

Estabilidad de las emulsiones de Pickering utilizadas en la elaboración de productos agroquímicos

Ibon Aranberri

Resumen: El presente artículo trata sobre emulsiones estabilizadas mediante nanopartículas de sílice cuya naturaleza superficial se puede modificar. Nanopartículas con grupos silanol en la superficie principalmente estabilizan emulsiones de aceite en agua y aquellas nanopartículas modificadas con grupos hidrófobos estabilizan emulsiones de agua en aceite. Se ha observado por lo tanto que la naturaleza de la emulsión, agua en aceite o viceversa depende del tipo de partícula y además de la proporción fase acuosa-fase orgánica. El tipo de emulsión se ha determinado mediante medidas de conductividad y el método de la gota o dispersabilidad.

Palabras clave: Nanopartículas, emulsiones de Pickering, mojabilidad, coloides.

Abstract: The present paper concerns emulsions stabilised by silica nanoparticles with modified surface. Nanoparticles with silanol groups at the surface may stabilise oil-in-water (o/w) emulsions whereas silica nanoparticles modified with hydrophobic groups stabilise water-in-oil (w/o) emulsions. It has been observed that the nature of the emulsion, o/w or w/o depend on the particle type as well as the oil or water content in the emulsion. The type of the emulsion has been determined by conductivity measurements and drop test.

Keywords: Nanoparticles, Pickering emulsions, wettability, colloids.

Introducción

Emulsiones en los productos agroquímicos

Una emulsión es una mezcla de dos líquidos no miscibles o parcialmente inmiscibles donde una de las sustancias, la fase dispersa, es dispersada en la otra, la fase continua. Ejemplos típicos de las emulsiones son la leche (gotas de grasa en agua), la mantequilla (gotas de agua en aceite), la mahonesa (aceite en agua), la mayoría de las salsas, etc. Las emulsiones son de gran interés industrial en sectores tan diversos como cosméticos, alimentación, pinturas, farmacéutico etc. Además, los productos agrícolas también se emplean en forma de emulsiones, como por ejemplo los insecticidas, herbicidas y funguicidas. Una de las formulaciones más típicas dentro de los insecticidas comprende los concentrados emulsionables de disolvente y de sustancias activas. El DDT (dicloro-difenil-tricloroetano, compuesto orgánico principal de los insecticidas) u otros compuestos similares de naturaleza orgánica se disuelven en un disolvente orgánico que a su vez se dispersa en emulsiones donde la fase continua es acuosa.

Las emulsiones, y también las micro-emulsiones (emulsiones con gotas dispersas de tamaño nanométrico) y las espumas (dispersiones de aire en líquido) generalmente suelen ser estabilizadas por moléculas de naturaleza anfífilica (parte hidrófoba, parte hidrófila) llamadas también agentes tensoactivos.^[1, 2] Estas moléculas, con esta estructura característica tienden a ser adsorbidas en la interfase que se forma entre las gotas dispersas y la fase continua de las emulsiones.^[3] Además, y tal como se explicará a continuación, las emulsiones también pueden ser estabilizadas por nanopartículas con unas propiedades superficiales y dimensionales muy específicas.^[4]



I. Aranberri

Grupo de Ingeniería Química, Instituto de Materiales Poliméricos, POLYMAT, Universidad del País Vasco, Donostia-San Sebastián.

C-e: ibon.aranberri@ehu.es

Recibido: 30/06/2008. Aceptado: 30/10/2008.

Emulsiones estabilizadas por nanopartículas

En el año 1900, Ramsden^[5] y Pickering^[6] observaron que las partículas sólidas muy pequeñas podían adsorberse sobre una interfase aceite/agua y podían estabilizar emulsiones. Sin embargo, no fue hasta el trabajo de Finkle et al.^[7] cuando se encontró una relación entre el tipo de partícula sólida y la naturaleza de la emulsión (aceite en agua, o/w o agua en aceite, w/o). Estos investigadores encontraron que en una emulsión que contenga dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos moja más la partícula que el otro líquido, siendo este último la fase dispersa. Este hecho es similar a la regla de Bancroft que ocurre en el caso de los agentes tensoactivos.

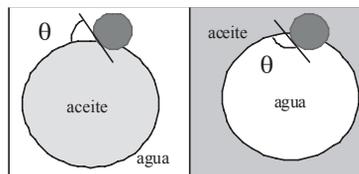


Figura 1. Esquema de partículas hidrófilas e hidrófobas sobre la interfase aceite-agua en emulsiones estabilizadas por partículas sólidas.

