadora del Departament de Tecnologia de Tensioactius de l'Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona (CSIC)

CERTIFIQUEN QUE:

el present treball d'investigació titulat **“Formació de nano-emulsions en sistemes amb tensioactius iònics mitjançant mètodes de condensació o de baixa energia”**, constitueix la memòria que presenta la Llicenciada en Química Isabel Solè Font per aspirar al grau de Doctora per la Universitat de Barcelona. Aquesta tesi doctoral ha estat realitzada dins del programa de Doctorat “Ciència i Tecnologia de Col·loides i Interfases”, bienni 2003-2005, en col·laboració entre el Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de Barcelona i el Departament de Tecnologia de Tensioactius de l'Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona (CSIC).

I per a què així consti, signen el present certificat a Barcelona, Gener del 2008.

Dr. José María Gutiérrez Dra. Conxita Solans Dra. Alicia Maestro Dra. Carme González

Bé, després de quatre anys portant a terme aquest treball, crec que és de justícia agrair a tota aquella gent que ha estat al meu costat.

Als meus directors de tesi, el Dr. José M^a Gutiérrez, la Dra. Conxita Solans, la Dra. Carme González i la Dra. Alicia Maestro, perquè un dia de fa quatre anys van donar-me l'oportunitat de realitzar aquesta tesi doctoral en els seus grups d'investigació. Gràcies pels vostres coneixements i dedicació.

Al "Ministerio de Educación y Ciencia", per la concessió de la beca FPU que ha permès la realització d'aquesta tesi doctoral.

A la gent amb qui he coincidit al laboratori del departament. A la Rosa Farràs, pels nostres primers intents pel laboratori, al Guillermo, per haver-se convertit, després dels anys, en un bon amic, a la Mireia, la Cristina i l'Olga, per tantes xerradetes, a la Sandra, l'Eudald i l'Àlex, a Alberto Massa, por su carácter siempre alegre y entusiasta, y a Miguel, por nuestros coffees de los últimos meses. I com oblidar-me... a la Carme Pey!, per tantes hores passades juntes des del primer dia, per escoltar-me sempre i ajudar-me tant.

A tota la gent que he conegut al departament, sou gent excepcional! als de sempre, Joan Dosta, Jordi Labanda, Pila Marco, Montse Porrás, Andrea Guastalli, Marta Bausach, Marc Pere, Vero, Maria Navarro, Elba, Edu, Rafa, Marta Granollers, Nardi, Fabiola, Sandra Contreras i Roger Bringué. A les últimes adquisicions, Maria Ohms, Maria del Mar, Bruno, Simón, Sílvia, Sergi, Iván i Irene. A los que han venido de estancia y han dejado huella, Anders, Ashia, Leda, Gustavo y Rodrigo. Però sobretot als qui he tingut costat per costat els últims mesos a la sala; al Marc Esplugas, per la seva ajuda amb les gràfiques de nivell. Gràcies marc! han quedat molt xules!, al Jordi Bacardit, per la seva atenció en tot moment, a l'Àlex, per aquesta sinceritat tan peculiar...un plaer haver-te conegut Àlex!, a Óscar, por sus consejos y ayuda, por ser como eres. Y a estos brasileños tan guays! a Alessandra, por tantos momentos fuera y dentro de la uni, y a Renatinho, por ser como un hermanito para mi, "hasta la muerte...");).

A les secretàries del departament, Ester i Blaia, per la seva amabilitat, per la seva efectivitat en tot moment.

A la família Esplugas-González al complet, pel seu tracte tan proper.

A la gent del Departament de Tecnologia de tensioactius del CSIC. A la Conxita, per acceptar ser una de les meves directores de tesi, a la Núria Azemar, pel seu tracte tan personal i la seva ajuda amb el light-scattering durant els primers anys de tesi. A la Núria Sadurní, la Paqui, en Jeremi, en Dani, la Lídia, la carolina, el Yon, la Beth, la Silvia, el Marc Obiols, l'Àlex, l'Alejandro, el Jordi Esquena i el Carlos. Però sobretot al Jordi Nolla, aquest xicot fora de sèrie de Riudoms, i a la Txell, amb qui pots comptar per molts que siguin els quilòmetres que ens separin! ja saps, ets una amiga guay!.

