



Treball Final de Grau

Polyphenols adsorption in mesoporous silica materials. Research of their application as sunscreens.

Adsorción de polifenoles en materiales porosos de sílica. Estudio de su aplicación como filtros solares.

Daniel Luna Martínez

June 2014

Esta obra está sujeta a la licencia de:
Reconeixement–NoComercial–SenseObraDerivada



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/>

Las abejas, en virtud de una cierta intuición geométrica, saben que el hexágono es mayor que el cuadrado y el triángulo, y que podrá contener más miel con el mismo gasto de material.

Pappus de Alejandría

Me gustaría dar mi sincero agradecimiento a todas las personas sin las cuales no podría haber realizado este trabajo. A mi tutora Esther por ayudarme en todo lo posible y preocuparse cuando las cosas no salían como cabía esperar. A los compañeros del laboratorio por hacer más amena la estancia durante la fase experimental.

También quisiera agradecer a mis amigos por estar siempre ahí, apoyarme en todo momento, interesarse por el estado de mi trabajo y para evitar que me distrajesse más de lo debido. A mis familiares quisiera agradecerles el apoyo incondicional de una familia, que aunque no acaban de entender lo que hago, siempre intentan preguntar cómo me va y si voy a terminar pronto. A mis padres quiero dar las gracias por darme la oportunidad de estar aquí, poder estudiar lo que siempre he querido, por su paciencia conmigo y por la siempre presencia de la preocupación.

Por último quiero agradecer a todos los profesores que me han ido formando con los años. Gracias a ellos he podido adquirir conocimientos que me han ayudado en todo momento a seguir con mi camino.

MEMORIA

ÍNDICE

1. SUMMARY	3
2. RESUMEN	5
3. INTRODUCTION	7
3.1. Background	7
3.1.1. MCM 41	7
3.1.1.1. CSA and LCT	7
3.1.1.2. Mechanism	7
3.2. Cosmetic applications	10
3.3. Sunscreen applications	12
3.4. Emulsions	14
3.4.1. Types of emulsions	14
3.4.2. Types of surfactants	15
3.5. Types of fluids	16
4. OBJECTIVES	17
5. EXPERIMENTAL	19
5.1. Materiales	19
5.2. Métodos	21
5.2.1. Obtención del MCM-41	21
5.2.2. Obtención de emulsiones	22
5.2.2.1. Diseño experimental	22
5.2.2.2. Preparación de emulsiones	23
5.2.3. Adsorción de polifenoles	24
5.2.4. Obtención del filtro solar	26
5.3. Instrumentos	26
5.3.1. Microscopio óptico	26
5.3.2. Turbiscan	27
5.3.3. Reómetro	27
5.3.3.1. Esfuerzo umbral	27
5.3.3.2. Viscoelasticidad	28
5.3.4. SEM	29

5.3.5. TEM	29
5.3.6. BET	29
5.3.6.1. Isotermas de adsorción	29
5.3.6.2. Isotherma de BET	31
5.3.7. TGA	31
5.3.8. Radiómetro	32
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
6.1. Emulsiones	33
6.1.1. Estabilidad	33
6.1.2. Diámetro de gota	35
6.1.3. Esfuerzo umbral	37
6.1.4. Módulo elástico (G') y módulo de almacenamiento (G'')	39
6.2. Material mesoporoso de sílica	42
6.2.1. Estructura	42
6.2.2. Área superficial	44
6.3. Adsorción de polifenoles	44
6.4. Materiales como filtros UV	46
7. CONCLUSIONS	49
8. REFERENCIAS Y NOTAS	50
9. ACRÓNIMOS	51
ANEXO	53
ANEXO 1: ESTABILIDADES	55

1. SUMMARY

Synthesis of ordered mesoporous materials has been growing since its discovery in the 90s^[1]. Since then many techniques were developed for their synthesis and also new applications for the obtained materials. These materials have a large surface area that allows us adsorbing molecules that may act as ultraviolet filters (such as polyphenols). Ordered mesoporous silica was successfully synthesized and characterized by SEM, TEM and BET. (+)-Catechin was adsorbed on the materials to act as sunscreen (adsorption has been characterized by TGA).

Experimental design of emulsions was performed with a 2^3 experimental design with three central points to study the stirring rate, addition rate and disperse phase percentage (controlled variables) to see how they may affect to variables such as drop size or emulsion rheology (response variables). Different characterization techniques (rheology, microscopy and light scattering) showed that there was a relation between controlled variables and response variables. E.g. stirring rate affected directly to drop size because when we agitated faster we got smaller drops. After that we mixed the most stable emulsion with our mesoporous material containing (+)-Catechin to test if it can be used as a sunscreen (test has been done with a radiometer under UV light). Test was also performed on commercial sunscreen to compare with synthesized material but due to a complex matrix test did not show the expected results. Test showed that mesoporous material had UV absorption but not comparable to the commercial sunscreens.