La mojabilidad de las partículas en la interfase agua-aceite se suele medir por el ángulo de contacto θ que las partículas forman en la misma interfase. Si el ángulo θ (medido a través de la fase acuosa) es menor que 90° las partículas se mojan preferentemente por el agua y estabilizan emulsiones o/w.

Si la partícula es mojada preferentemente por el aceite, el ángulo de contacto será mayor que 90° y la emulsión preferente será w/o. Sin embargo, si las partículas son demasiado hidrófilas (bajo θ o demasiado hidrófobas (alto θ), tienden a estar dispersas tanto en la fase acuosa como en la aceitosa respectivamente y dan lugar por lo tanto a emulsiones inestables. En la Figura 1 se muestra un esquema de cómo se adsorben las partículas parcialmente hidrófilas y parcialmente hidrófobas en la interfase agua-aceite.

Pero, ¿por qué tienden las partículas sólidas a adsorberse sobre la interfase agua-aceite? Consideramos una partícula (p) adsorbida sobre una interfase aceite (o) – agua (w) con sus respectivas tensiones interfaciales γ_{ow} (tensión interfacial de la interfase w-o), γ_{op} (tensión interfacial de la superficie aceite-partícula) y γ_{pw} (tensión superficial de la superficie partícula-agua). La adsorción de una partícula desde la fase aceitosa

a la interfase resulta en la pérdida del área op pero también se ha creado una interfase equivalente al área pw. Sin embargo, el área de la interfase ow (generalmente de alta tensión superficial) también se pierde debido a la presencia de partículas, siendo esta la principal razón por la cual las partículas sólidas se adsorben sobre las superficies.

La energía de adhesión de la partícula a una interfase líquido-líquido está relacionada con el ángulo de contacto y la tensión superficial agua-aceite, γ_{ow} . Para una cierta partícula de radio R, suficientemente pequeña para despreciar el efecto de la gravedad, la energía que se necesita para trasladarla de la interfase es dada por la siguiente ecuación:[8]

$$E = \pi R^2 \gamma_{ow} (1 \pm \cos \theta)^2 \quad [1]$$

en la cual, el signo del paréntesis es negativo si es para trasladar la partícula desde la interfase a la fase continua y positiva en el caso de llevar la partícula a la interfase con el aire o el agua. Este cálculo es arbitrario y se toma así debido a que el ángulo de contacto se calcula a través del agua. La Figura 2 muestra la variación de la energía E en función de θ siendo R constante (la partícula de sílice es 10 nm) y la tensión superficial tolueno-agua es $\gamma_{ow} = 36 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$. De dicha figura se puede concluir que la energía de adhesión mayor entre la partícula y la interfase se da cuando $\theta = 90^\circ$. A ambos lados del máximo situado a 90° , la energía de adhesión cae exponencialmente con un valor menor a 10 kT para ángulos de contacto entre 0 y 20° y 160 y 180° .

Una de las consecuencias de la alta energía de adhesión de las partículas sólidas en la interfase es que la adsorción ocurre de manera irreversible, totalmente contrario a lo que ocurre con los agentes tensoactivos que se adsorben y desadsorben de una manera dinámica en las interfases agua-aceite.

Tal como se ha visto en la ecuación [1], E es proporcional a R^2 , así que a mayor partícula, la energía de adhesión es también mayor.

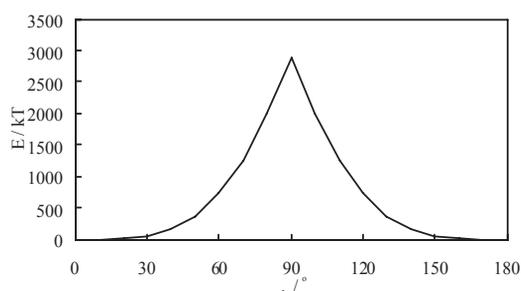


Figura 2. Variación de la energía de adhesión, E, en función del ángulo de contacto θ para una partícula de radio $R = 10 \text{ nm}$ en la interfase agua-tolueno. La escala de la energía se ha representado en unidades de energía kT (constante de Boltzmann x la temperatura en Kelvin).

