

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

SCUOLA POLITECNICA



DICCA

Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale

TESI TRIENNALE

IN

INGEGNERIA CHIMICA

Studio dell'effetto del tipo e della concentrazione dei tensioattivi per la produzione e stabilizzazione di emulsioni a base di isopropilmiristato

Relatore

Prof. Jan Oscar Pralits

Prof. Roberta Campardelli

Candidato

Viola Prando

n.° 3842928

Correlatore

Dott.ssa Giulia De Negri Atanasio

Sommario

Le emulsioni sono una tecnologia sviluppata negli ultimi due decenni. Grazie alle loro proprietà si sono rese indispensabili in svariati campi, primi fra tutti l'industria alimentare, farmaceutica e cosmoceutica. La ricerca in ambito di emulsioni si espande ogni giorno, alla ricerca di nuovi campi applicativi e di continue migliorie. In questa dissertazione viene sviluppato il concetto di emulsione, descrivendone la classificazione e i metodi di produzione. Viene inoltre fatta una panoramica sui tensioattivi: le loro proprietà, il loro ruolo all'interno di un emulsione e le diverse tipologie. Lo scopo è lo studio delle emulsioni al variare del tensioattivo e delle sue concentrazioni, cercando di stabilire quale sia il più indicato al variare di tutti i parametri di formazione.

Indice

1	Le emulsioni	1
1.1	Cosa sono le emulsioni	1
1.2	Campi di applicazione	1
1.3	Classificazione	2
2	I tensioattivi	6
2.1	Ruolo del tensioattivo in un'emulsione	6
2.2	Tipologie di tensioattivo	8
3	Produzione di un emulsione	12
3.1	Tecniche di produzione	12
3.1.1	Metodi a bassa energia	12
3.1.2	Metodi ad alta energia	13
3.2	Emulsionatore rotore statore	14
4	Esperienza di laboratorio	16
4.1	Materiali	17
4.2	Metodi	17
5	Risultati	23
5.1	Tween80	24
5.2	P.V.A.	31
5.3	Pluronic	39
5.4	P.V.P.	47
5.5	Confronto fra i tensioattivi	51

Capitolo 1

Le emulsioni

1.1 Cosa sono le emulsioni

Le emulsioni sono miscele eterogenee, più o meno stabili nel tempo, di fasi liquide immiscibili fra loro. All'interno di un'emulsione si possono distinguere la fase dispersa, presente sotto forma di goccioline, e la fase disperdente o continua [1].

Si tratta di una tecnologia relativamente moderna, ha infatti iniziato il suo sviluppo solo nella seconda metà del '900. Negli ultimi due decenni c'è stata un'impennata nello studio e nella ricerca delle emulsioni poiché, grazie alle loro proprietà, sembrano essere un ottimo strumento in diversi campi di applicazione.

1.2 Campi di applicazione

Come precedentemente accennato lo studio delle emulsioni è ancora in via di sviluppo, per questa ragione non se ne conoscono gli effetti a lungo termine. Nonostante ciò i campi in cui vengono applicate sono svariati. I principali sono:

- Industria farmaceutica: grazie alla ridotta dimensione delle gocce le nanoe-mulsioni sono in grado di interagire meglio con le cellule e agire direttamente su di esse, penetrando a fondo nei tessuti. Vengono spesso utilizzate per preservare i farmaci dal deterioramento causato da fattori esterni. Più specificamente: nel campo delle formulazioni intravenose le emulsioni vengono utilizzate per far entrare in circolo il farmaco più velocemente. Inoltre possono trovare utilizzo come agenti di contrasto per la ricerca di tumori e

altre malattie; nella somministrazione orale sono utilizzate per mascherare o modificare il sapore amaro o metallico di alcuni medicinali, evitando quindi che questi inducano nausea [2, 3, 4].

- Industria cosmoceutica: relativa ai prodotti considerati a metà fra cosmetici e farmaci, ossia i cosmetici con benefici fisiologici. I più importanti fra questi sono destinati alla protezione della pelle, altri invece sono prodotti per la cura di unghie e capelli. L'uso delle nanoemulsioni in questo campo è dovuto alla loro capacità di controllare e ottimizzare dispersione e penetrazione di ingredienti attivi negli strati di pelle desiderati, grazie al rapporto molto alto fra superficie e volume delle gocce. Dati i problemi sempre maggiori di cancro alla pelle e radiazioni UV, sono state sviluppate creme solari che combattono i radicali liberi generati dall'esposizione eccessiva al sole. Oltre al sole sono molti i fattori nella vita di tutti i giorni che possono rovinare la nostra pelle, per questo motivo si sono cercate delle soluzioni efficaci contro invecchiamento, rughe, secchezza e macchie. È stato visto come l'uso del collagene possa migliorare lo stato della pelle. Inoltre, grazie alla bassa concentrazione di olio, riescono a conferire una buona consistenza al tatto e donare una piacevole sensazione sulla pelle [2].
- Industria alimentare: le nanoemulsioni vengono utilizzate per salvaguardare i cibi dal deterioramento ad opera di temperatura, pH ed esposizione alla luce, sia durante il processo produttivo sia durante il periodo di stoccaggio in modo da preservarne le condizioni iniziali. Inoltre si possono incapsulare composti funzionali e principi attivi che altrimenti andrebbero compromessi nella lavorazione. Vengono anche utilizzate per il rilascio controllato di composti aromatici, migliorandone inoltre l'assorbimento nel tratto digerente. La formulazione di nanoemulsioni a base di olii essenziali ha permesso il loro uso nel cibo, sfruttandone la capacità antimicrobica, senza che l'idrofobicità costituisca un limite. Un'altra applicazione riguarda l'uso di nanoemulsioni nel packaging alimentare [1].

1.3 Classificazione

Le emulsioni possono essere classificate sulla base di diversi parametri quali la dimensione delle gocce della fase dispersa, la relativa distribuzione spaziale delle due

fasi, la stabilità termodinamica, le proprietà ottiche, e i metodi di preparazione. Di seguito vengono analizzati i metodi principali nonché i più esaustivi. Per quanto riguarda la dimensione delle gocce della fase dispersa, si possono suddividere le emulsioni in tre categorie:

- Macroemulsioni - hanno una dimensione di goccia superiore ai 200 nanometri;
- Nanoemulsioni - hanno una dimensione di goccia compresa fra i 100 e i 200 nanometri;
- Microemulsioni - hanno una dimensione di goccia inferiore ai 100 nanometri.

Le macroemulsioni sono quelle caratterizzate da un aspetto visivamente più torbido rispetto alle altre, rendendole meno adatte all'uso nell'industria alimentare. Le microemulsioni, nonostante siano le più stabili termodinamicamente, risentono maggiormente delle variazioni di composizione, pH e temperatura. Le nanoemulsioni invece hanno stabilità cinetica e non subiscono la sedimentazione per gravità o l'aggregazione delle gocce. Per questo motivo, nelle applicazioni industriali, si preferisce l'utilizzo delle nanoemulsioni (Figura 1.1) [1].

	<i>Macroemulsione</i>	<i>Nanoemulsione</i>	<i>Microemulsione</i>
<i>Dimensione</i>	>200 nm	100-200 nm	<100 nm
<i>Stab. Termodinamica</i>	Metastabile	Metastabile	Stabile
<i>Stab. Cinetica</i>	Stabile	Stabile	Instabile
<i>Prop. Ottiche</i>	Torbida	Trasparente	Trasparente
<i>Preparazione</i>	Alta e bassa energia	Alta e bassa energia	Bassa energia
<i>Effetto agenti esterni</i>	Stabile a variazioni di T e pH	Stabile a variazioni di T e pH	Sensibile a variazioni di composizione, T e pH

Figura 1.1: *Emulsioni – proprietà fisico-chimiche, stabilità e metodi di preparazione.*

Le emulsioni possono essere differenziate in naturali e artificiali. Naturali quando l'emulsionante è già contenuto nella sostanza da emulsionare, artificiali invece quando è necessario aggiungerlo alla fase dispersa. I liquidi più comunemente

utilizzati nella formazione delle emulsioni sono olio e acqua. In base alla distribuzione delle fasi dispersa e disperdente possiamo distinguere due diverse classi (Figura 1.2):

- W/O emulsioni acqua-in-olio, dove gocce di acqua sono disperse in fase olio;
- O/W emulsioni olio-in-acqua, dove gocce di olio sono disperse in fase acquosa.

Le emulsioni W/O sono caratterizzate da una fase continua acquosa in cui sono disperse gocce di natura lipofila, sono tipiche della distribuzione di sostanze idrofobe come per esempio burro e margarina. Le seconde invece sono tipiche della distribuzione di sostanze idrofobiche, alcuni esempi sono la maionese, la panna, il latte, e le creme [1, 2].

Esistono anche sistemi di emulsioni multiple, o emulsioni doppie, le quali possono essere suddivise nelle medesime classi viste prima (Figura 1.2):

- O/W/O emulsioni olio-in acqua-in olio, dove gocce di olio sono contenute in gocce di acqua maggiori, a loro volta disperse in fase olio;
- W/O/W emulsioni acqua-in olio-in acqua, dove gocce di acqua sono contenute in gocce di olio maggiori, a loro volta disperse in fase acquosa.

Questo tipo di emulsioni sono preparate in due step consecutivi, prima viene stabilizzata l'interfaccia idrofoba e successivamente quella idrofila. Nella seconda fase è necessario fare attenzione a non rompere le gocce formatesi nella fase iniziale. Vengono utilizzate quando è necessario un lento rilascio di sostanza, ad esempio in campo farmaceutico, nonostante richiedano tecniche più avanzate e maggiori costi [5].

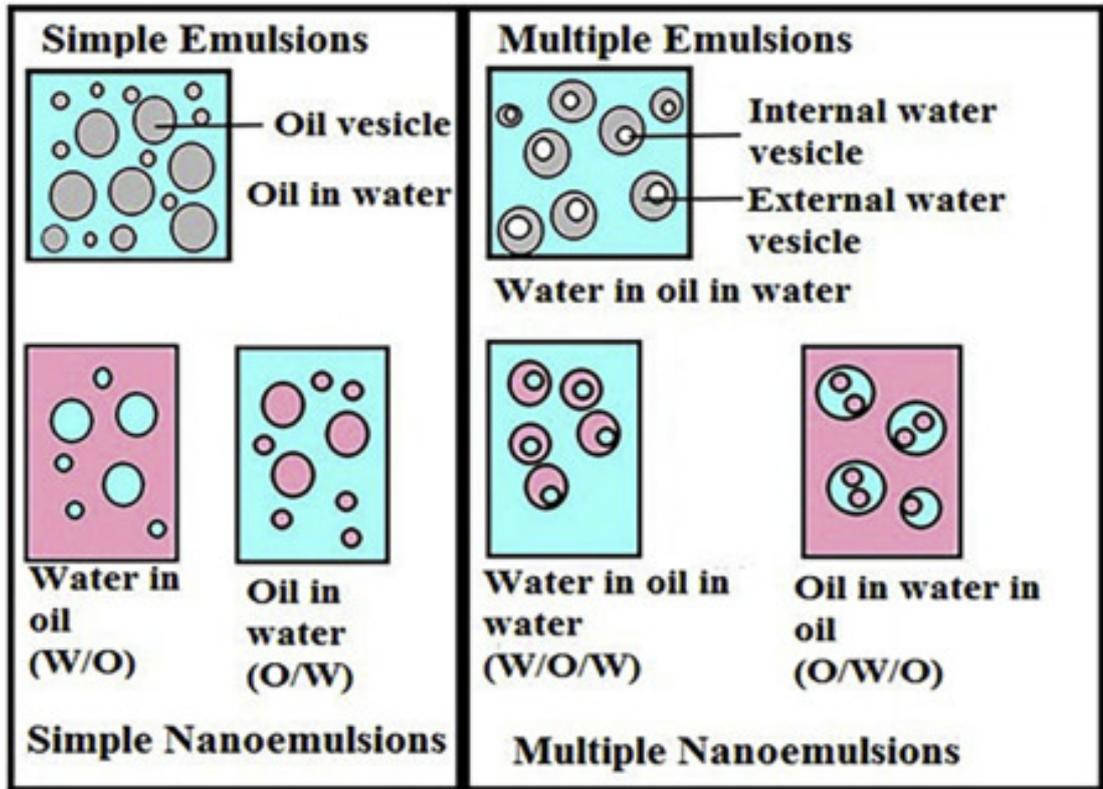


Figura 1.2: *Differenti tipi di emulsioni.*

Capitolo 2

I tensioattivi

2.1 Ruolo del tensioattivo in un'emulsione

Come accennato nel primo paragrafo, le emulsioni possono essere più o meno stabili nel tempo. Un'emulsione può essere definita fisicamente stabile quando la distribuzione di dimensione delle gocce della fase dispersa rimane invariata nel tempo e nel volume. Esistono diversi fenomeni che ne possono compromettere la stabilità, i principali sono: aggregazione, sedimentazione, scrematura e maturazione di Ostwald.

Il fenomeno dell'aggregazione può presentarsi in due diverse forme, flocculazione e coalescenza. La flocculazione è l'aggregazione delle gocce della fase dispersa, le quali mantengono la loro individualità; mentre la coalescenza è il fenomeno per cui le gocce si aggregano a formare un'unica grande goccia. Se il fenomeno della coalescenza è esteso si può arrivare alla completa separazione delle due fasi liquide. La sedimentazione è il fenomeno per cui le gocce della fase dispersa si depositano sul fondo, si verifica quando la densità della fase dispersa è maggiore della densità della fase disperdente. Invece la scrematura è il fenomeno per cui le gocce della fase dispersa raggiungono la superficie della miscela, in questo caso la densità della fase dispersa è minore della densità della fase disperdente. La maturazione di Ostwald è il fenomeno meno frequente, avviene quando aumenta la dimensione delle gocce della fase dispersa a causa della differenza di pressione capillare fra le gocce. Un metodo efficace per ostacolare questo fenomeno è formare gocce di dimensioni tutte uguali, in modo da limitare la differenza di pressione capillare fra di esse (Figura 2.1) [2, 1, 6].

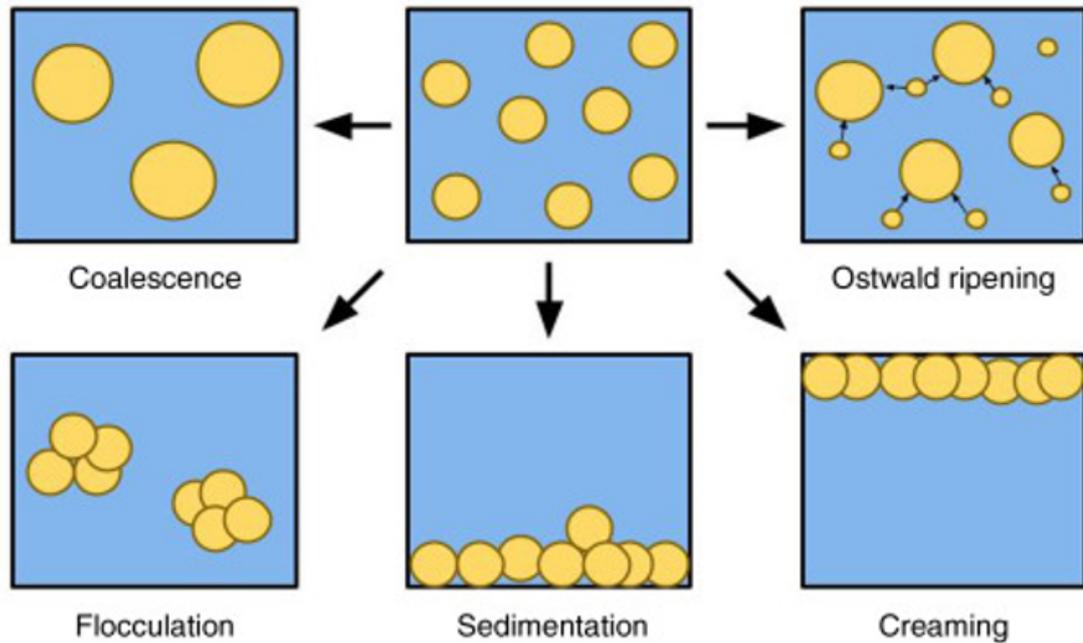


Figura 2.1: *Fenomeni che compromettono la stabilità di un'emulsione, in alto al centro è possibile vedere l'emulsione stabile.*

A causa del sopraggiungimento di tutti questi fenomeni nelle emulsioni, oltre la fase dispersa e disperdente, è necessaria l'aggiunta di stabilizzanti che le mantengano stabili nel tempo. Gli stabilizzanti utilizzati possono essere tensioattivi (emulsionanti), agenti addensanti, fitoregolatori o modificatori di viscosità. In questa dissertazione in particolare vengono affrontati i tensioattivi. Il tensioattivo è un composto anfifilico (molecola contenente un gruppo idrofilo e uno idrofobo) capace di ridurre la tensione superficiale di due fasi immiscibili, permettendo la dispersione di una nell'altra. È formato da una testa polare idrofila, e una coda apolare idrofoba. In un'emulsione le molecole delle fasi liquide hanno una diversa interazione attrattiva, motivo per cui è presente una tensione superficiale nei punti di contatto fra le fasi. La scelta del tensioattivo viene fatta in base alla natura delle fasi utilizzate per produrre l'emulsione, in modo tale che non si verifichino i fenomeni descritti precedentemente. La coda, data la sua natura idrofoba, preferisce stare a contatto con l'olio, mentre la testa idrofila rimane a contatto con l'acqua (Figura 2.2). In questo modo le forze repulsive fra le gocce fanno in modo che esse mantengano la loro dispersione.