Keywords: silica mesoporous material, sunscreen, emulsions, adsorption, (+)-Catechin.

2. RESUMEN

La síntesis de materiales mesoporosos ordenados ha ido en crecimiento desde su descubrimiento en los años '90^[1]. Desde entonces se han ido desarrollando técnicas para su síntesis y aplicaciones para los materiales obtenidos. Estos tienen una gran área superficial que nos permite adsorber elementos filtrantes de la radiación ultravioleta (como los polifenoles). En este trabajo se ha sintetizado un material mesoporoso ordenado de sílica (caracterizado por SEM, TEM y BET) al cual hemos adsorbido (+)-Catequina para actuar como filtro solar (la adsorción ha sido caracterizada por TGA).

Se ha llevado a cabo un diseño experimental de 2³ con tres puntos centrales para estudiar si la velocidad de agitación, la velocidad de adición y el porcentaje de fase dispersa (variables controlables) influyen, y de qué manera, sobre variables como el tamaño de gota o la reología de la crema (variables de salida). Las diferentes técnicas de caracterización (reología, microscopía óptica y dispersión de la luz) mostraron que había una relación entre las variables controlables y las variables de respuesta. Por ejemplo se comprobó que la velocidad de agitación afectaba al tamaño de las gotas, debido a que cuanto más rápido se agitaba, más pequeñas eran las gotas obtenidas. Posteriormente mezclamos la emulsión más estable con el material mesoporoso que contiene (+)-Catequina para comprobar si éstos pueden ser utilizados como filtros solares (se ha realizado el experimento con ayuda de un radiómetro bajo luz UV). Éste experimento se realizó también en marcas comerciales de filtros solares para compararlo con el material mesoporoso sintetizado, pero debido a la matriz compleja de los filtros comerciales el resultado obtenido no fue el esperado. El experimento mostró que el material mesoporoso presentaba absorción de la luz UV pero no comparable a los filtros comerciales.

Palabras clave: material mesoporoso sílica, filtro solar, emulsiones, adsorción, (+)-Catequina.

3. INTRODUCTION

3.1. Background

Nowadays mesoporous materials have a great importance in different applications. It is important to know how they were synthesized and its evolution through the years. There are three classes of porous materials according to IUPAC^[2]: microporous materials (< 2 nm), mesoporous materials (2-50 nm) and macroporous materials (> 50 nm). Mesoporous materials were needed to improve the effectiveness of porous materials such as zeolites (microporous) which did not have enough pore openings. These materials were used as adsorbents, catalysts and catalysts supports.

3.1.1. MCM-41

MCM-41 (Mobil Composition of Matter 41)^[3] was the first mesoporous solid that once synthesized it showed an ordered pore arrangement and a narrow pore-size distribution. The MCM-41 has a hexagonal packed pore structure which provided it huge surface area. It was discovered in 1992 and since then different pathways for its synthesis were been studied. There are mainly two different synthesis routes: CSA and LCT^[4].

3.1.1.1. CSA and LCT

Mesoporous materials were synthesized by using surfactant. It is very important because the concentration of the surfactant is different in each type of synthesis. The LCT synthesis uses a bigger concentration of surfactant than the CSA synthesis. Both syntheses involves a liquid crystal formation (which act as a template) and a later calcination or extraction (to remove the used surfactant).

3.1.1.2. Mechanism

Formation of MCM-41 was through a liquid crystal formation synthesis. This could be via a LCT pathway or a CSA pathway (Figure 1).

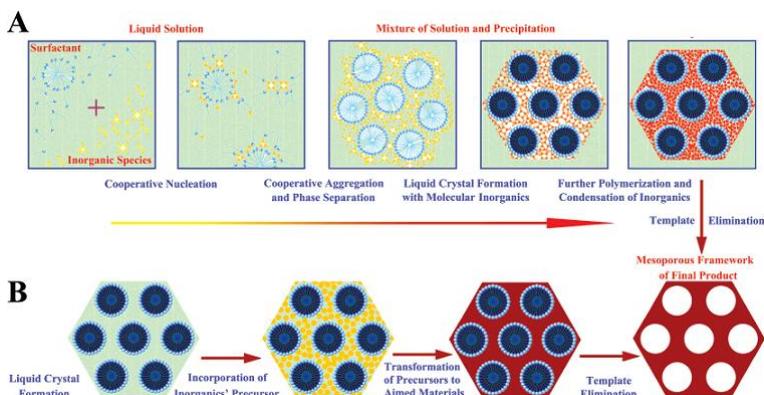


Figure 1. Synthetic Pathway: (A) CSA route; (b) LCT route (extracted image from Wan et al., ref. 4).