La Figura 3 muestra la variación de la energía de adhesión para partículas esféricas de distinto radio siendo $\theta = 90^\circ$ y $\gamma_{ow} = 50 \text{ mN m}^{-1}$ (típico para la interfase alcano-agua). Claramente, para partículas pequeñas ($R < 0,5 \text{ nm}$) la energía es similar al de los agentes tensoactivos (es decir, $E \approx kT$) y la capacidad de adsorción es muy baja. El radio medio de las partículas de sílice que se han utilizado en este trabajo es 20 nm, y por lo tanto, la energía E toma valores de alrededor de $3 \times 10^3 \text{ kT}$, es decir, $E \gg kT$ y la adsorción de las partículas es irreversible.

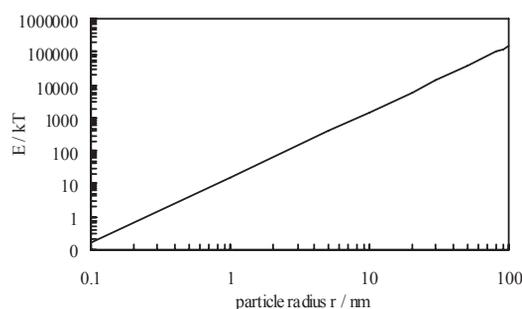
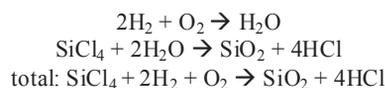


Figura 3. Variación de la energía necesaria para separar una partícula esférica de la interfase alcano-agua ($\gamma_{ow} = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $\theta = 90^\circ$) en función del radio de la partícula.

Síntesis de nanopartículas de sílice

Las partículas de sílice utilizadas para este estudio tienen un diámetro entre 5 y 30 nm pero pueden formar agregados de tamaño superior. Para la producción de estas partículas de sílice totalmente hidrófilas (100% grupos Si-OH en la superficie) se utiliza la técnica de hidrólisis bajo llama continua. Gracias a esta técnica, el tetracloruro de silicio se transforma en gas utilizando una llama de aire (enriquecido en oxígeno)/hidrógeno en medio acuoso. Tras la reacción se obtiene dióxido de silicio y ácido clorhídrico según las siguientes reacciones:



Bajo estas condiciones de reacción, se obtiene partículas primarias de SiO_2 de 10 nm de diámetro. La sílice es hidrófila debido a los grupos silanol que se encuentran en su superficie (Si-OH). La superficie de la sílice también puede presentar puentes siloxano (Si-O-Si). Fuji et al.[9] definen que una partícula de sílice es hidrófila cuando los grupos hidrófobos (siloxanos) de la superficie presentan menos del 20%. Por lo tanto, debido a que todas las partículas de este proyecto han

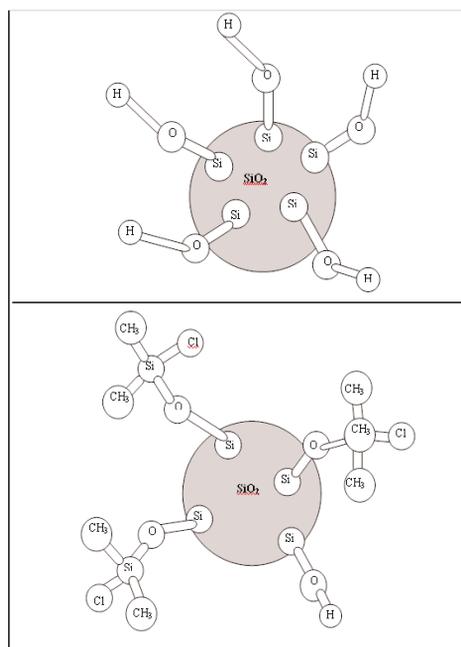
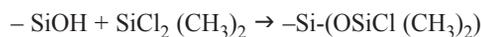


Figura 4. Esquema de una partícula hidrófoba (arriba) y una partícula hidrófila (abajo).

sido modificadas superficialmente, de aquí en adelante se referirán como partículas parcialmente hidrófobas. En la Figura 4 se muestra una partícula de sílice hidrófila y otra parcialmente hidrófoba modificada con grupos siloxano.

Las partículas hidrófobas se preparan mediante la reacción de la sílice hidrófila con dimetildiclorosilano en presencia de agua y secando a continuación a 300°C durante 2 horas.^[10]



Esta reacción produce enlaces covalentes de siloxano entre los átomos de silicio de la sílice y los átomos de silicio de la superficie. En las partículas hidrófilas, se encuentran 2 grupos de Si-OH por 1 nm². Las partículas modificadas presentan concentraciones superficiales de grupos Si-OH sin reaccionar de entre 0,5 y 2 Si-OH por nm².