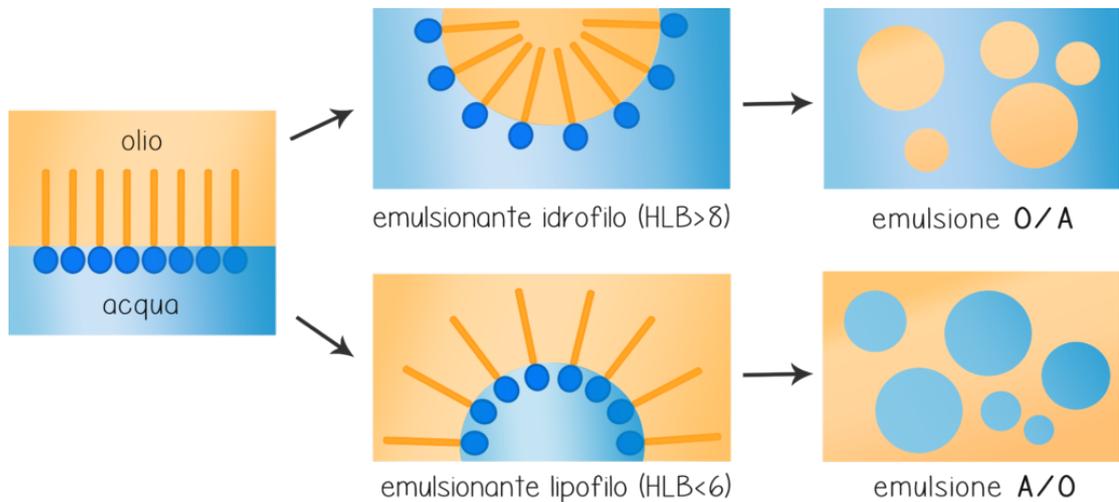


Figura 2.2: *Tensioattivo - Coda idrofoba e testa idrofila nelle emulsioni O/W e W/O.*

Per scegliere correttamente il tensioattivo, come accennato, si deve far riferimento alla natura della fasi. Viene utilizzato l'Equilibrio Idrofilo Lipofilo HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) del tensioattivo, una scala semi empirica del rapporto fra la parte idrofila e quella lipofila indicante il grado in cui questo può essere considerato idrofilo o lipofilo. Dove:

- $HLB < 6$: il tensioattivo è idrofobo. Migliore solubilità in sostanze non polari (olio), rendendo quindi il tensioattivo più indicato per emulsioni del tipo W/O;
- $HBL > 8$: il tensioattivo è idrofilo. Migliore solubilità in sostanze polari (acqua), rendendo quindi il tensioattivo più indicato per emulsioni del tipo O/W [1, 2, 7].

2.2 Tipologie di tensioattivo

È possibile distinguere due categorie di tensioattivi, ionici e non ionici. I tensioattivi ionici prevengono l'aggregazione delle gocce della fase dispersa mediante repulsione elettrostatica, mentre i tensioattivi non ionici riducono l'aggregazione delle gocce tramite l'impedimento sterico, fluttuazioni termiche e idratazione [1].

In questo progetto sono stati utilizzati quattro tensioattivi: Tween 80, Polyvilyn Alcool, Polyvinyl Pyrrolidone e Pluronic.

- *Tween 80 o Polisorbato 80*

Si presenta come un composto sintetico non ionico molto denso, solubile in acqua e di colore giallo. Derivato dal sorbitano polietossilato e dall'acido oleico. Usato nell'industria alimentare principalmente nel gelato e nel latte, nell'industria cosmoceutica in saponi e cosmetici, invece in ambito medico viene usato in alcuni vaccini (incluso uno per il Covid-19) o come eccipiente per stabilizzare le soluzioni acquose di diversi farmaci (Figura 2.3) [8, 9].

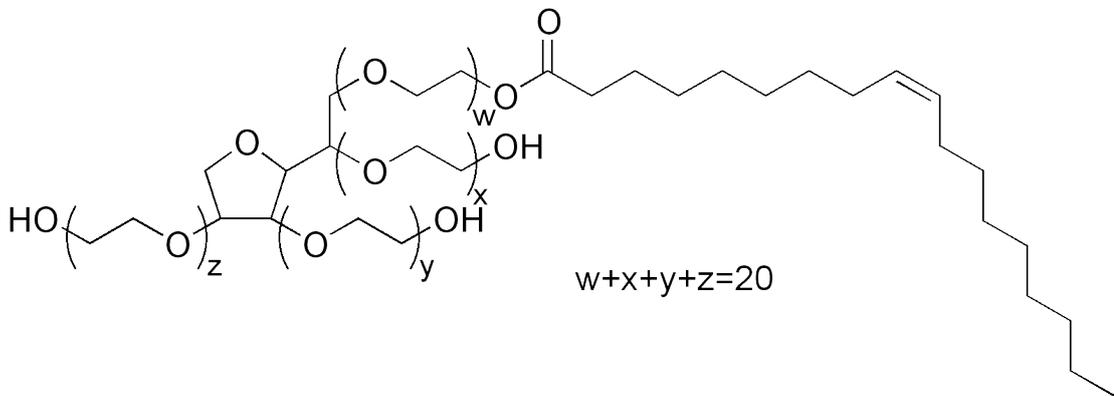


Figura 2.3: *Polisorbato 80*.

- *Alcool Polivinilico o P.V.A.*

Polimero sintetico solubile in acqua, inodore e di colore bianco. Generalmente si trova sotto forma di cristalli o in soluzione acquosa. Viene utilizzato principalmente in ambito medico grazie alla sua biocompatibilità e bassa tossicità, in cartilagini e prodotti oftalmici. Altre applicazioni sono la pellicola fotografica, le stampanti 3D, l'industria tessile e cartaria (Figura 2.4) [10].

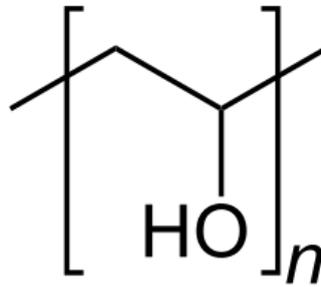


Figura 2.4: *Alcool Polivinilico*.

- *Polivinilpirrolidone o P.V.P.*

Polimero solubile in diversi solventi polari tra cui l'acqua. Generalmente si trova in forma di polvere igroscopica e possiede proprietà fluorescenti. Viene usato principalmente in campo medico, ad esempio come legante nelle compresse ma è dannoso a contatto con il sangue. Se invece addizionato allo Iodio possiede proprietà disinfettanti, utilizzato principalmente in applicazioni chirurgiche (betadine e scrub). Essendo ritenuto sicuro ha centinaia di altre applicazioni (Figura 5.67) [11].

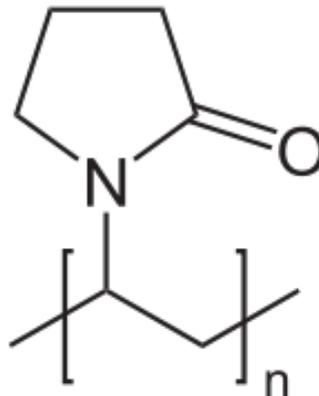


Figura 2.5: *Polivinilpirrolidone*.

- *Pluronic*

Appartenente alla classe dei polossameri, è un copolimero non ionico composto da una catena centrale idrofoba e due catene laterali idrofile. Ha caratteristiche auto assemblanti e termo gelificanti. Usato principalmente nelle applicazioni industriali cosmetiche e farmaceutiche, trova uso an-

che nella somministrazione di farmaci e nella lotta ai tumori resistenti alla chemioterapia (Figura 2.6) [12].

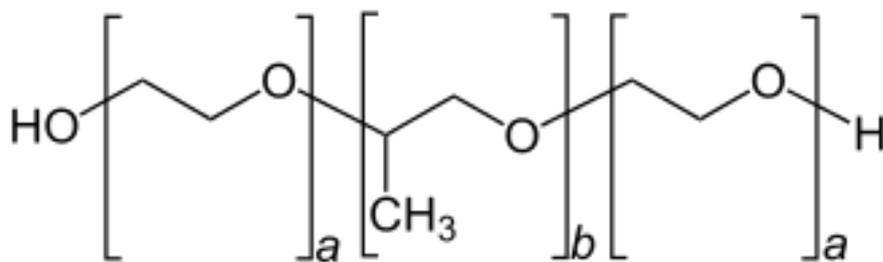


Figura 2.6: *Pluronic*.

Capitolo 3

Produzione di un emulsione

3.1 Tecniche di produzione

Le emulsioni sono sistemi termodinamicamente instabili, possiedono infatti un maggiore livello di energia libera rispetto alle fasi separate di acqua e olio, ciò rende energeticamente svantaggiosa la loro formazione. Per questa ragione è necessario fornire energia al sistema. Emulsificazione è il termine del processo utilizzato per la loro formazione, e può essere sviluppato con due metodologie. Consiste nell'applicare forze da taglio all'interno della miscela eterogenea di olio e acqua, allo scopo di rompere le gocce della fase dispersa in gocce più piccole. Successivamente alla rottura delle gocce si creano nuove superfici di interfaccia tra le due fasi e, come visto nel paragrafo 2.1, il tensioattivo riveste queste superfici stabilizzando le nuove gocce della fase dispersa. Il tensioattivo, diminuendo la tensione interfaciale delle gocce, serve anche a ridurre lo sforzo necessario alla loro rottura. Per la formazione di nanoemulsioni sono attualmente presenti due metodi, i quali si differenziano in base al modo in cui viene fornita energia al sistema [1, 2].

3.1.1 Metodi a bassa energia

I metodi a bassa energia sfruttano l'energia del potenziale chimico dei singoli componenti. Utilizzano le loro proprietà fisico-chimiche per generare gocce inferiori al micron. Genericamente questi metodi richiedono un'agitazione a bassa velocità, quindi un ridotto consumo di energia. Vengono miscelate due fasi liquide: la lipofila contenente olio viene solubilizzata con un tensioattivo idrofilo a temperatura ambiente fino a formare un composto omogeneo e una fase acquosa

generalmente costituita da acqua pura. La formazione di gocce della fase dispersa viene subito stabilizzata dal tensioattivo presente. Sono metodi che richiedono un maggior numero e uso di tensioattivi. I metodi a bassa energia si dividono isotermi e termici. Nei metodi isotermi viene mantenuta costante la temperatura variando la composizione, usati principalmente per componenti termodinamicamente sensibili. Nei metodi termici invece viene mantenuta costante la composizione variando la temperatura [1, 2, 6].

Esempi di metodi a bassa energia:

- Inversione di fase per composizione (isotermica)
- Emulsificazione spontanea (isotermica)
- Inversione di fase per temperatura (termica)
- Emulsificazione per condensazione (termica)

3.1.2 Metodi ad alta energia

I metodi ad alta energia utilizzano dispositivi meccanici per rompere le gocce della fase dispersa e crearne di nuove. Sono i metodi più comunemente utilizzati in ambito industriale. Possono funzionare in continuo (singolo stadio) o discontinuo (più stadi). I processi in continuo sono energeticamente più efficienti ma producono una distribuzione di goccia maggiore di quelli in discontinuo. I metodi ad alta energia permettono di usare olii più viscosi rispetto a quelli a bassa energia, ma richiedono un minor uso di tensioattivo. Inizialmente viene formata una macroemulsione miscelando acqua, olio e tensioattivo, questa viene successivamente trasformata in nanoemulsione tramite diversi processi [1, 2, 6].

Questi processi possono essere:

- Omogeneizzazione con rotore statore
- Omogeneizzazione ad alta pressione
- Sonificazione
- Microfluidizzazione
- Emulsificazione a membrana

3.2 Emulsionatore rotore statore

L'emulsionatore rotore statore è costituito da due parti, il rotore e lo statore. Il rotore è costituito da due o più pale ed è alloggiato all'interno dello statore, il quale è dotato di fori verticali o obliqui posizionati intorno alla parete della cella dell'emulsionatore. La dimensione dei fori può variare fra i 100 e i 3000 μm . Il rotore è la parte mobile dell'omogeneizzatore con velocità di rotazione 3000-12000 rpm, girando crea un vuoto che risucchia il liquido e si crea una circolazione continua del liquido (Figura 3.1). Viene garantita anche una buona miscelazione grazie alla turbolenza.

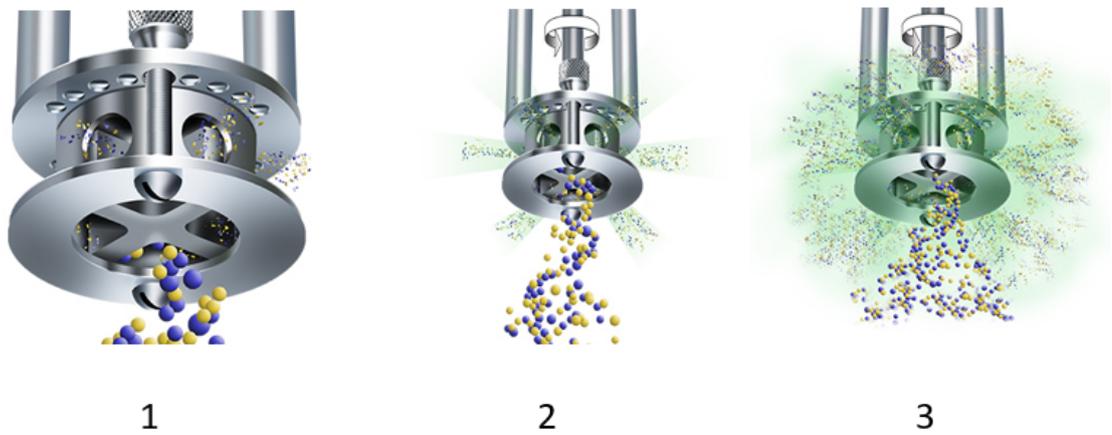


Figura 3.1: *Emulsionatore rotore statore – le particelle di liquido vengono risucchiate all'interno della cella in senso assiale ed espulse in senso radiale con una minor dimensione di goccia.*

Sono due gli elementi principali che riducono le dimensioni delle gocce della fase dispersa, l'urto contro le pareti dello strumento dovuti all'accelerazione del fluido e la forza di taglio presente principalmente tra il rotore e lo statore. Ad alta velocità di rotazione il regime è da considerarsi turbolento. La dimensione delle gocce è proporzionale a intensità e durata del processo, aumentando il tempo e la rotazione del rotore si ottengono gocce di dimensioni minori. Altri parametri che influenzano il processo sono tipologia e quantità di tensioattivo, rapporti di volume fra le due fasi immiscibili, la viscosità delle fasi e la forma del rotore. Esistono infatti diversi tipi di celle da alloggiare nello statore, a seconda di ciò che si vuole trattare e del risultato desiderato. (Figura 3.2) [13, 14].



Figura 3.2: *Emulsor screen* – *Concepito per la preparazione di sistemi liquido-liquido e la formazione di emulsioni. I fori possono avere dimensione fine o media.*

Capitolo 4

Esperienza di laboratorio

Le prove sperimentali sono state condotte presso il laboratorio di ingegneria alimentare. Sono state prodotte emulsioni utilizzando l'emulsionatore rotore statore variando diversi parametri, allo scopo di valutare il diametro medio delle gocce della fase dispersa sulla base dei parametri e verificarne la stabilità dopo due settimane. Il lavoro di questo progetto è basato sulle conclusioni di progetti precedenti, sviluppati a partire dai modelli matematici della letteratura. Sono stati sviluppati quattro set di prove del tipo O/W, l'olio e il suo rapporto in base massica con l'acqua sono stati mantenuti costanti per tutte le prove, variando la natura del tensioattivo e la sua concentrazione. Il parametro di velocità di rotazione è stato fissato a 7000 rpm sulla base di esperienze pregresse, variando il tempo di emulsione. L'olio utilizzato è l'isopropilmiristato, utilizzato in rapporto 20/80 con l'acqua, perché nei progetti precedenti è risultato essere l'olio più stabile.