A la Marisa, la Veva i la Fanny del departament de Físicoquímica de la Facultat de Farmàcia, per la seva disponibilitat en la utilització del Zetasizer.

També voldria agrair la càlida acollida en les seves respectives universitats per part del Dr. Hironobu Kunieda i Dr. Kenji Aramaki (Yokohama National University, Japó), Dr. Bradley Chmelka (University of California Santa Barbara, USA) i Dr. Eric Kaler (University of Delaware, USA). Al llarg de les meves estades en els seus laboratoris, no sols he aprofundit en el camp de la ciència col·loïdal i interfacial, sinó que m'han permès realitzar viatges que mai m'hagués imaginat, i al llarg de les quals he conegut gent increïble que em van acompanyar y recolzar en tot moment i que s'han convertit, finalment, en amics. A tota la gent del laboratori de Yokohama; Ushiyama, Horie, Yuba, Hirasawa, Hana, Varade, Shresta, Rekka, Ikkai, Ikeda, Uddin, Regina, però especialment a en Kaneko i la seva colla d'amics, Gon, Pukako, Sato i Jun, per ensenyar-me tant sobre la cultura japonesa, i a l'Acharya, la Renuka i la Jin-Feng. A mi sevillano preferido, Albertín!, gracias por nuestras facinantes aventuras por tierras californianas, a la madrileña familia Serrano-Sanabria, por hacerme sentir como una hija más en la encantadora Santa Bárbara, a Donna Baumman, Marjorie Hayes, JD i George. Als roommates de Delaware, Mike and Kelley, pels innumerables rides per Newark, i a la Christina Russo, pel seu caràcter tan poc americà.

A la gent que he anat coneixent durant la carrera, entre classe i classe, i de laboratori en laboratori: Gema, Anna, Susanna, Leticia, Santi, Carlos, Lucía, Diana, Patrícia, M^a Carmen, Roger, Ariadna, Charo, però especialment a en Cristian i en Francesc, amb qui vaig coincidir el primer dia de classe, i amb qui he mantingut camins paral·lels fins el dia d'avui. Gràcies per tots els moments compartits!.

A la Marta i l'Anna, per estar sempre al meu costat, per una amistat de per vida... A Laurita, por su fuerza y energía. A a la Sònia i el Roger, per les hores compartides al tren! alguna

cosa bona té haver passat tant de temps en mans de RENFE... I com no, a la Montse, aquesta veïna de tota la vida!

I finalment a la meva família; a les meves àvies, a l'Eloi, aquest cunyat 10, a les meves germanetes, Núria i Rosa M^a, us estimo moltíssim!, i als meus papis, per donar-ho tot des del primer dia per nosaltres, per l'orgull que significa ser la seva filla.

un petó a tots!

Fragment del discurs final de Charles Chaplin a la pel·lícula “El gran Dictador”:

" (...) El nostre coneixement ens ha fet cíncics, la nostra intel·ligència, durs i secs. Pensem massa i sentim molt poc. Més que màquines, necessitem humanitat. Més que intel·ligència, necessitem bondat i dolçor. Sense aquestes qualitats, la vida serà violenta, es perdrà tot (...)."

Al meu avi de ca l'Arquet, per fer-se estimar tant.

A la meva família.

Índex de continguts

1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. Nano-emulsions: concepte i propietats generals	3
1.2. Influència dels tensioactius en la formació de nano-emulsions.....	4
1.2.1. Generalitats dels compostos tensioactius.....	4
1.2.2. Tipus de fases dels sistemes tensioactius.....	5
1.2.2.1 Solucions micel·lars i microemulsions	6
1.2.2.2 Cristalls líquids.....	8
1.2.3. Comportament fàsic de sistemes tensioactius. Representació gràfica.	10
1.2.4. Conceptes per a la predicció de les formes d'agregació dels tensioactius	11
1.2.4.1 Nombre HLB.....	11
1.2.4.2 Paràmetre crític d'empaquetament (CPP).....	12
1.3. Formació de nano-emulsions	13
1.3.1. Mètodes de dispersió o d'alta energia	13
1.3.2. Mètodes de condensació o de baixa energia.....	14
1.4. Estabilitat de les nano-emulsions.....	17
1.4.1. Sedimentació o cremat.....	18
1.4.2. Floculació	18
1.4.3. Coalescència.....	19
1.4.4. Maduració d'Ostwald	20
1.5. Aplicacions de les nano-emulsions.....	21
2. OBJECTIUS I PLA DE TREBALL	25
3. EXPERIMENTAL	31
3.1. Materials emprats.....	33
3.2. Instruments i aparells.....	34