En la Tabla 1 se muestra la lista de las nanopartículas utilizadas en este trabajo con el porcentaje de grupos Si-OH sin reaccionar que presenta cada nanopartícula en la superficie. En los extremos encontramos las nanopartículas más hidrófobas (SLM 1469, 18% de grupos Si-OH sin reaccionar) y las más hidrófilas (SLM 160, 87% grupos silanol sin reaccionar).

Tabla 1. Resumen de las partículas de sílice con sus respectivos contenidos de grupos silanol.

Nanopartícula	% de grupos Si-OH sin reaccionar
SLM 1469	18
SLM 091	36
H30	47
SLM 957	57
SLM 1471	66
SLM 135	71
SLM 079	76
SLM 1466	80
SLM 160	87

Experimental

Elaboración de emulsiones

Para las emulsiones se utilizaron unos volúmenes totales de 20 cm³ que se elaboraron de la siguiente manera: Una cantidad conocida de disolvente apolar (desde 10% a 60% en volumen) se añadió a una dispersión acuosa de nanopartículas de sílice de concentración 1, 2 y 4% en peso. La emulsificación de las mezclas se llevó a cabo gracias a un homogeneizador Ultra Turrax Janke and Kunkel de cabezal 18 mm a 11000 rpm durante un minuto a temperatura ambiente.

Medidas de conductividad

Las medidas de conductividad de las emulsiones se tomaron utilizando un conductímetro digital Jenway 4310 a 20°C utilizando electrodos de Pt. Antes de cada medida el conductímetro se calibró con una disolución 0,01 M KCl siendo $\kappa = 1413 \mu\text{S cm}^{-1}$. Las mediciones se realizaron poco después de la preparación de las emulsiones.

Prueba de la gota

Con el fin de determinar si una emulsión es aceite en agua (o/w) o agua en aceite (w/o) se suele llevar a cabo un simple test denominado prueba de la gota que se describe a conti-

nuación. Un par de gotas de una emulsión se vierten sobre un tubo de ensayo que contiene agua y otro que contiene el aceite utilizado para realizar las emulsiones. Si las gotas de la emulsión se dispersan en la muestra de agua y no lo hacen en la del aceite, entonces la emulsión se caracteriza como o/w. De la misma manera, se trata de una emulsión w/o si las gotas de la emulsión se dispersan en el aceite y quedan intactas en el tubo que contiene la fase acuosa.

Dispersión ultrasónica

La dispersión de las nanopartículas de sílice tanto en agua a pH = 6 como en una muestra de fase apolar se prepararon dispersando una cantidad conocida de polvo sólido de las nanopartículas en un volumen conocido de fase continua mediante un equipo que contiene una célula de frecuencia ultrasónica (Sonics & Materials), siendo el diámetro de la aguja 3 mm, operando a 20 kHz y una potencia de 10 W durante 1 minuto. Durante la dispersión, la fase líquida se encuentra dentro de un baño de hielo.

Resultados

Emulsiones estabilizadas por nanopartículas

En la Figura 5 y 6 se muestran dos micrografías de una emulsión de 20% en volumen de metilciclohexano en agua y estabilizado por 2% en peso de nanopartículas de tipo SLM 1466 y otra de una emulsión de 20% en volumen de heptano en agua estabilizado con una disolución al 1% en peso de SLM1466. Ambas emulsiones son altamente estables, polidispersas y con diámetro medio de las gotas inferior a 20 μm .

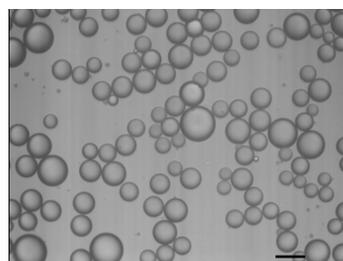


Figura 5. Emulsión de 20% en volumen de metilciclohexano en agua y estabilizada con una disolución 2% en peso de SLM 1466. Longitud de la barra = 20 micras.

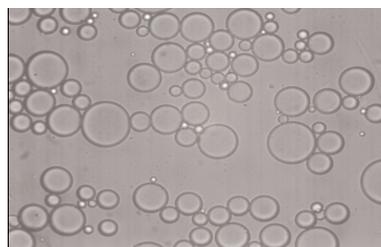


Figura 6. Emulsión de 20% en volumen de heptano en agua y estabilizada con una dispersión al 1% en peso de SLM 079.