- Fasi: O/W, isopropilmiristato in rapporto 20/80 con acqua;
- Tensioattivi: Tween 80, Polyvilyn Alcool, Polyvinyl Pyrrolidone e Pluronic;
- Concentrazione per ciascun tensioattivo: 0.5%, 1%, 1.5%;
- Velocità rotore: 7000 rpm;
- Tempi di rotazione per ciascuna concentrazione: 6 minuti, 10 minuti, 15 minuti.

4.1 Materiali

Per la produzione delle emulsioni è stato utilizzato isopropilmiristato (IPM), estere dell'alcol isopropilico e dell'acido miristico. Ha proprietà emollienti ed è utilizzato principalmente per l'assorbimento cutaneo in campo farmaceutico e cosmetico. I tensioattivi utilizzati nelle diverse concentrazioni (0.5%, 1%, 1.5%) sono: Tween80, alcol polivinilico, pluronic e polivinilpirrolidone. Tali tensioattivi sono largamente utilizzati come stabilizzanti di emulsioni anche a livello industriale. Al fine di produrre le emulsioni è stato utilizzato l'emulsionatore rotore-statore Silverston L5T. Per analizzare il diametro medio delle gocce così ottenute è stato utilizzato il granulometro a diffrazione laser Mastersizer 3000. Inoltre, al fine di studiare la morfologia delle gocce, è stato utilizzato il microscopio ottico Olympus BX 50.

4.2 Metodi

Per ogni set di prove è stato seguito il seguente protocollo: la soluzione acquosa, composta da tensioattivo alle diverse concentrazioni desiderate, viene posta in agitazione grazie all'utilizzo dell'emulsionatore rotore-statore a 7000 rpm. Dopo un minuto, sempre in agitazione, viene addizionata a filo la fase olio fino al raggiungimento del tempo desiderato (6, 10 e 15 minuti per ciascuna concentrazione di tensioattivo). Il rapporto olio/acqua rimane invariato per tutti i set di prove a 20/80.

Sono stati usati dei falcon per ogni emulsione prodotta, sui quali è stato scritto un codice di riconoscimento indicante la tipologia di tensioattivo, la sua concentrazione e il tempo di rotazione. Il codice è stato così composto: Lettere indicanti il tensioattivo (T, PV, PP, PL) – tempo di rotazione (6, 10, 15) – numero indicante la concentrazione (1=0.5%, 2=1%, 3=1.5%).

Una volta terminata l'ultima emulsione si è fatta l'analisi granulometrica di ciascuna di esse, utilizzando un software per la generazione di curve caratteristiche rappresentanti la distribuzione delle gocce della fase dispersa. Successivamente le emulsioni sono state analizzate al microscopio ottico per fare una prima analisi relativa della dimensione delle gocce e della stabilità. Dopo 14 giorni a temperatura ambiente è stata valutata la stabilità, ripetendo l'analisi granulometrica di

ciascuna emulsione.

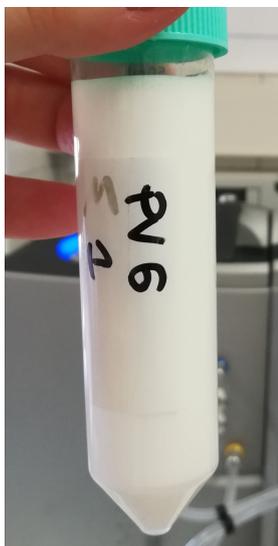


Figura 4.1: *Emulsione con PVA il giorno 1.*

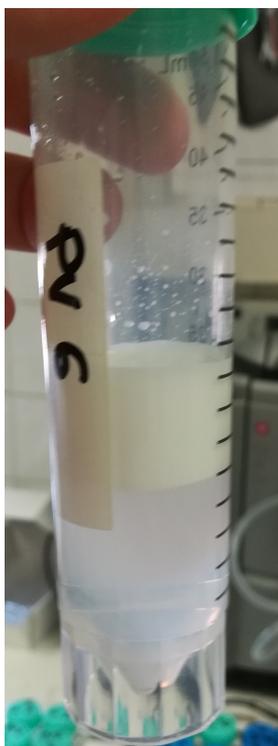


Figura 4.2: *Emulsione con PVA il giorno 14.*

Analisi granulometrica

È un'analisi che si effettua per determinare la dimensione media delle gocce di un'emulsione mediante l'uso di un granulometro a diffrazione laser (Figura 4.3). La diffrazione laser è una tecnica basata sul principio che le particelle illuminate da un fascio laser diffondono la luce ad un angolo corrispondente alla loro dimensione. Questo angolo viene definito angolo di scattering (dispersione) il quale aumenta al diminuire della dimensione delle particelle. Mentre l'intensità di scattering aumenta con l'aumentare della dimensione delle particelle. Grandi particelle producono angoli stretti con alta intensità, mentre particelle di piccole dimensioni producono angoli maggiori a bassa intensità. La granulometria della particella viene riportata come diametro della sfera di volume equivalente.



Figura 4.3: *Granulometro Mastersizer 3000.*

Il granulometro è costituito da (Figure 4.4, 4.5):

- Un laser che produce una fonte di luce con lunghezza d'onda fissa;
- Un sistema di presentazione del campione in modo da garantire che il materiale da analizzare passi attraverso il raggio laser come un flusso omogeneo di particelle, con uno stato di dispersione noto e riproducibile (Figura 4.6);
- Una serie di rilevatori per analizzare la diffusione ottenuta.

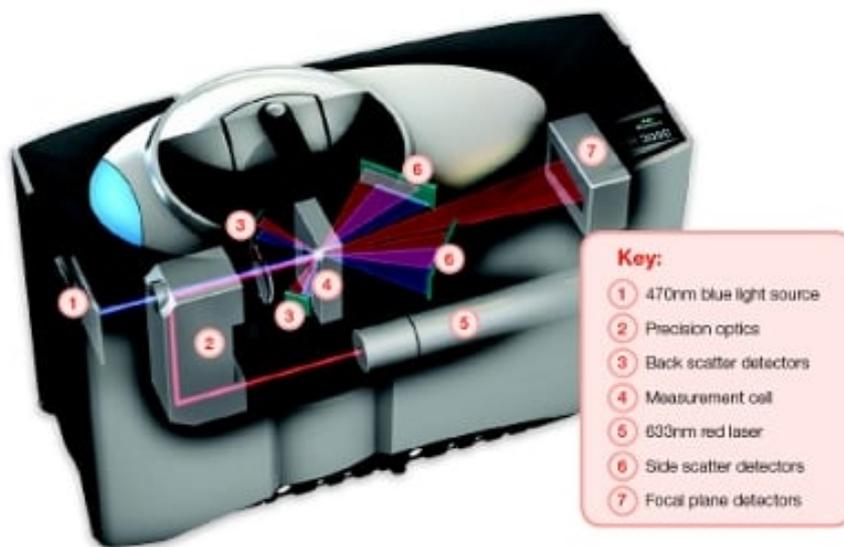


Figura 4.4: *Struttura interna di un granulometro.*

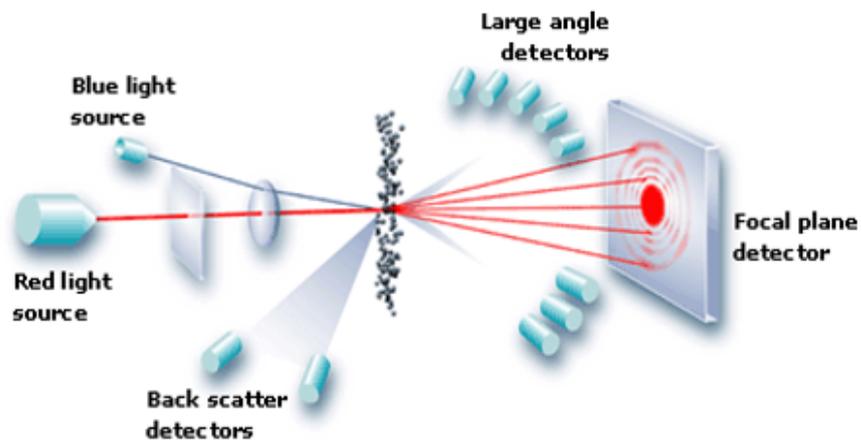


Figura 4.5: *Meccanismo di funzionamento del laser.*



Figura 4.6: *Sistema di presentazione del campione.*

Le distribuzioni granulometriche sono calcolate confrontando lo scattering prodotto dal campione in esame con un modello ottico prestabilito e un processo di inversione matematica. Il macchinario è collegato a un computer sul quale è caricato il software per la realizzazione delle curve di distribuzione media [15].

Microscopio ottico È una tipologia di microscopio che sfrutta lenti ottiche e la luce nello spettro del visibile per ingrandire le immagini del campione in esame. È uno dei microscopi più semplice e viene utilizzato in diversi campi. Una minima quantità di campione è posta su un vetrino, la messa a fuoco si effettua variando la distanza tra l'obiettivo e il campione muovendo il campione. Le immagini delle gocce ottenute al microscopio ottico presentano risoluzione ottimale per apprezzare la morfologia, la distribuzione e la dimensione delle gocce della fase dispersa (Figure 4.7, 4.8).

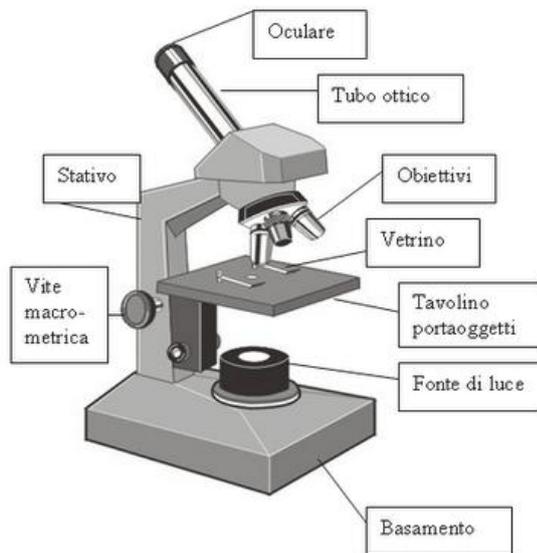


Figura 4.7: *Microscopio ottico – schema componenti.*



Figura 4.8: *Microscopio ottico – foto.*

Capitolo 5

Risultati

I risultati ottenuti tramite l'analisi granulometrica sono le distribuzioni medie dei diametri: il diametro di Sauter $D(3.2)$, il diametro medio del 10% delle gocce del sistema $D(10)$, il diametro medio del 50% delle gocce del sistema $D(50)$ e il diametro medio del 90% delle gocce del sistema $D(90)$. Per ogni prova i diametri ottenuti sono stati commentati e confrontati basandosi sulla variazione dei parametri quali tempo di rotazione e concentrazione del tensioattivo. È stato fatto un ulteriore confronto con le immagini ottenute al microscopio ottico. Inoltre, il Mastersizer 3000 permette di generare curve di frequenza per mostrare la densità di volume in base al diametro delle gocce, è stato quindi possibile confrontare simultaneamente la distribuzione delle emulsioni prodotte con lo stesso tempo di emulsione e poi quelle con la medesima concentrazione di tensioattivo. Successivamente sono stati confrontati i diametri e le curve di frequenza delle emulsioni risultate più efficaci per ogni tensioattivo, per stabilire quale fosse il tensioattivo più indicato per le emulsioni O/W con rapporto 20/80. Vengono inoltre riportati i dati di stabilità, in termini granulometrici, a 14 giorni dalla produzione delle stesse emulsioni.

Diametro di Sauter

Il diametro di Sauter è il diametro medio di goccia pesato sull'area superficiale. Genericamente in letteratura è utilizzato in sostituzione al d_{max} , ossia il diametro stabile massimo di goccia. La relazione fra i due diametri non è definita con precisione in letteratura, da valori sperimentali si è arrivati a definire:

$$d_{3.2} = 0.46d_{max} \quad (5.1)$$

Il diametro di Sauter o $d_{3,2}$ (Equazione 5.2) è definito come il rapporto tra il terzo e il secondo momento della distribuzione dimensionale delle gocce, è inversamente proporzionale alla superficie totale della fase dispersa. N_i indica il numero di gocce con diametro D_i .

$$d_{3,2} = \frac{\sum_i N_i d_i^3}{\sum_i N_i d_i^2} \quad (5.2)$$

5.1 Tween80

In questo set di prove è stato utilizzato come tensioattivo il Tween80. Sono stati svolti tre gruppi di prove, variando il tempo di emulsione. Per ogni tempo è stata usata una diversa concentrazione di tensioattivo come mostrato in tabella (Figura 5.1).

TEMPO	CODICE	% T.A.	D(3.2)	D(10)	D(50)	D(90)
6 minuti	T 6 1	0.5	3.76	2.14	4.86	10.20
	T 6 2	1	3.31	1.99	4.07	7.75
	T 6 3	1.5	2.84	1.65	3.55	6.87
10 minuti	T 10 1	0.5	3.77	2.20	4.76	10.10
	T 10 2	1	3.09	1.79	3.89	8.09
	T 10 3	1.5	2.78	1.61	3.42	6.64
15 minuti	T 15 1	0.5	3.61	2.25	4.37	7.84
	T 15 2	1	3.10	1.90	3.72	6.96
	T 15 3	1.5	2.82	1.67	3.44	6.70

Figura 5.1: Risultati dell'analisi granulometrica al variare dei parametri di tempo e concentrazione. Il diametro è espresso in μm .

Come si evince dalla tabella (Figura 5.1) aumentare la concentrazione di tensioattivo ha portato a una discreta diminuzione dei diametri in analisi. Mentre aumentare il tempo di emulsione non ha prodotto differenze significative. La combinazione che risulta più efficace, producendo il minor diametro di goccia, è 10 minuti a 1.5% di Tween80.

Per rendere queste conclusioni più chiare visivamente, sono state sovrapposte le curve di frequenza della densità di volume generate dall'analisi granulometrica.

Dalle figure 5.2, 5.3 e 5.4 è possibile vedere che, mantenendo costante la concentrazione di tensioattivo e aumentando progressivamente il tempo, l'andamento delle curve tende a sovrapporsi, fino a coincidere quasi totalmente nel caso della concentrazione 1.5%.

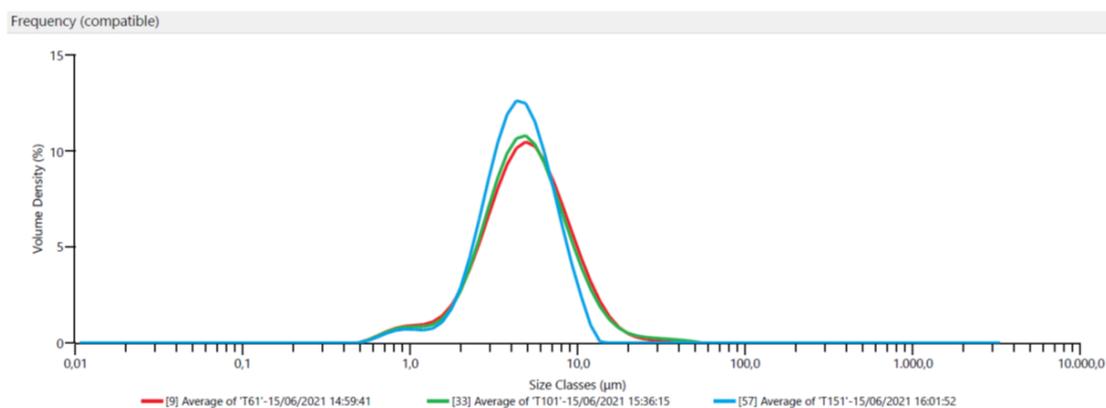


Figura 5.2: Concentrazione di tensioattivo 0.5% al variare del tempo. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.

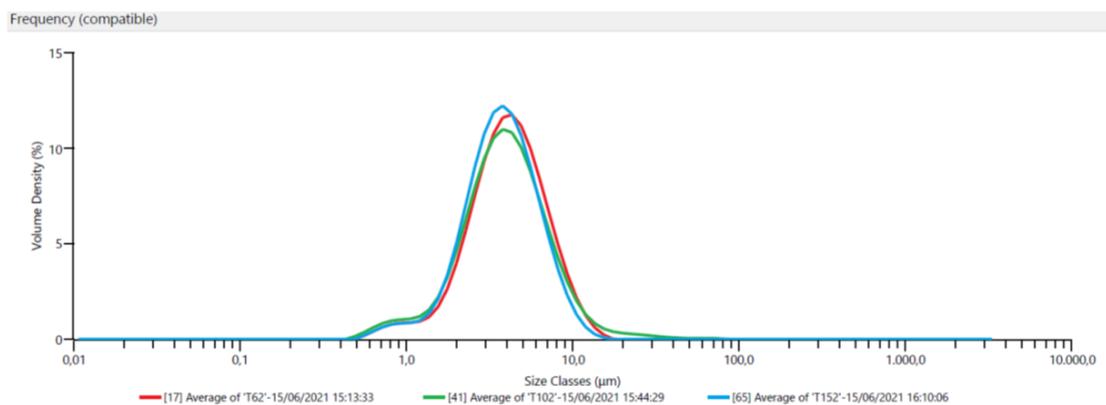


Figura 5.3: Concentrazione di tensioattivo 1% al variare del tempo. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.