3.3. Mètodes i procediments	36
3.3.1. Determinació de les fases en equilibri	36
3.3.2. Caracterització de les fases presents	37
3.3.2.1 Conductimetria	37
3.3.2.2 Microscòpia òptica amb llum polaritzada.....	37
3.3.2.3 Criofractura i posterior observació de les mostres al microscopi electrònic de transmissió	38
3.3.2.4 Espectrofotometria de dispersió de raigs X a angles petits (SAXS).....	39
3.3.2.5 Reologia. Mesures de viscoelasticitat.....	44
3.3.3. Mètodes d'emulsificació.....	46
3.3.4. Determinació de la mida de gota de les nano-emulsions	48
3.3.5. Disseny Experimental	50
3.3.6. Procés d'escalat	52
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	57
4.1. Preparació de nano-emulsions en el sistema amb tensioactiu aniònic aigua / SDS / dodecà emprant hexanol o pentanol com a cotensioactius	59
4.1.1. Elecció del sistema	61
4.1.2. Determinació de les fases en equilibri	61
4.1.2.1 Fases en equilibri.....	61
4.1.2.2 Mesures de conductivitat	62
4.1.3. Preparació de nano-emulsions	63
4.1.3.1 Sistema aigua / SDS / dodecà (emprant hexanol com a cotensioactiu)	63
4.1.3.2 Sistema aigua / SDS / dodecà (emprant pentanol com a cotensioactiu)	66
4.1.3.3 Procés de desestabilització	67
4.2. Preparació de nano-emulsions en el sistema amb tensioactiu aniònic aigua / oleat de potassi – àcid oleic – C₁₂E₁₀ / hexadecà.....	73
4.2.1. Elecció del sistema	75
4.2.1.1 Assaigs preliminars per a l'elecció dels components del sistema.....	75
4.2.1.2 Assaigs preliminars per a fixar les relacions entre els components del sistema ...	76
4.2.2. Determinació de les fases en equilibri	77
4.2.2.1 Fases en equilibri.....	79
4.2.2.2 Mètode de tinció per a la identificació de fases.....	84
4.2.2.3 Mesures reològiques: assaigs de caracterització viscoelàstica.....	87

4.2.2.4 Efecte de la temperatura sobre la microestructura de la fase cúbica Pm3n.....	91
4.2.2.5 Fases en equilibri del sistema aigua / àcid oleic – C ₁₂ E ₁₀ / hexadecà.....	93
4.2.3. Preparació de nano-emulsions	94
4.2.3.1 Preparació de nano-emulsions per a una relació àcid oleic/C ₁₂ E ₁₀ fixa de 30/70.....	94
4.2.3.2 Estudi de l'estabilitat cinètica i procés de desestabilització de les nano- emulsions formades.....	99
4.2.3.3 Comparació del mètode de baixa energia PIC amb mètodes d'alta energia (ultraturrax i sonicador).....	101
4.2.3.4 Mecanisme proposat per a la formació de les nano-emulsions	103
4.2.4. Estudi i optimització de les variables de formulació	106
4.2.5. Estudi i optimització de les variables de preparació	116
4.2.6. Estudi a escala mitjana de laboratori	120
4.3. Preparació de nano-emulsions en el sistema amb tensioactiu catiònic aigua / clorur d'oleïlamina – oleïlamina - C₁₂E₁₀ / hexadecà	131
4.3.1. Elecció del sistema	133
4.3.2. Determinació de les fases en equilibri	134
4.3.3. Preparació de nano-emulsions	136
4.3.4. Estudi i optimització de les variables de formulació	136
4.3.5. Mecanisme proposat per a la formació de nano-emulsions	140
5. CONCLUSIONS	143
6. BIBLIOGRAFIA.....	149
7. ÍNDEX DE FIGURES I TAULES	161
7.1. Índex de figures.....	163
7.2. Índex de taules.....	169