En las tablas 2 y 3 se muestra el efecto que tienen la concentración de nanopartículas y la fracción de volumen de la fase dispersa y apolar sobre el diámetro medio de la emulsión. En la primera tabla se observa que a medida que aumenta la concentración del estabilizante, disminuye el diámetro medio de las gotas de la emulsión. La medida se realizó después de preparar la emulsión y 24 horas más tarde. El tamaño de partí-

cula permanece constante durante este período de tiempo lo que da lugar a la conclusión de que estas emulsiones son más estables que las mismas estabilizadas por agentes tensoactivos para el mismo aceite.

Tabla 2. Resumen de los diámetros medio de emulsiones de 10% en volumen de metilciclohexano en agua estabilizadas con SLM 079 en función de la concentración de éste para t=0 y t=24h después de la preparación.

[partícula] / % en peso	d (t = 0) (µm)	d (t = 24 h) (µm)
1	35,5	35,5
2	16,5	16,5
4	14,2	14,8

Tabla 3. Resumen de los diámetros medio de emulsiones de metilciclohexano en agua estabilizadas con una disolución al 1% en peso de SLM 079 en función de la fracción de volumen molar del aceite (ϕ_0) para t = 0 y t = 24h después de la preparación.

ϕ_0	d (t = 0) (µm)	d (t = 24 h) (µm)
0.1	35,5	35,5
0.4	59,6	43,6
0.6	100,3	87,3

Estudio de la inversión de fase: Medidas de la conductividad

En función de la relación agua/aceite en una emulsión se puede conseguir un tipo de emulsión u otro. Este tipo de inversión es conocido por inversión catastrófica y viene dado por cambios dramáticos en las propiedades físicas de las emulsiones incluyendo la viscosidad y tamaño de partícula. Según la bibliografía las emulsiones de tolueno-agua y estabilizadas por nanopartículas hidrófilas de sílice invierten cuando la fracción de volumen acuosa es 0,7.^[11] La Figura 7 muestra la conductividad de emulsiones de tolueno-agua estabilizadas por partículas de sílice con 47% de SiOH en función de la fracción de volumen del agua. La concentración de las partículas fue de 1% en peso en la emulsión (inicialmente 2%

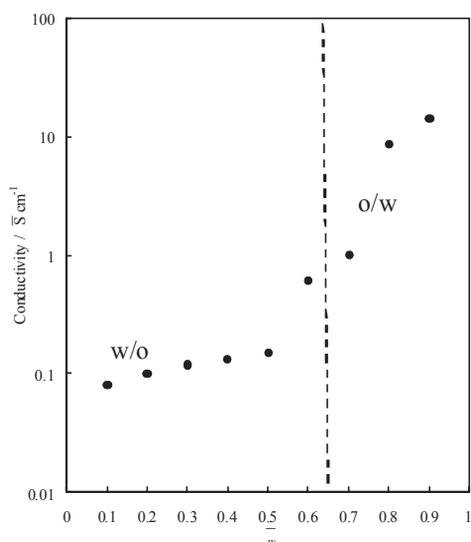


Figura 7. Conductividad de emulsiones de agua-tolueno estabilizadas por 1% en peso de nanopartículas con 76% SiOH en función de la fracción de volumen de agua (w). La línea discontinua representa la inversión de fase.

en peso disperso en tolueno) y se mantuvo constante. De acuerdo con el valor encontrado en la bibliografía,^[11] la inversión catastrófica se ha obtenido a una fracción de volumen acuosa de 0,65.

La Figura 8 muestra la conductividad de emulsiones agua-tolueno estabilizadas por partículas de sílice de diferente mojabilidad (hidrofobicidad) inicialmente dispersadas en tolueno. Para partículas hidrófobas (aproximadamente hasta un 50% SiOH), la conductividad es muy baja, indicativo de emulsiones agua en aceite y crece drásticamente (típico de emulsiones de aceite en agua) cuando los estabilizadores contienen alto contenido de grupos OH en la superficie (más hidrófilas). Aunque este tipo de ensayo suele ser útil para determinar si una emulsión es aceite en agua o viceversa, se realizó el ensayo de la gota en todas las emulsiones.