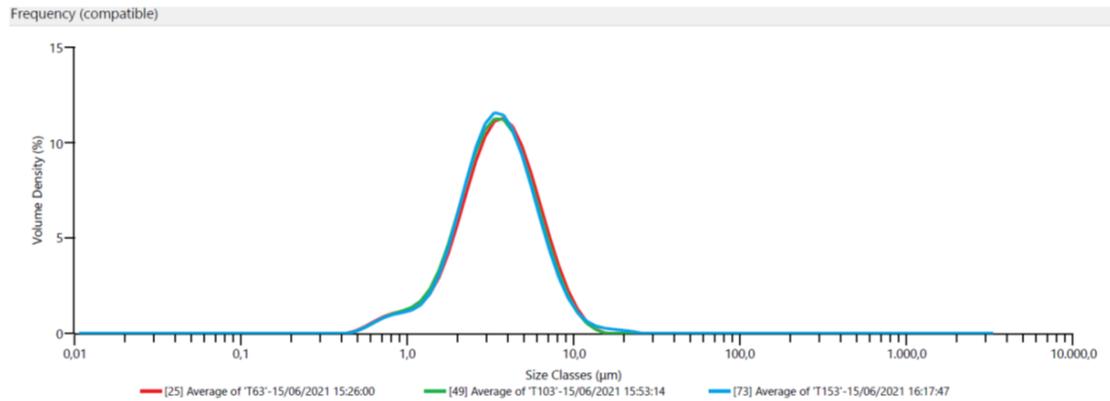


Figura 5.4: *Concentrazione di tensioattivo 1.5% al variare del tempo. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.*

Dalle figure 5.5, 5.6 e 5.7 è possibile vedere che, aumentando la concentrazione di tensioattivo e mantenendo lo stesso tempo di emulsione, c'è una leggera diminuzione nel diametro delle gocce della fase dispersa. La curva rossa, coincidente con la concentrazione 0.5%, è infatti sempre maggiore delle altre. La curva blu, corrispondente alla concentrazione 1.5% risulta essere la migliore in termini di dimensioni delle gocce.

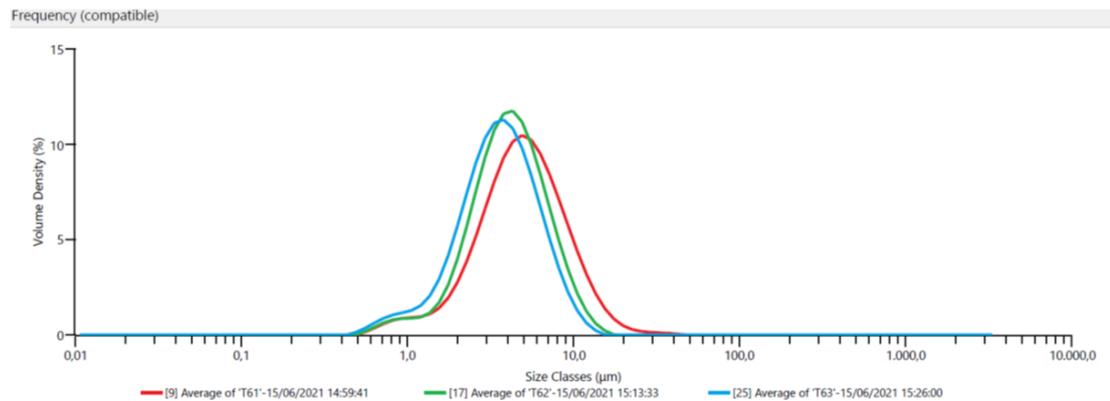


Figura 5.5: *Tempo di emulsione 6 minuti, al variare della concentrazione. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

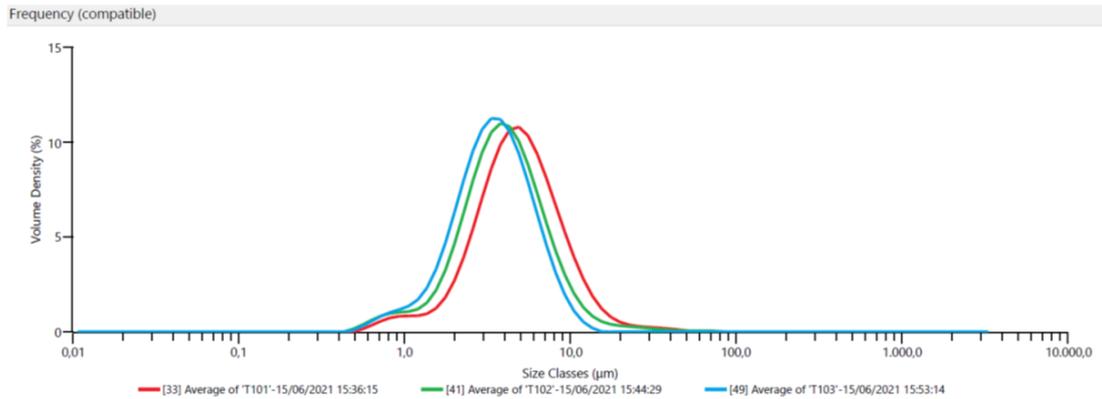


Figura 5.6: *Tempo di emulsione 10 minuti, al variare della concentrazione. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

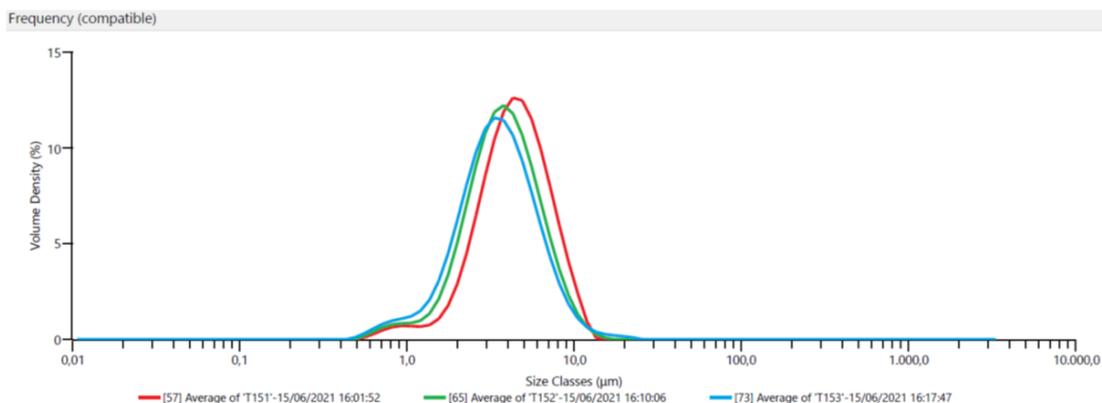


Figura 5.7: *Tempo di emulsione 15 minuti, al variare della concentrazione. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

Stabilità a 14 giorni

Nello studio della stabilità dopo 14 giorni vi è il medesimo andamento al variare del tempo, e una diminuzione del diametro medio della goccia all'aumentare della concentrazione. Dalle figure 5.8, 5.9 e 5.10 è possibile vedere che, a costante concentrazione di tensioattivo e aumento progressivo del tempo di emulsione, l'andamento delle curve è pressappoco il medesimo. Rispetto alle curve nelle figure 5.2, 5.3 e 5.4 le curve coincidono maggiormente.

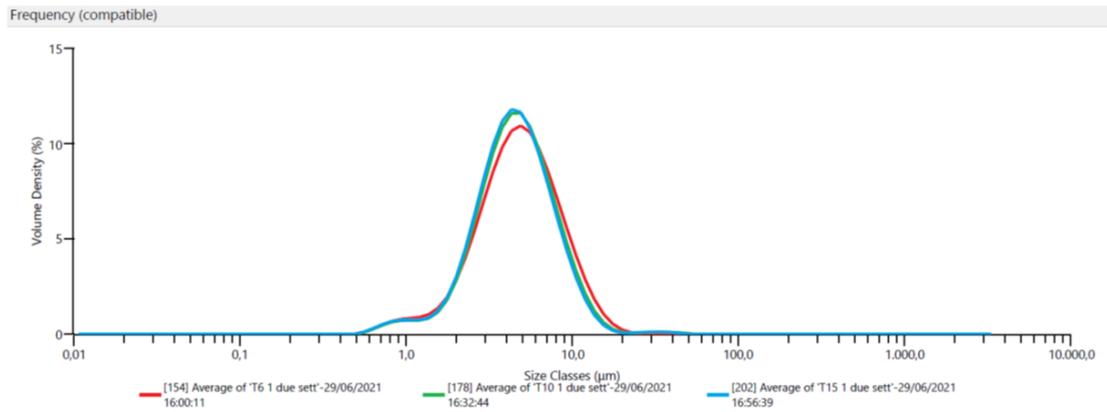


Figura 5.8: Concentrazione di tensioattivo 0.5% al variare del tempo dopo 14 giorni. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.

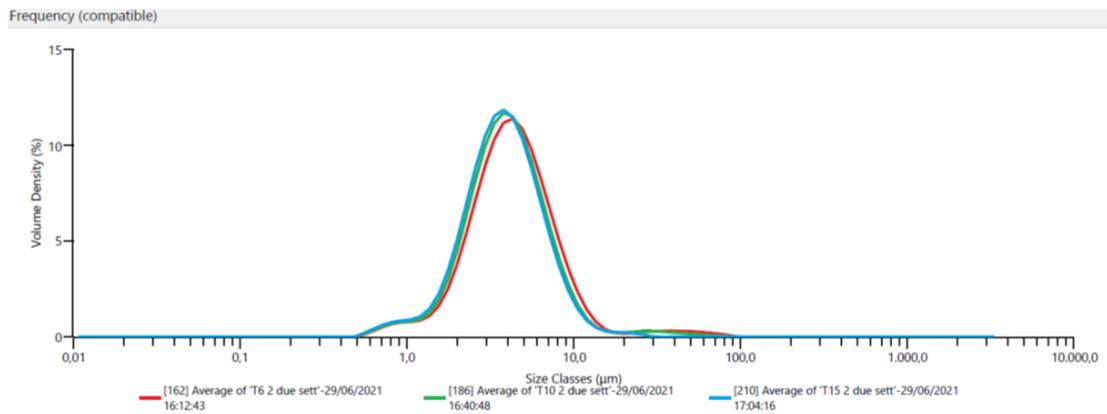


Figura 5.9: Concentrazione di tensioattivo 1% al variare del tempo dopo 14 giorni. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.

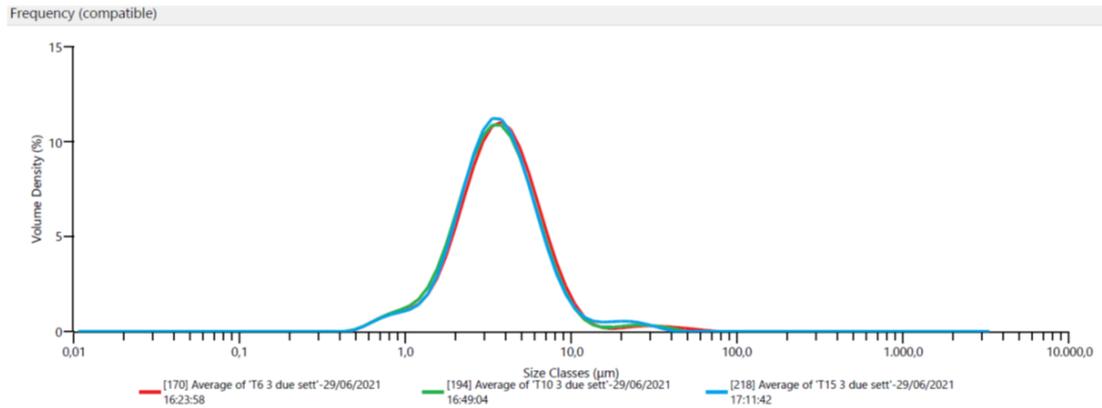


Figura 5.10: *Concentrazione di tensioattivo 1.5% al variare del tempo dopo 14 giorni. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.*

Dalle figure 5.11, 5.12 e 5.13 è possibile vedere che, aumentata la concentrazione di tensioattivo e tenuto costante il tempo di emulsione, c'è una leggera diminuzione nel diametro delle gocce della fase dispersa. La curva rossa, coincidente con la concentrazione 0.5%, è infatti sempre maggiore delle altre. La curva blu, corrispondente alla concentrazione 1.5% risulta essere la migliore come era stato osservato in principio.

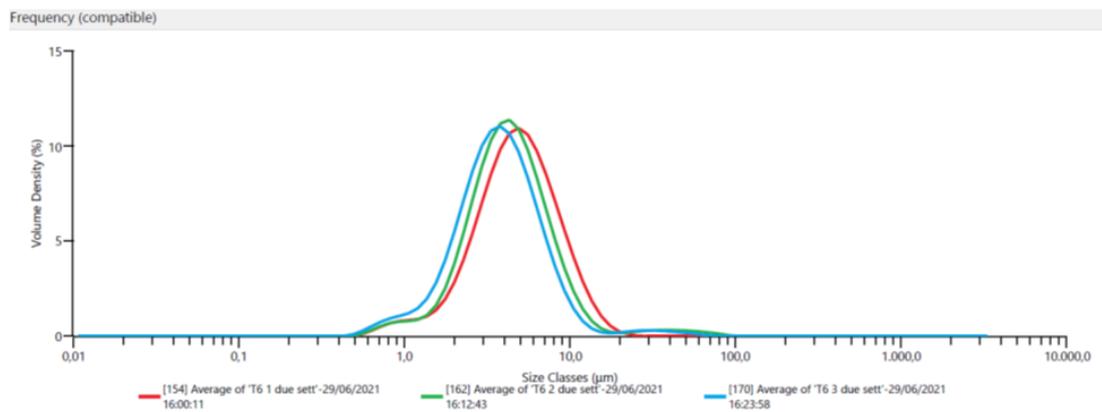


Figura 5.11: *Tempo di emulsione 6 minuti al variare della concentrazione, dopo 14 giorni. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

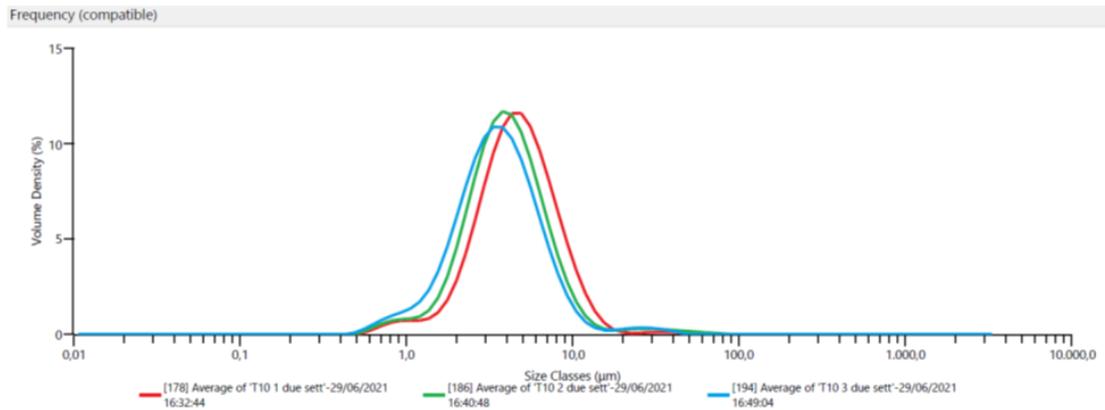


Figura 5.12: *Tempo di emulsione 10 minuti al variare della concentrazione, dopo 14 giorni. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

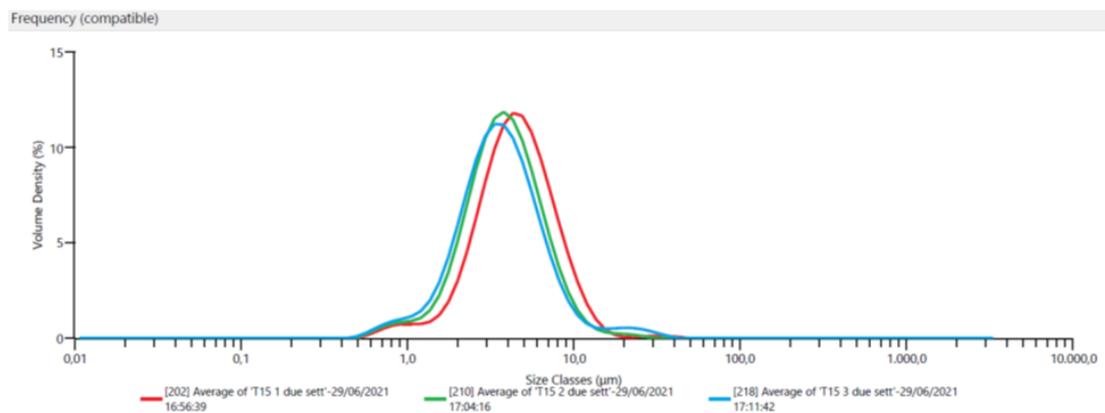


Figura 5.13: *Tempo di emulsione 15 minuti al variare della concentrazione, dopo 14 giorni. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

Dato che le prove condotte a 14 giorni di distanza confermano i risultati iniziali, si può dedurre che il tensioattivo Tween80 sia stabile. Rendendolo quindi un buon candidato per la produzione di emulsioni.