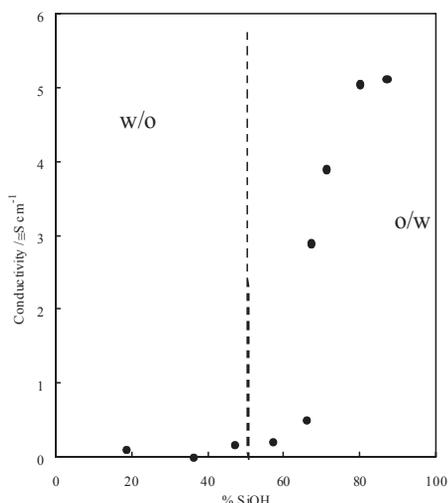


Figura 8. Conductividad de emulsiones de agua-tolueno al 50% en volumen estabilizadas por 1% en peso de nanopartículas en función del % de grupos silanol en éstas. La línea discontinua representa la inversión de fase.

Emulsiones monodispersas

Finalmente, también se prepararon emulsiones monodispersas. En la bibliografía, se han encontrado al menos dos maneras de realizar emulsiones monodispersas.^[12,13] En este trabajo las emulsiones se han realizado siguiendo el protocolo que se explica en la referencia[12]. A partir de una emulsión al 10% en volumen de metilciclohexano en agua estabilizado con nanopartículas hidrófilas, se añadió el aceite hasta conseguir 60% en volumen de aceite en 6 pasos. En cada paso se añadió un 10% en volumen de aceite y se rehomonizó la emulsión, hasta llegar a $\Phi = 0,6$. En la Figura 9 se muestra la imagen de una emulsión de 60% en volumen de metilciclohexano en agua estabilizado por 1% en peso de nanopartículas realizado mediante este método.

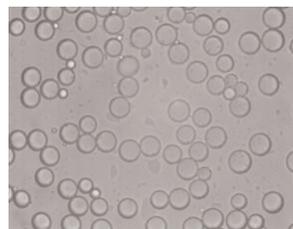


Figura 9. Imagen de una emulsión de 60% en volumen de metilciclohexano en agua estabilizado mediante nanopartículas con 76% de grupos OH elaborado en 6 pasos.

Una manera de medir la polidispersidad de una distribución de tamaño de gota en emulsiones es el cálculo y comparación del grado de dispersión relativa o anchura de las distribuciones. Esta anchura se determina a partir de la siguiente fórmula:^[14]

$$\text{Dispersidad relativa} = \frac{d[v,0.5] - d[v,0.1]}{d[v,0.5]} \quad [2]$$

siendo $d[v,0.5]$ y $d[v,0.1]$ los percentiles en volumen, es decir, muestran los valores en micras para los cuales el 50% y 10% de la distribución están por debajo.

La Figura 10 muestra el diámetro medio de las gotas y el grado de dispersidad relativa de las distribuciones de una serie de emulsiones en función de la fracción de volumen del aceite. El diámetro medio (puntos negros) crece gradualmente de 8,62 a 57 μm con un decremento asociado al grado de dispersidad relativa (puntos blancos) desde 2 a 0,6. A pesar de ser un método reproducible, el mecanismo responsable de tal comportamiento aun se desconoce.

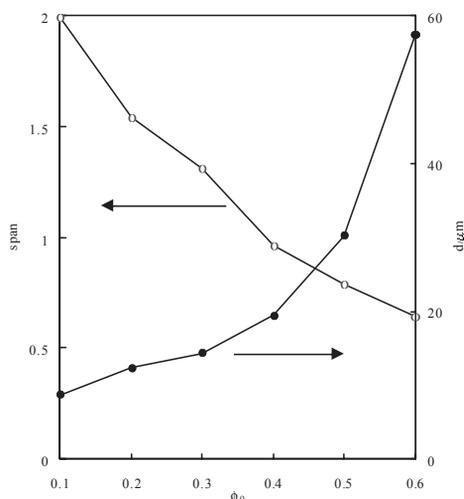


Figura 10. Diámetro medio de las gotas, d (círculos blancos), y el grado de dispersidad relativa (círculos negros) de emulsiones de metilciclohexano en agua estabilizados por 4% en peso de nanopartículas de sílice (76% SiOH) donde la fracción de aceite ha sido incrementado paulatinamente.

Agradecimientos

El autor desea expresar su agradecimiento a Dow AgroSciences por la financiación de su tesis y a Wacker por el suministro de las nanopartículas de sílice.

Conclusiones

Las nanopartículas sólidas tienden a adsorberse sobre la interfase agua-aceite con el fin de minimizar la energía del sistema. En el presente artículo se ha mostrado que el tipo de emulsión viene dado por la naturaleza superficial de las nanopartículas. Aquellas nanopartículas que presentan una naturaleza mayoritariamente hidrófila tienden a estabilizar emulsiones de aceite en agua y viceversa. Cuanto mayor es la concentración de nanopartícula, menor es el tamaño de gota de la fase dispersa. Finalmente se ha demostrado que es posible pasar de un tipo de emulsión o/w a otra w/o, variando el tipo de partícula o variando el contenido de fase polar en la emulsión.

Bibliografía

- [1] I. Aranberri, B. P. Binks, J. H. Clint, P. D. I. Fletcher, *Rev. Iber. Pol.* **2006**, *7*, 211–231.
- [2] *Modern Aspects of Emulsion Science*, B. P. Binks, RSC, London, **1999**.
- [3] J. H. Clint, *Surfactant Aggregation*, New York, Chapman and Hall, **1991**.
- [4] B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *7*, 21–41.
- [5] W. Ramsden, *Proc R Soc*, **1903**, *72*, 156–164.
- [6] S. U. Pickering, *J. Chem Soc.*, **1907**, *91*, 2001–2021.
- [7] P. Finkle, H. D. Draper, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, *45*, 2780–2781.
- [8] S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Partridge, *Colloid Surf.*, **1998**, *38*, 325–343.
- [9] M. Fuji, K. Machida, T. Takei, T. Watanabe, M. Chicazawa, *Langmuir*, **2000**, *16*, 3281–3287.
- [10] H. Balard, E. Papirer, A. Khalfi H. Barthel, *Composites Interfaces*, **1999**, *6*, 19–25.
- [11] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir*, **2000**, *16*, 2539–2547.
- [12] J. Giermanska-Kahn, V. Schmitt, B. P. Binks, F. Leal-Calderon, *Langmuir*, **2002**, *18*, 2515–2518.
- [13] B. P. Binks, J. A. Rodrigues, *Langmuir*, **2003**, *12*, 4905–4912.
- [14] www.Malvern.co.uk

How to Apply

Applicants should send an application letter accompanied by their CV and academic credentials to summerfellows@icq.es. Only applications received before April 15, 2009 will be considered. A decision will be announced by the end of April, 2009. For further information about the Institute and the ICIQ Summer Fellowships, please visit our web site: www.icq.es

ICIQ
Institut Català d'Investigació Química
Av. Països Catalans 16
43007 Tarragona (Spain)
Phone: +34 977 500 200
Fax: +34 977 500 206
www.icq.es

Sponsored by:

With the collaboration of:
SIGMA-ALDRICH

ICIQ Fellowship Programs

Summer FELLOWSHIPS 2009

A three-month paid internship for undergraduate students in one of ICIQ's research groups

JULY-SEPTEMBER
TARRAGONA

About ICIQ

The Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ) is a dynamic and innovative research institution located in Tarragona, 100 km south of Barcelona, in one of the parts of Europe with the greatest accumulation of chemical industries (from petrochemical to Biotech). Our Institute follows a combined theoretical-experimental approach, with dynamic collaborations between groups for multidisciplinary approaches to relevant scientific-industrial problems. ICIQ has consolidated its position as one of the top level institutions for chemical research in Europe. The Institute is a functional building with a built-up area of 12,800 square meters in the scientific campus of the Rovira i Virgili University (URV) and includes modern and functional laboratories with state-of-the-art scientific equipment.

ICIQ Summer Fellowships

Outstanding undergraduate students with a background in Chemistry or related studies are welcome to spend a three-month paid internship in one of ICIQ's research groups during the months of July, August and September. Interested candidates should be in the two last years of their undergraduate studies (for having accomplished 180 credits) of their undergraduate studies. The number of ICIQ Summer Fellowships for 2009 is up to 10 and each fellowship will have a total stipend of 2,000 euros. Selected candidates will have the opportunity to work in one of ICIQ's labs on the areas of catalysis, supramolecular chemistry and renewable energies, with special focus on sustainability problems and nanotechnology. This is not only a great opportunity to have an insight on our activities and to enjoy our state-of-the-art facilities but it is also a chance to be in an optimal situation to apply for a future PhD position in our institute.

Tarragona Summer 2009