Microscopio ottico

Dalle immagini prodotte con il microscopio ottico è possibile dare conferma visiva dei risultati ottenuti con l'analisi granulometrica. È inoltre osservabile che le gocce della fase dispersa non presentano coalescenza, ma quelle di dimensione

maggiormente subiscono visivamente la maturazione di Ostwald. Le gocce risultano ben definite per le concentrazioni di tensioattivo 0.5% e 1%, mentre risultano poco definite per la concentrazione 1.5%.



Figura 5.14: T61



Figura 5.15: T62



Figura 5.16: T63

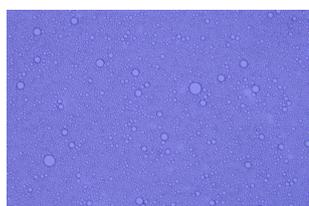


Figura 5.17: T101



Figura 5.18: T102



Figura 5.19: T103

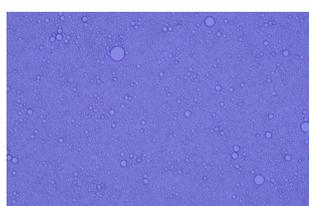


Figura 5.20: T151



Figura 5.21: T152



Figura 5.22: T153

5.2 P.V.A.

In questo set di prove è stato usato l'alcol polivinilico (P.V.A.) come tensioattivo. Sono stati svolti tre gruppi di prove, variando il tempo di emulsione. Per ogni tempo è stata usata una diversa concentrazione di tensioattivo come mostrato in tabella (Figura 5.23).

TEMPO	CODICE	% T.A.	D(3.2)	D(10)	D(50)	D(90)
6 minuti	PV 6 1	0.5	2.28	0.982	3.33	10.10
	PV 6 2	1	3.87	1.74	6.16	11.20
	PV 6 3	1.5	3.39	1.57	5.24	9.79
10 minuti	PV 10 1	0.5	2.04	0.889	2.95	8.16
	PV 10 2	1	3.38	1.57	5.22	9.81
	PV 10 3	1.5	3.24	1.56	4.77	9.03
15 minuti	PV 15 1	0.5	1.92	0.837	2.76	7.35
	PV 15 2	1	3.10	1.48	4.63	8.80
	PV 15 3	1.5	3.17	1.62	4.45	8.15

Figura 5.23: Risultati dell'analisi granulometrica al variare dei parametri di tempo e concentrazione. Il diametro è espresso in μm .

Come si evince dalla tabella (Figura 5.23) passando dalla concentrazione 0.5% alla concentrazione 1% si ha un discreto incremento dei diametri, mentre passando dalla concentrazione 1% alla concentrazione 1.5% si ha una diminuzione trascurabile. In questo caso, a differenza del Tween80, aumentare il tempo di emulsione ha prodotto differenze significative nella diminuzione dei diametri. La combinazione che risulta più efficace, producendo il minor diametro di goccia, è 15 minuti a 0.5% di P.V.A..

Per rendere queste conclusioni più chiare visivamente, sono state sovrapposte le curve di frequenza della densità di volume generate dall'analisi granulometrica. Dalle figure 5.24, 5.25 e 5.26 è possibile vedere che, mantenendo costante la concentrazione di tensioattivo e aumentando progressivamente il tempo, la distribuzione dei diametri delle gocce migliora in modo discreto, la variazione è trascurabile per 6 minuti.

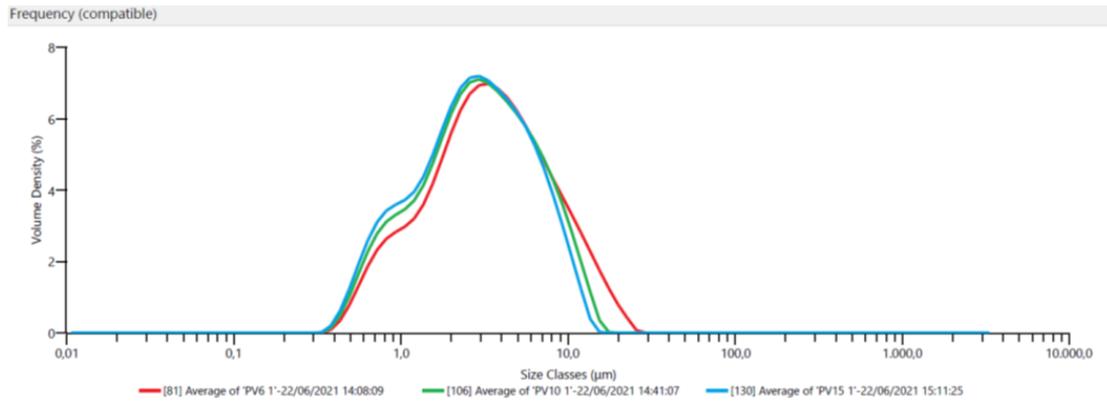


Figura 5.24: Concentrazione di tensioattivo 0.5% al variare del tempo. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.

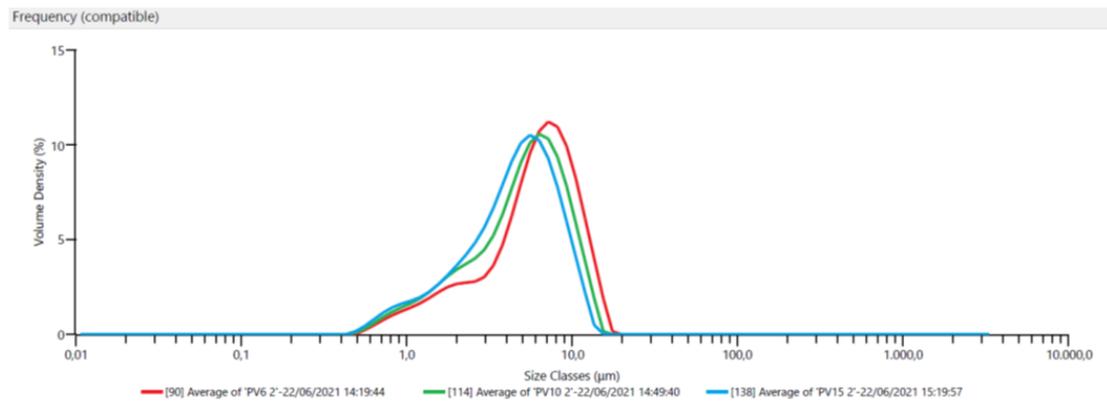


Figura 5.25: Concentrazione di tensioattivo 1% al variare del tempo. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.

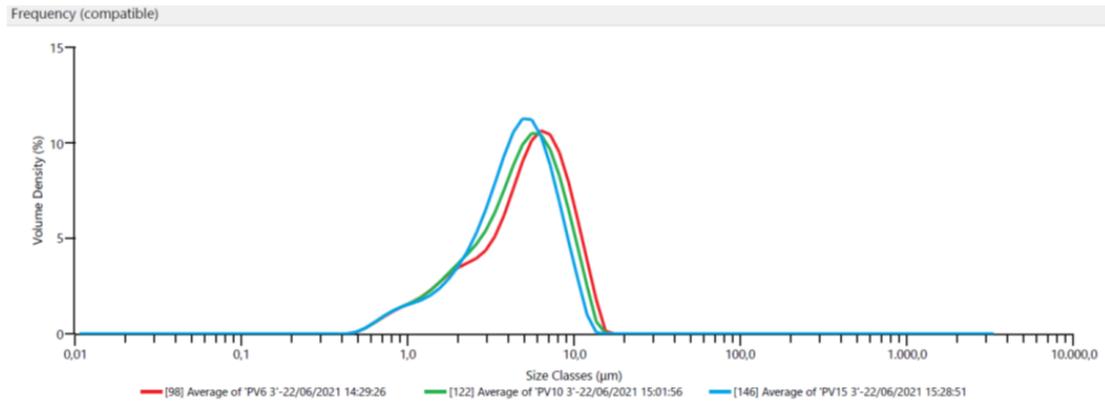


Figura 5.26: *Concentrazione di tensioattivo 1.5% al variare del tempo. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.*

Dalle figure 5.27, 5.28 e 5.29 è possibile vedere che, aumentando la concentrazione di tensioattivo e mantenendo lo stesso tempo di emulsione, c'è una notevole differenza nel diametro delle gocce della fase dispersa. La curva rossa, coincidente con la concentrazione 0.5%, ha una distribuzione dei diametri molto più ampia. Le altre due curve invece possiedono una distribuzione di goccia più lineare, rendendo l'emulsione migliore per la sua uniformità di goccia.

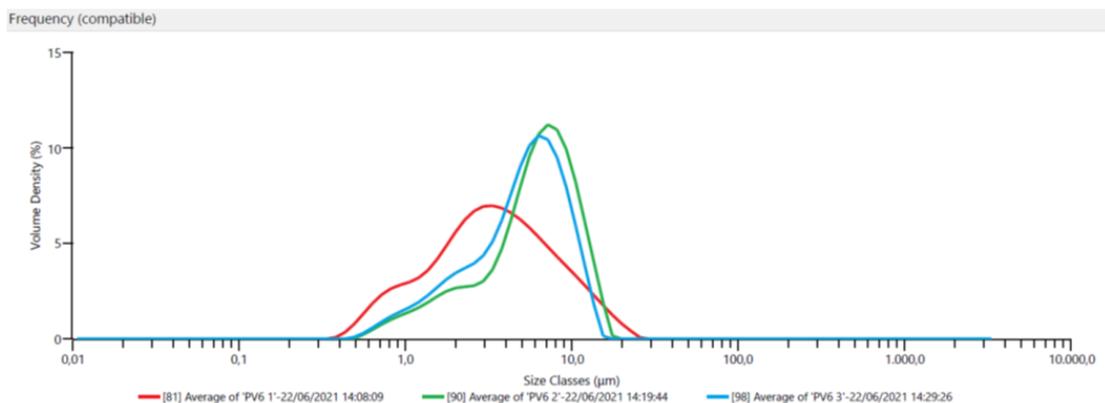


Figura 5.27: *Tempo di emulsione 6 minuti, al variare della concentrazione. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

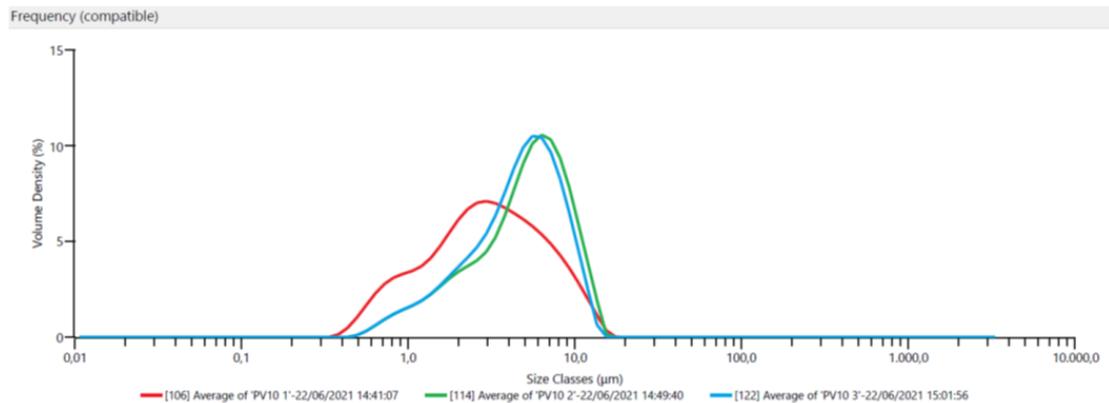


Figura 5.28: *Tempo di emulsione 10 minuti, al variare della concentrazione. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

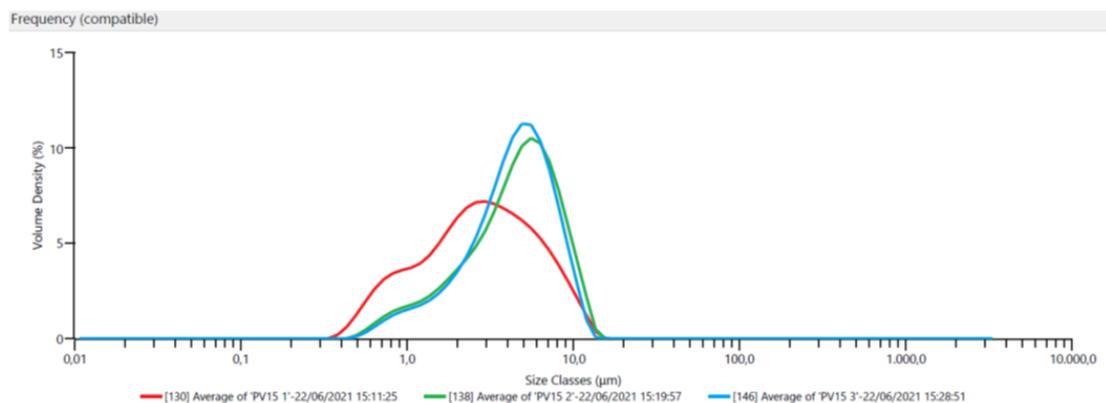


Figura 5.29: *Tempo di emulsione 15 minuti, al variare della concentrazione. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

Stabilità a 14 giorni

Nello studio della stabilità a 14 giorni di distanza c'è stata la conferma di ciò che era stato trovato in principio. Le curve infatti mostrano un discreto miglioramento al variare del tempo, e un netto miglioramento all'aumentare della concentrazione. Dalle figure 5.30, 5.31 e 5.32 è possibile vedere che, a costante concentrazione di tensioattivo e aumento progressivo del tempo, si ha un discreto miglioramento nella distribuzione di goccia della fase dispersa. Per la concentrazione 0.5% di tensioattivo la variazione è trascurabile.

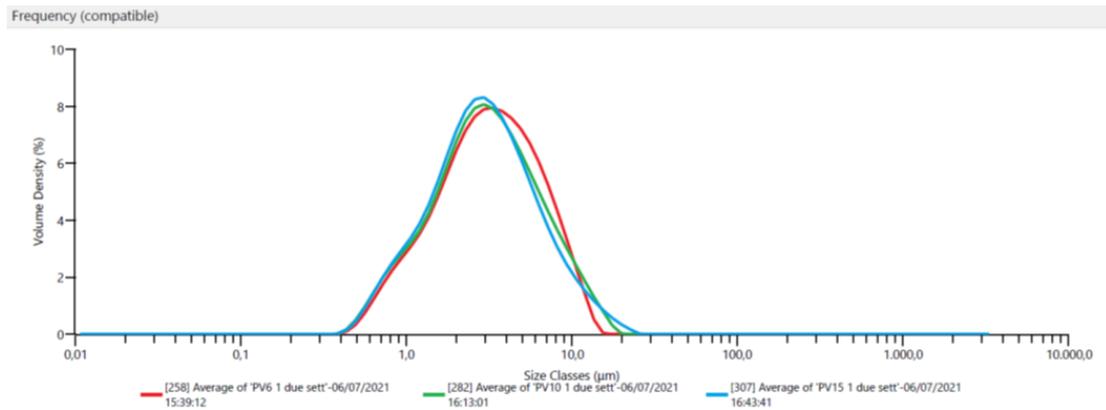


Figura 5.30: Concentrazione di tensioattivo 0.5% al variare del tempo dopo 14 giorni. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.

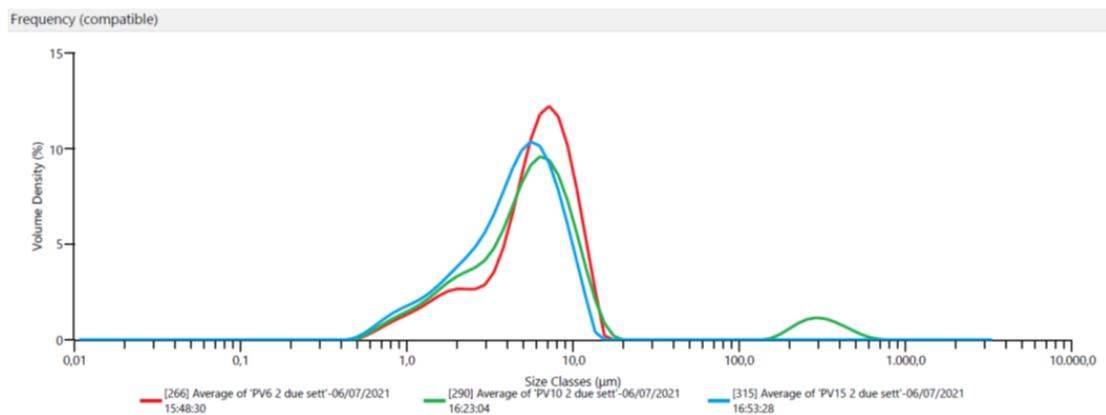


Figura 5.31: Concentrazione di tensioattivo 1% al variare del tempo dopo 14 giorni. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.

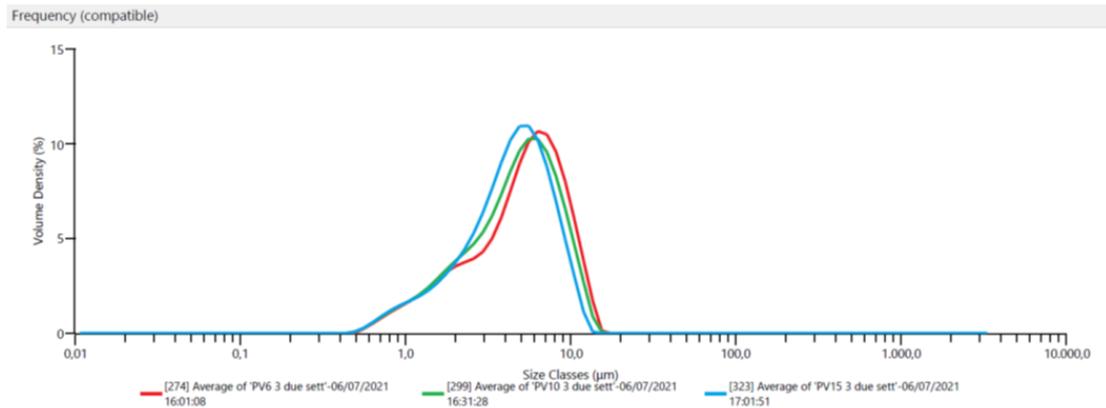


Figura 5.32: *Concentrazione di tensioattivo 1.5% al variare del tempo dopo 14 giorni. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.*

Dalle figure 5.33, 5.34 e 5.35 è possibile vedere che, aumentata la concentrazione di tensioattivo e tenuto costante il tempo di emulsione, c'è un netto miglioramento nel diametro delle gocce della fase dispersa. La curva rossa, infatti, coincidente con la concentrazione 0.5%, presenta una distribuzione molto più varia. Le altre due curve invece possiedono una distribuzione di goccia più lineare, rendendo l'emulsione migliore per la sua uniformità di goccia.

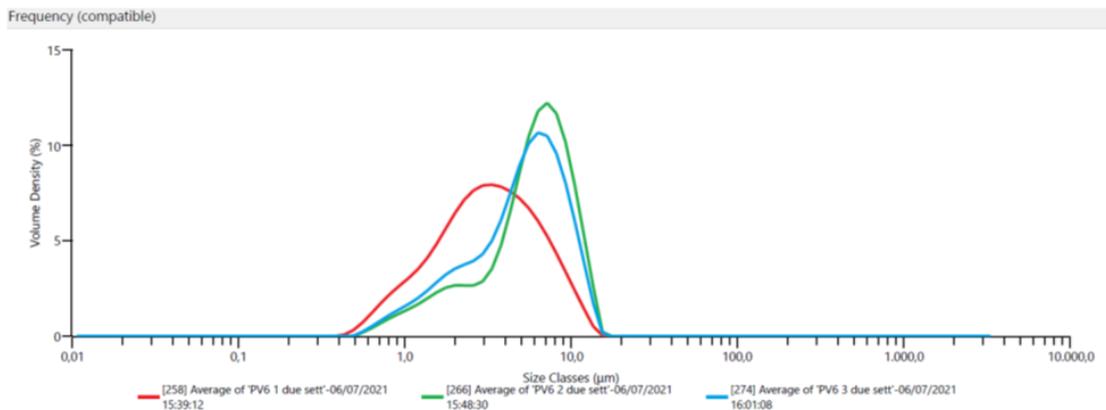


Figura 5.33: *Tempo di emulsione 6 minuti al variare della concentrazione, dopo 14 giorni. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

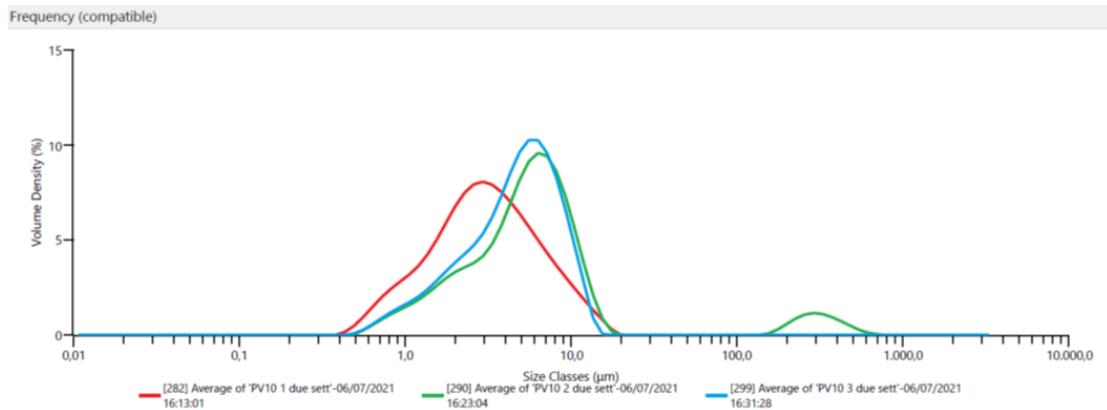


Figura 5.34: *Tempo di emulsione 10 minuti al variare della concentrazione, dopo 14 giorni. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

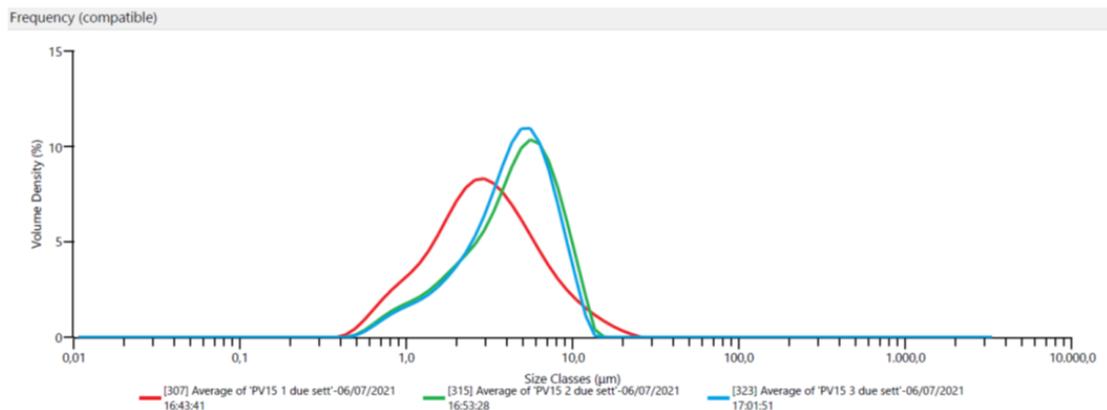


Figura 5.35: *Tempo di emulsione 15 minuti al variare della concentrazione, dopo 14 giorni. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

Dato che le prove condotte a 14 giorni di distanza confermano i risultati iniziali, si può dedurre che il tensioattivo P.V.A. sia stabile. Rendendolo quindi un buon candidato per la produzione di emulsioni O/W con rapporto 20/80. Ciononostante, data la maggiore ampiezza nella distribuzione dei diametri delle gocce, risulta meno efficace del Tween80.

Microscopio ottico

Dalle immagini prodotte con il microscopio ottico è possibile vedere che le emulsioni prodotte a 6 minuti, mostrando una maggiore disparità nella distribuzione dei diametri, presentano il fenomeno della maturazione di Ostwald. Le emulsioni prodotte con la concentrazione di 1% e 1.5% risultano più omogenee, nonostante quelle a 1% siano maggiormente diluite e quelle prodotte a 10 minuti presentino un principio di flocculazione.



Figura 5.36: PV61



Figura 5.37: PV62



Figura 5.38: PV63



Figura 5.39: PV101

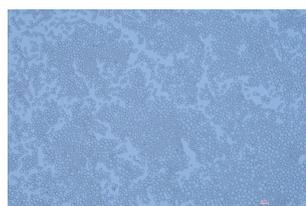


Figura 5.40: PV102



Figura 5.41: PV103



Figura 5.42: PV151



Figura 5.43: PV152



Figura 5.44: PV153

5.3 Pluronic

In questo gruppo di emulsioni è stato usato il tensioattivo Pluronic. Sono stati svolti tre gruppi di prove, variando il tempo di emulsione. Per ogni tempo è stata usata una diversa concentrazione di tensioattivo come si può vedere nella tabella (Figura 5.45).

TEMPO	CODICE	% T.A.	D(3.2)	D(10)	D(50)	D(90)
6 minuti	PL 6 1	0.5	1.93	0.962	2.52	5.12
	PL 6 2	1	1.56	0.772	2.06	4.14
	PL 6 3	1.5	3.41	2.16	3.68	6.38
10 minuti	PL 10 1	0.5	2.84	1.46	3.84	7.89
	PL 10 2	1	1.40	0.738	1.69	3.70
	PL 10 3	1.5	2.95	1.89	3.17	5.52
15 minuti	PL 15 1	0.5	3.22	1.77	4.26	8.35
	PL 15 2	1	1.63	0.845	2.01	4.38
	PL 15 3	1.5	2.21	1.35	2.64	4.80

Figura 5.45: Risultati dell'analisi granulometrica al variare dei parametri di tempo e concentrazione. Il diametro è espresso in μm .

Come si evince dalla tabella (Figura 5.45) passando dalla concentrazione 0.5% alla concentrazione 1% si ha una diminuzione dei diametri, mentre passando alla concentrazione 1.5% si ha un incremento. La diminuzione iniziale è trascurabile per i 6 minuti e significativa in modo crescente per 10 e 15 minuti. Invece l'aumento successivo risulta significativo a 6 minuti e trascurabile in modo crescente per 10 e 15 minuti. In questo caso, diversamente dai precedenti, aumentare il tempo di emulsione è stato controproducente per la diminuzione dei diametri. La combinazione che risulta più efficace, producendo il minor diametro di goccia, è 10 minuti a 1% di Pluronic.

Per rendere queste conclusioni più chiare visivamente, sono state sovrapposte le curve di frequenza della densità di volume generate dall'analisi granulometrica. Dalle figure 5.46, 5.47 e 5.48 è possibile vedere che, mantenendo costante la concentrazione di tensioattivo e aumentando progressivamente il tempo, l'andamento delle curve è simile. Per quanto riguarda la concentrazione 0.5% di tensioattivo, all'aumentare del tempo, la distribuzione dei diametri aumenta visibilmente ma le gocce sono più omogenee.

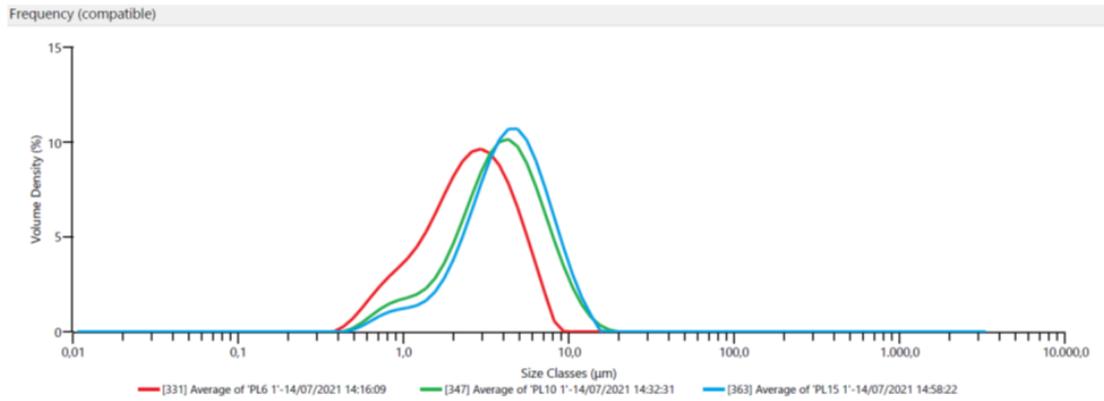


Figura 5.46: Concentrazione di tensioattivo 0.5% al variare del tempo. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.

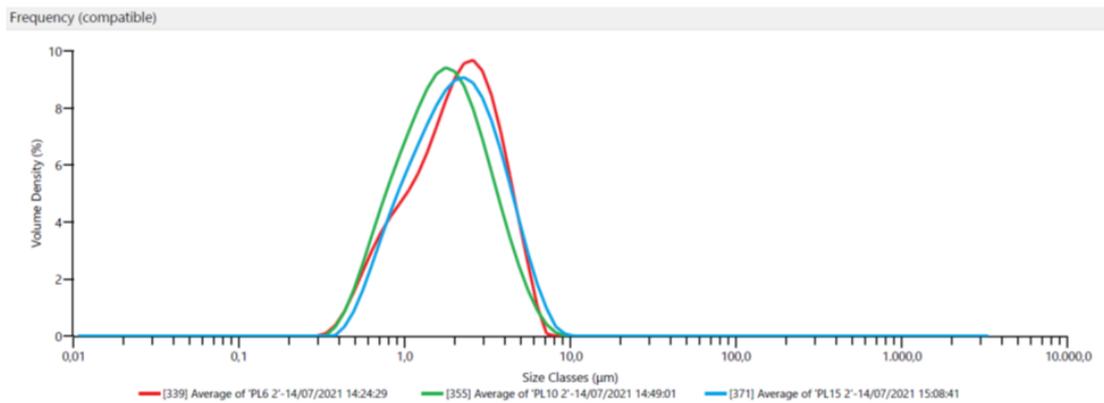


Figura 5.47: Concentrazione di tensioattivo 1% al variare del tempo. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.

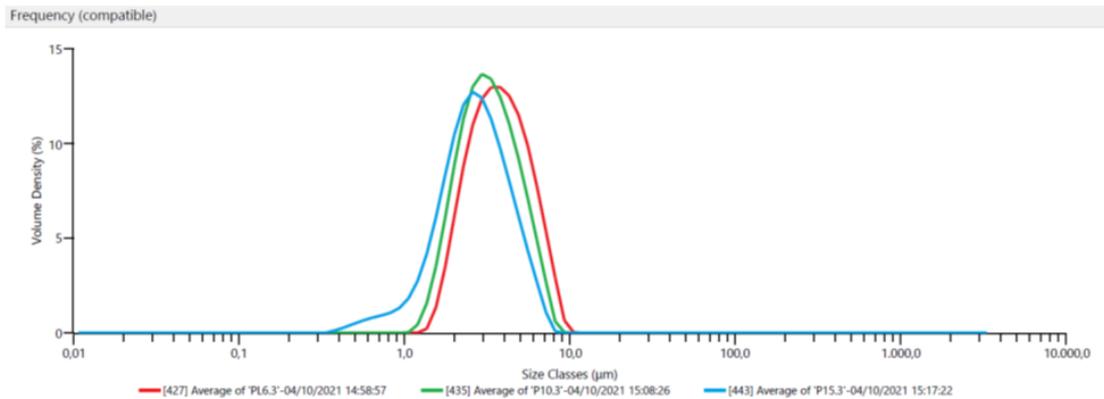


Figura 5.48: *Concentrazione di tensioattivo 1.5% al variare del tempo. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.*

Dalle figure 5.49, 5.50 e 5.51 è possibile vedere che, aumentando la concentrazione di tensioattivo e mantenendo lo stesso tempo di emulsione, c'è una notevole differenza nel diametro delle gocce della fase dispersa. Le curve rosse e verdi, relative alla concentrazione 0.5% e 1% rispettivamente, risultano più ampie e quindi la distribuzione della dimensione delle gocce è meno omogenea. Le curve blu invece sono nettamente più strette, indicando emulsioni più omogenee.

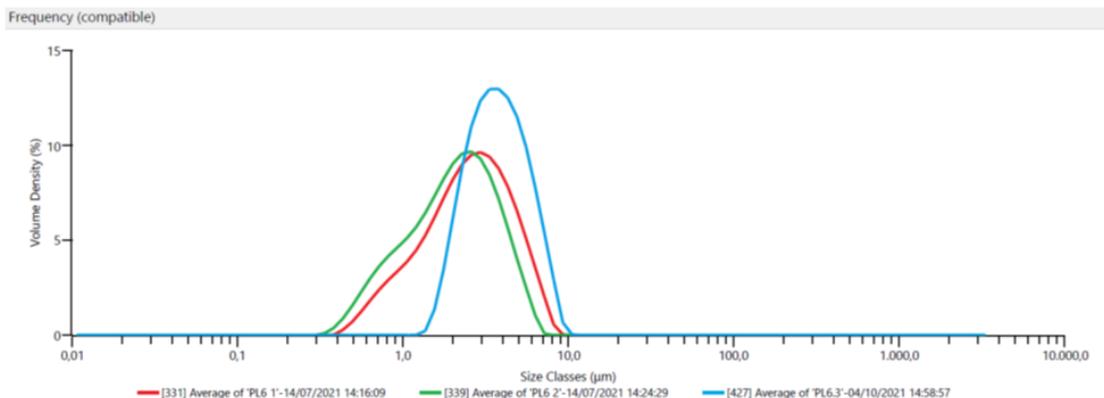


Figura 5.49: *Tempo di emulsione 6 minuti, al variare della concentrazione. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

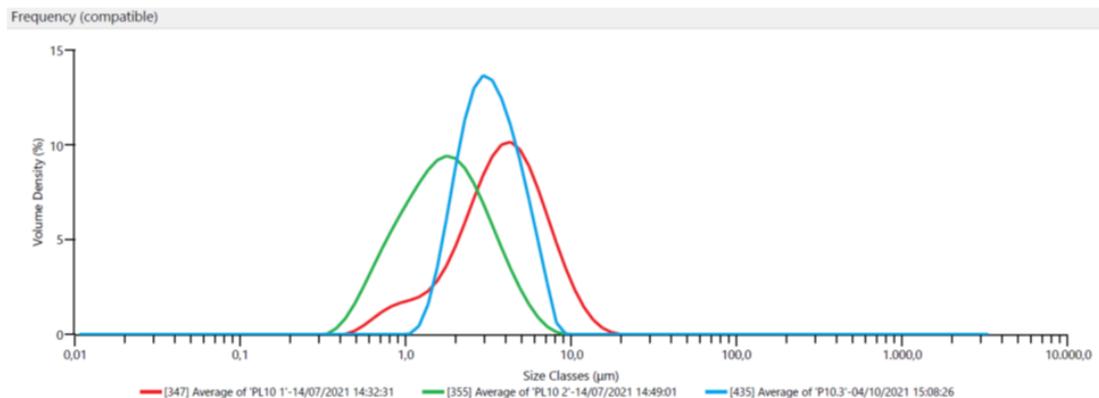


Figura 5.50: *Tempo di emulsione 10 minuti, al variare della concentrazione. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

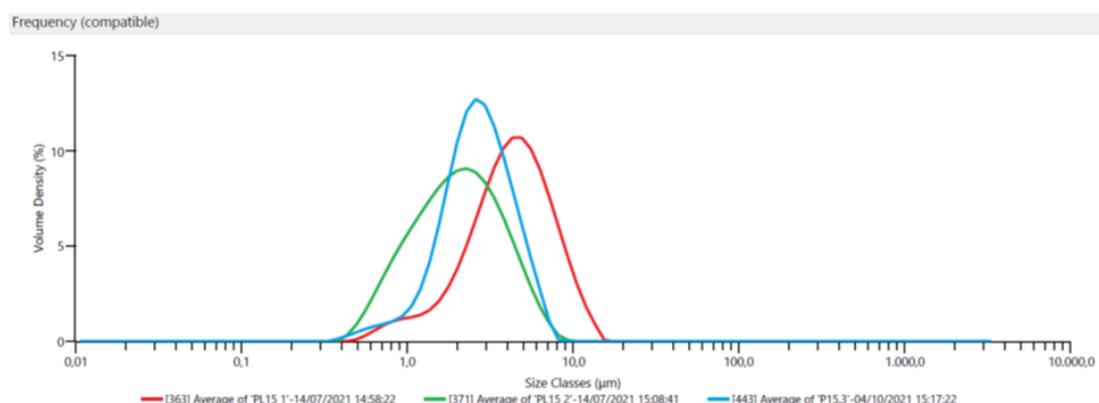


Figura 5.51: *Tempo di emulsione 15 minuti, al variare della concentrazione. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

Stabilità a 14 giorni

Nello studio della stabilità a 14 giorni di distanza c'è stata la conferma di ciò che era stato trovato in principio. Le curve infatti mostrano un simile andamento al variare del tempo a differenza della figura 5.54. È infatti possibile vedere che la curva blu, relativa a 15 minuti, ha perso la sua omogeneità nella distribuzione delle gocce.

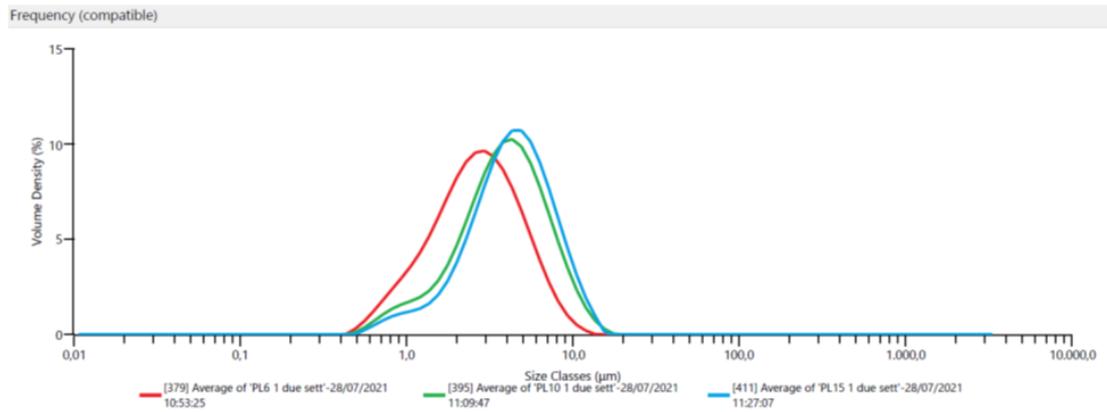


Figura 5.52: Concentrazione di tensioattivo 0.5% al variare del tempo dopo 14 giorni. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.

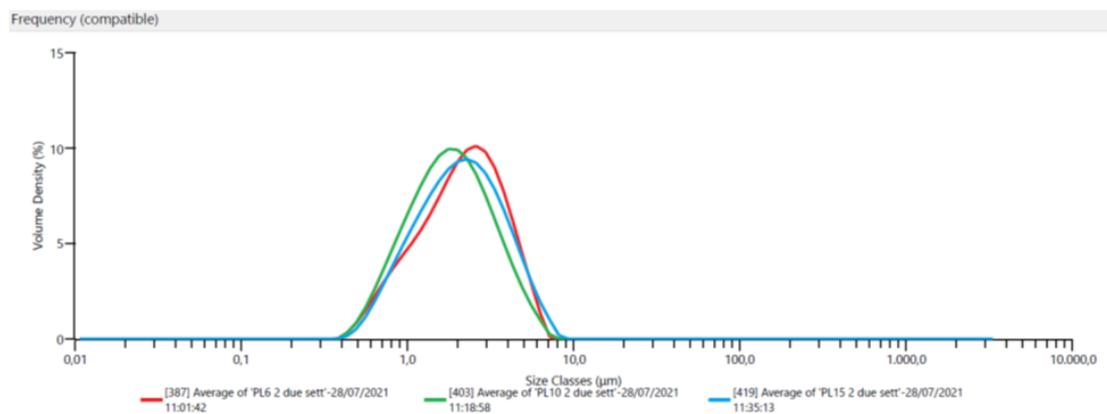


Figura 5.53: Concentrazione di tensioattivo 1% al variare del tempo dopo 14 giorni. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.

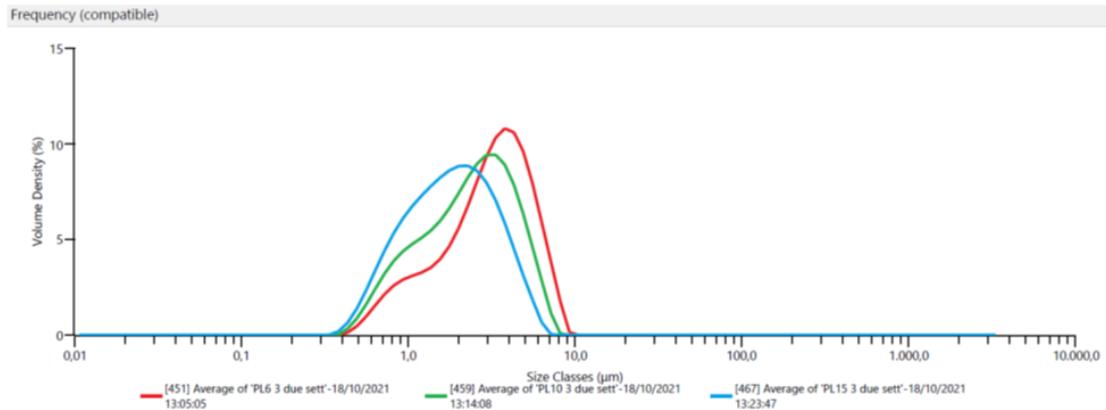


Figura 5.54: *Concentrazione di tensioattivo 1.5% al variare del tempo dopo 14 giorni. Curva rossa 6 minuti, curva verde 10 minuti, curva blu 15 minuti.*

Anche dalle figure 5.55, 5.56 e 5.57 è possibile vedere che, aumentata la concentrazione di tensioattivo e tenuto costante il tempo di emulsione, non è stata mantenuta la medesima distribuzione di gocce. L'andamento delle curve è diventato più simile e la curva blu, relativa alla concentrazione 1.5%, ha aumentato la sua ampiezza dando come risultato una distribuzione di gocce meno omogenea.

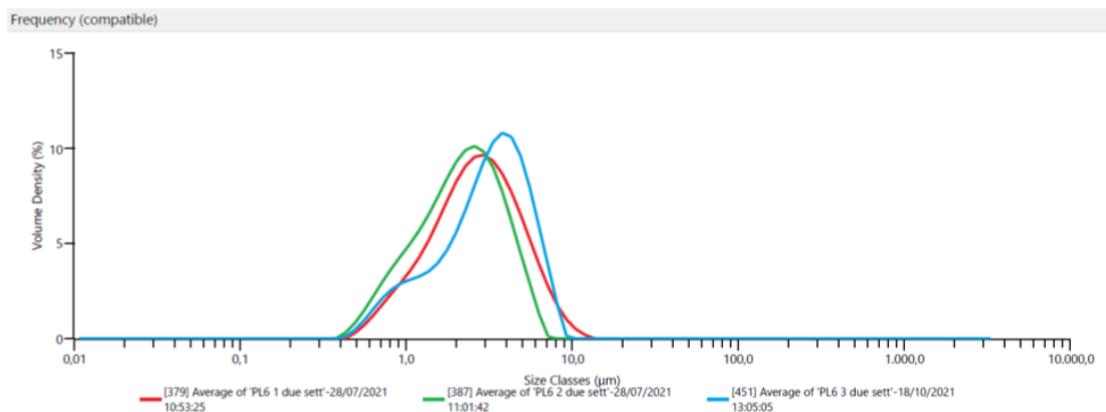


Figura 5.55: *Tempo di emulsione 6 minuti al variare della concentrazione, dopo 14 giorni. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

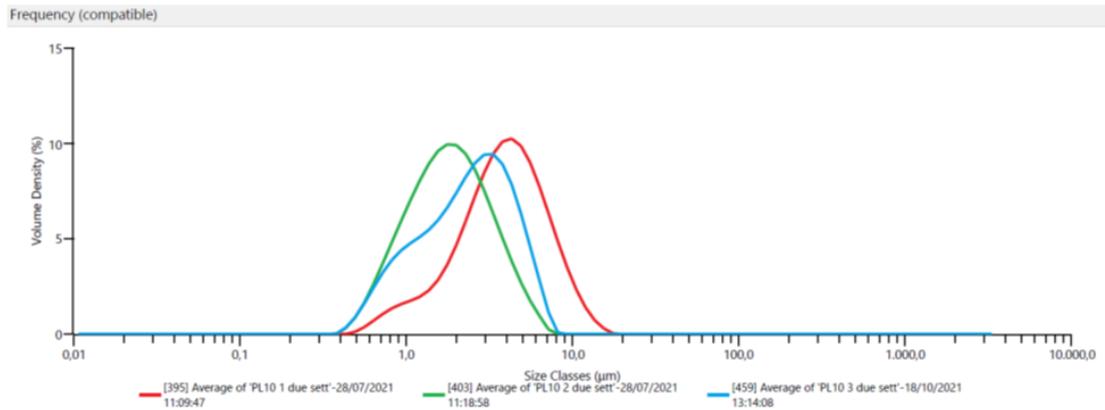


Figura 5.56: *Tempo di emulsione 10 minuti al variare della concentrazione, dopo 14 giorni. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

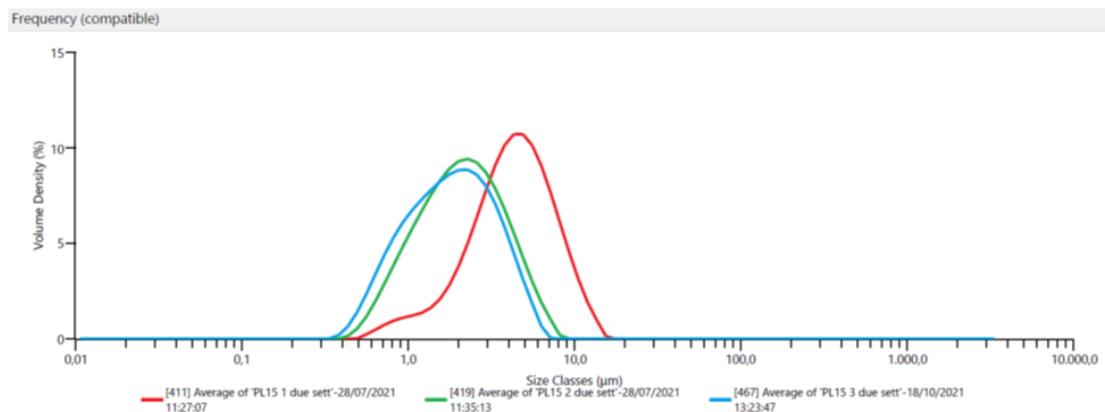


Figura 5.57: *Tempo di emulsione 15 minuti al variare della concentrazione, dopo 14 giorni. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

Dato che le prove condotte a 14 giorni di distanza non confermano i risultati iniziali e mostrano emulsioni meno omogenee, si può dedurre che il tensioattivo Pluronic non sia sufficientemente stabile. Rendendolo quindi poco idoneo alla produzione di emulsioni O/W con rapporto 20/80.

Microscopio ottico

Dalle immagini prodotte con il microscopio ottico è possibile dare conferma visiva dei risultati ottenuti con l'analisi granulometrica. Infatti risulta meno omogenea la distribuzione delle gocce all'aumentare del tempo. È inoltre osservabile che le gocce della fase dispersa non presentano coalescenza né maturazione di Ostwald.



Figura 5.58: PL61



Figura 5.59: PL62



Figura 5.60: PL63



Figura 5.61: PL101



Figura 5.62: PL102



Figura 5.63: PL103



Figura 5.64: PL151



Figura 5.65: PL152



Figura 5.66: PL153

5.4 P.V.P.

In questo gruppo di emulsioni è stato usato il Polivinilpirrolidone (P.V.P.) come tensioattivo. Sono stati svolti tre gruppi di prove, variando il tempo di emulsione. Per ogni tempo è stata usata una diversa concentrazione di tensioattivo. In questo specifico caso però non è stato possibile fare l'analisi granulometrica di tutti i campioni a causa dell'eccessivo sporco della macchina ad ogni analisi. Il P.V.P. infatti si è rivelato essere totalmente inefficace come tensioattivo,

mantenendo la separazione delle due fasi. Questo ha fatto sporcare di olio la lente del granulometro per la presentazione del campione, quindi per non rischiare di comprometterlo si è deciso di eseguire solo le analisi ritenute più esaustive ai fine di questa ricerca, come si può vedere nella tabella (Figura 5.67).

TEMPO	CODICE	% T.A.	D(3.2)	D(10)	D(50)	D(90)
6 minuti	PP 6 1	0.5	18.20	9.59	92.30	220
	PP 6 2	1	-	-	-	-
	PP 6 3	1.5	-	-	-	-
10 minuti	PP 10 1	0.5	-	-	-	-
	PP 10 2	1	-	-	-	-
	PP 10 3	1.5	-	-	-	-
15 minuti	PP 15 1	0.5	7.35	3.02	14.10	107
	PP 15 2	1	8.03	3.03	18.40	146
	PP 15 3	1.5	7.08	2.44	24.20	160

Figura 5.67: Risultati dell'analisi granulometrica al variare dei parametri di tempo e concentrazione. Il diametro è espresso in μm .

Come si può vedere dalle poche analisi fatte, i diametri sono notevolmente maggiori rispetto alle emulsioni precedenti. Non è possibile valutare come la differenza di concentrazione influisca in questo frangente, a causa dei pochi dati a disposizione. È però intuibile come sia “efficace” aumentare il tempo di emulsione, portando il tempo all'infinito sarebbe possibile ottenere dei diametri accettabili. Non è necessario definire la combinazione più efficace, come fatto per i tensioattivi precedenti.

Per rendere queste conclusioni più chiare visivamente, sono state sovrapposte le curve di frequenza della densità di volume generate dall'analisi granulometrica. Dalla figura 5.68 si vede chiaramente che aumentando il tempo di emulsione, a concentrazione costante, è possibile ottenere una distribuzione delle dimensioni di goccia migliore. Cionostante il risultato non è considerato conclusivo.

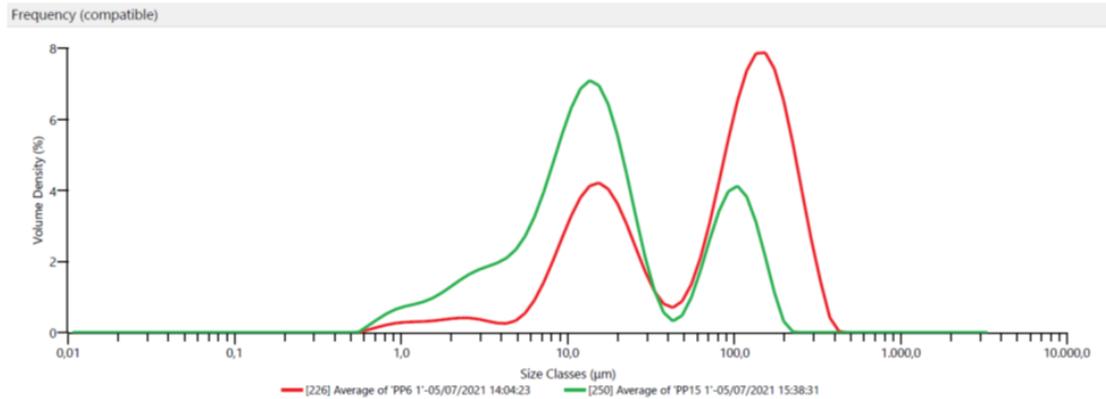


Figura 5.68: *Concentrazione di tensioattivo 0.5% al variare del tempo. Curva rossa 6 minuti, curva verde 15 minuti.*

Dalla figura 5.69 è possibile vedere una distribuzione bi-modale delle curve. Il risultato non è considerato conclusivo.

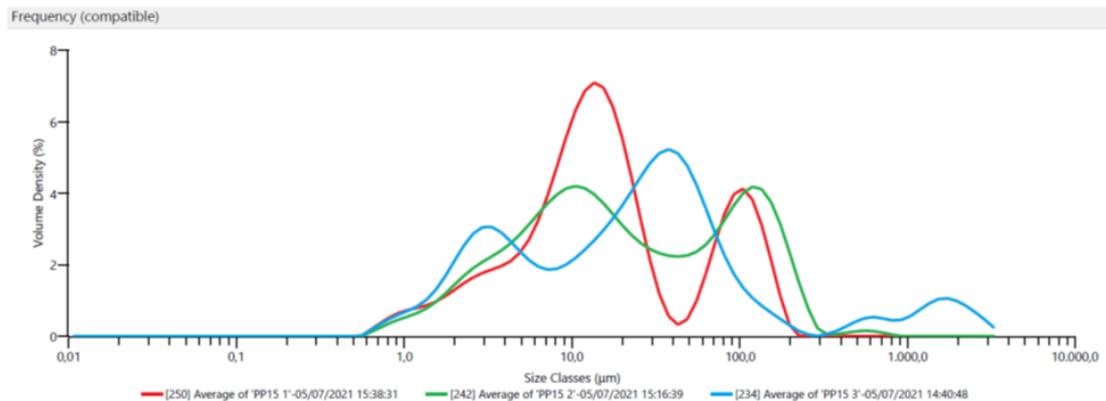


Figura 5.69: *Tempo di emulsione 15 minuti, al variare della concentrazione. Curva rossa 0.5%, curva verde 1%, curva blu 1.5%.*

Stabilità a 14 giorni

Data l'inefficienza del tensioattivo fin dalle prime analisi, è stato considerato inconcludente e futile condurre uno studio sulla stabilità dopo 14 giorni.

Microscopio ottico

Al microscopio ottico è stata analizzata solo l'emulsione corrispondente alla massima concentrazione e al massimo tempo di permanenza. Nella foto in figura 5.70 è possibile distinguere chiaramente le due fasi immiscibili di olio e acqua, risultato dell'inefficienza del tensioattivo. Nella foto in figura 5.71 invece è possibile vedere che l'emulsione presenta un minor contenuto di gocce rispetto a quelle analizzate in precedenza, risultando più diluita, a causa della presenza della separazione delle due fasi.

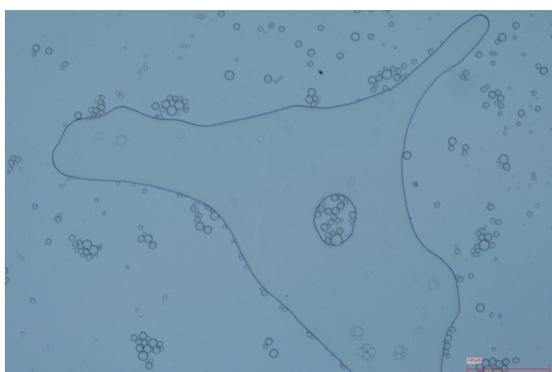


Figura 5.70: *PVP1*.



Figura 5.71: *PVP2*.

5.5 Confronto fra i tensioattivi

Sono state analizzate le emulsioni valutando quale fosse la miglior combinazione di parametri per ciascun tensioattivo per ottenere una minor dimensione di goccia.

T.A.	TEMPO	% T.A.	D(3.2)	D(10)	D(50)	D(90)
Tween80	10 min	1.5	2.78	1.61	3.42	6.64
P.V.A.	15 min	0.5	1.92	0.837	2.76	7.35
Pluronic	10 min	1	1.40	0.738	1.69	3.70

Figura 5.72: *Emulsioni migliori sulla base dei dati precedenti. Il diametro è espresso in μm .*

Dalla tabella (Figura 5.72) risulta che il miglior tensioattivo per le emulsioni O/W sia il Pluronic a concentrazione 1%, con un tempo di emulsione di 10 minuti.

Per rendere queste conclusioni più chiare visivamente, sono state sovrapposte le curve di frequenza della densità di volume generate dall'analisi granulometrica. Dalla figura 5.73 è possibile vedere che il P.V.A. (curva verde) sia il tensioattivo meno efficace per questo tipo emulsioni, ha infatti una distribuzione delle dimensioni delle gocce della fase dispersa molto ampia. Il Tween80 (curva rossa) risulta avere una distribuzione più omogenea, con una dimensione media di diametro di goccia maggiore. Invece il Pluronic (curva blu) ha una dimensione media di diametro di goccia della fase dispersa minore, nonostante abbia una distribuzione meno omogenea.

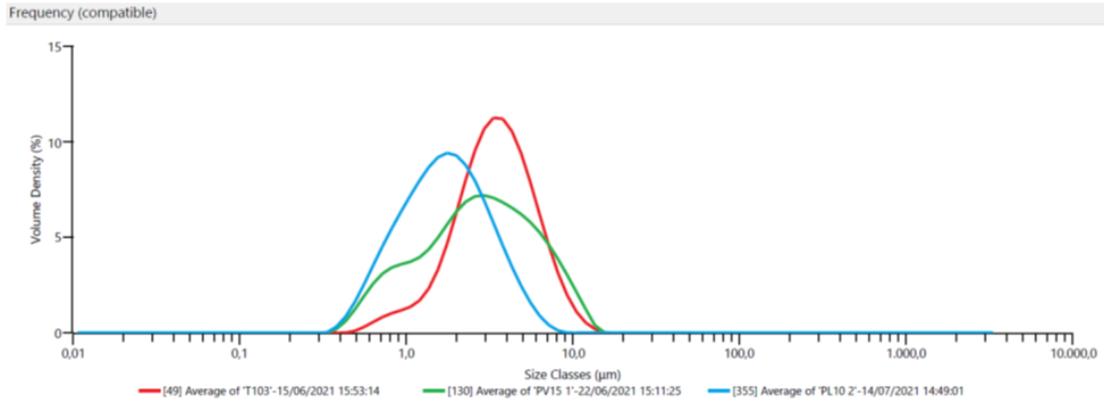


Figura 5.73: Curve di frequenza della distribuzione dei diametri delle emulsioni di figura 5.72. Curva rossa Tween80, curva verde PVA, curva blu Pluronic.

Stabilità a 14 giorni

Nel confronto della stabilità a 14 giorni di distanza c'è la conferma di ciò che è stato detto in precedenza. Le curve di figura 5.74 infatti mostrano un andamento simile alle curve di figura 5.73.

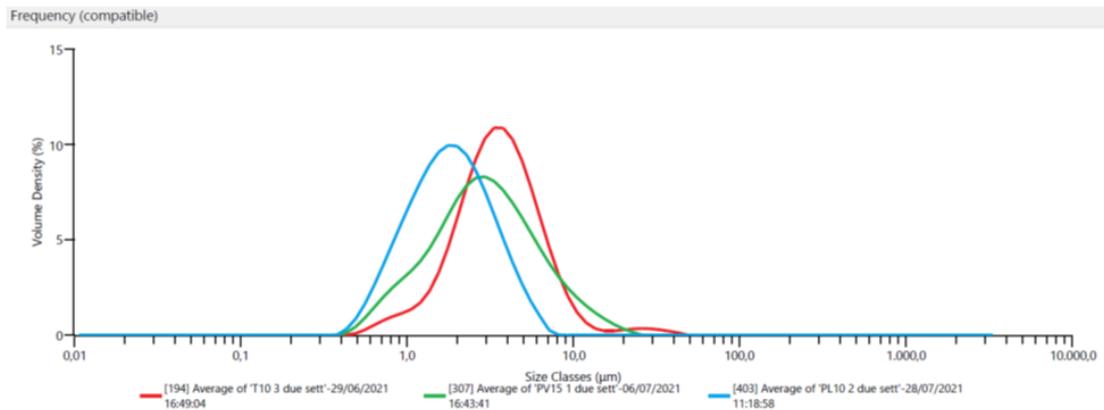


Figura 5.74: Curve di frequenza della distribuzione dei diametri delle emulsioni di figura 5.72 dopo 14 giorni. Curva rossa Tween80, curva verde PVA, curva blu Pluronic.

Si ritiene quindi che per le emulsioni O/W con rapporto massico 20/80, il Tween80 fornisca una migliore distribuzione del diametro delle gocce della fase dispersa, mentre il Pluronic garantisca gocce più piccole. Entrambi i tensioattivi sono considerati stabili.

Conclusioni

In questo elaborato si è iniziato definendo il concetto di emulsione esplorando i vari campi in cui le emulsioni vengono utilizzate. È stato illustrato come l'uso delle emulsioni si presti in particolare nell'industria farmaceutica, alimentare e cosmetica. Le emulsioni sono state classificate in base alla dimensione delle gocce della fase dispersa e in base alla distribuzione delle fasi dispersa e disperdente. Successivamente è stato descritto il ruolo di un tensioattivo nelle emulsioni, quali sono i fenomeni indesiderati che ne richiedono l'utilizzo e quali tipologie esistano. È stata inoltre fatta una piccola dissertazione sui tensioattivi utilizzati in questo elaborato. Sono stati illustrati i metodi di produzione delle emulsioni facendo una distinzione fra i metodi ad alta energia e quelli a bassa energia, entrando nel dettaglio dell'emulsionatore rotore statore. In laboratorio sono state prodotte delle emulsioni O/W, in rapporto 20/80, con diversi tensioattivi, diverse concentrazioni di essi e un diverso tempo di emulsione. È stata fatta un'analisi granulometrica delle emulsioni prodotte, allo scopo di studiare la distribuzione media dei diametri delle gocce della fase dispersa. I campioni sono inoltre stati analizzati al microscopio ottico per poter verificare visivamente i risultati ottenuti con il granulometro. Dopo 14 giorni è stata fatta un'analisi della stabilità delle emulsioni prodotte mediante una nuova analisi granulometrica. Il fine ultimo di questo progetto era stabilire quale tensioattivo, e in quale concentrazione, fosse migliore per la produzione di questa specifica tipologia di emulsioni. Le analisi hanno portato alla conclusione che il Polivinilpirrolidone (P.V.P.) non sia un buon tensioattivo in questa particolare classe di emulsioni a causa della quasi totale separazione delle due fasi nelle emulsioni prodotte con esso. L'Alcol Polivinilico (P.V.A.), il Tween80 e il Pluronic risultano stabili nel tempo e sono quindi dei buoni candidati all'uso in ambito industriale. Il Pluronic dalle analisi effettuate è il tensioattivo che porta ad avere i diametri delle gocce della fase dispersa sensibilmente più piccoli rispetto agli altri. Ciononostante il Pluronic e l'Alcol Polivinilico mostrano

una maggiore distribuzione dei diametri delle gocce della fase dispersa rispetto al Tween80, il quale mostra la distribuzione più omogenea. Si è dunque concluso che il Tween80 e il Pluronic siano i miglior tensioattivi per la produzione di emulsioni O/W con rapporto 20/80. Starà poi al produttore discernere quale sia il migliore a seconda del particolare utilizzo.

Bibliografia

- [1] Jamuna Bai Aswathanarayan and Ravishankar Rai Vittal. Nanoemulsions and their potential applications in food industry. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 3:95, 2019.
- [2] R.A. Wahab N.H.C. Marzuki and M. Abdul-Hamid. An overview of nanoemulsion: concepts of development and cosmeceutical applications. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 33(1):779–797, 2019.
- [3] A. Gupta, H.B. Eral, T.A. Hatton, and P.S. Doyle. Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft Matter*, 12:2826–2841, 2016.
- [4] Russell J. Wilson, Yang Li, Guangze Yang, and Chun-Xia Zhao. Nanoemulsions for drug delivery. *Particuology*, 2021.
- [5] Behera AK Kumar KPP Srivastava P. A N, Kovooru L. A critical review of synthesis procedures, applications and future potential of nanoemulsions. *Adv Colloid Interface Sci*, 2021 Jan.
- [6] H. Schubert and R. Engel. Product and formulation engineering of emulsions. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(9):1137 – 1143, 2004. In Honour of Professor Alvin W. Nienow.
- [7] Lucia Pavoni, Diego Romano Perinelli, Armando Ciacciarelli, Luana Quasinti, Massimo Bramucci, Antonino Miano, Luca Casettari, Marco Cespi, Giulia Bonacucina, and Giovanni Filippo Palmieri. Properties and stability of nanoemulsions: How relevant is the type of surfactant? *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 58:101772, 2020.
- [8] Yanmei Liao, Li Zhong, Luona Liu, Long Xie, Hailong Tang, Linlin Zhang, and Xiaofang Li. Comparison of surfactants at solubilizing, forming and stabi-

- lizing nanoemulsion of hesperidin. *Journal of Food Engineering*, 281:110000, 2020.
- [9] Masooma Nazar, Mansoor Ul Hassan Shah, Wan Zaireen Nisa Yahya, Masahiro Goto, and Muhammad Moniruzzaman. Surface active ionic liquid and tween-80 blend as an effective dispersant for crude oil spill remediation. *Environmental Technology Innovation*, 24:101868, 2021.
- [10] PVA: <https://www.kuraray-poval.com/applications/>.
- [11] Lakshminarayana Polavarapu Sara E. Skrabalak. Kallum M. Koczkur, Stefanos Mourdikoudis. Polyvinylpyrrolidone (pvp) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions, Royal Society of Chemistry*, 44 (41):17883–17905, 2015.
- [12] Elena V Batrakova and Alexander V Kabanov. Pluronic block copolymers: evolution of drug delivery concept from inert nanocarriers to biological response modifiers. *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society*, 130,2:98–106, 2008.
- [13] Silverson:<https://www.silverson.com/us/products/laboratory-mixers/>.
- [14] Yuh-Fun Maa and Chung Hsu. Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization. *Journal of Controlled Release*, 38(2):219–228, 1996.
- [15] Alfatest:<https://www.alfatest.it/tecniche/granulometria-laser-laboratorio>.