CSA route: surfactant and precursor cooperate to form the final structure. The surfactants are amphiphilic so the hydrophilic head interacts with the inorganic species in solution to form the composites. Surfactant begins to arrange in micelles when critical micellar concentration is raised. Then precursor is added into the surfactant solution and it starts condensing around micelles and this micelles are arranged with surrounding micelles forming cylinders or rods and precursor condenses around forming an organic-inorganic hybrid structure. This way uses less surfactant than an LCT route. After forming the inorganic structure it is necessary to remove the surfactant by calcination.

LCT route: precursor interacts with a liquid crystal. Liquid crystal is synthesized without using precursor cooperation. Surfactant is put on an air-water interphase solution where micelles are formed and after concentration is raised (it can go from 25 to 40 surfactant percent^[5]) liquid crystals are formed. Precursor is added after liquid crystals are formed and it condenses in hydrophilic domain of these crystals so when organic part is removed (template) only precursor is left and inorganic part becomes the ordered porous structure.

Sol-gel process under which was carried out the synthesis of inorganic ordered mesostructure was based on the hydrolysis and polycondensation of metal alkoxide type precursors, $M(OR)_n$ (where R is an alkyl group, usually methyl or ethyl). In the case of ordered mesostructured silicas such as MCM-41, most widely used precursors were $Si(OCH_3)_4$ (tetramethoxysilane, TMOS) and $Si(OCH_2CH_3)_3$ (tetraethoxysilane, TEOS). Due to their immiscibility in water, it is common adding a co-solvent (alcohol) as a homogenizing agent. However, the alcohol itself is generated as a byproduct during the hydrolysis reaction of the

alkoxysilanes, and it was enough to homogenize the initial phase separated system so that the addition of alcohol was not necessary. When the process requires quick and complete hydrolysis, it is used an acid or a base as catalyzer. In both cases the reaction occurs by nucleophilic attack of a oxygen atom of a water molecule to the silicon atom, as illustrated in the Figures 2 and 3, respectively^{6]}.

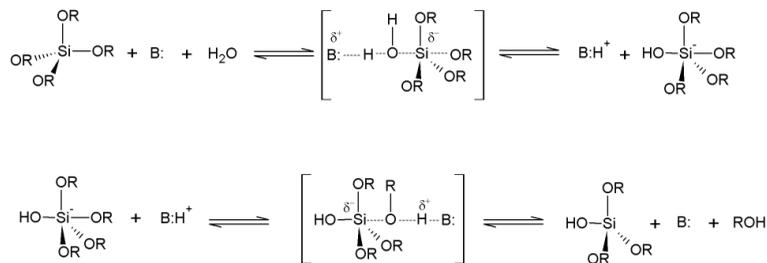


Figure 2. Hydrolysis of alkoxysilanes catalyzed by bases (extracted image from Osterholtz et al., ref 6)

Alkoxysilane hydrolysis catalyzed by bases (Figure 2) is a two steps process in which a pentacoordinated intermediate is formed. According to a S_N2 type mechanism, an alkoxy group was replaced by a hydroxyl group with inversion silicon tetrahedron. The acid catalyzed hydrolysis (Figure 3) also probably occurs via a S_N2 mechanism. In this case, the alkoxy group outgoing was previously protonated so electron density was withdraw from the silicon atom, making it more electrophilic and, therefore, more susceptible to water nucleophilic attack.

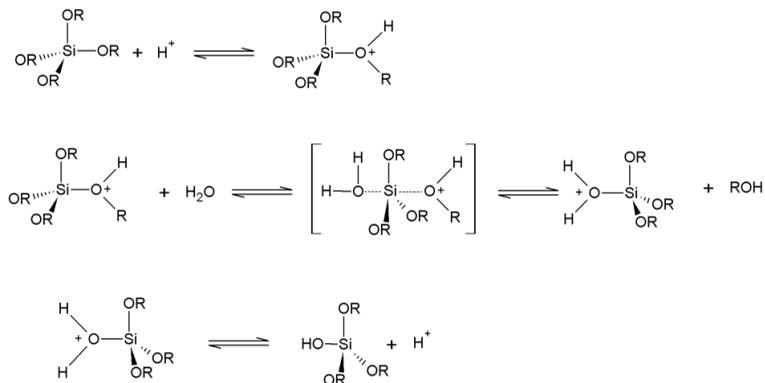


Figure 3. Hydrolysis of alkoxysilanes catalyzed by acids (extracted image from Osterholtz et al., ref 6).

At a later stage, hydrolyzed silane molecules condense and form siloxane bonds, as illustrated in Figure 4. Condensation also takes place through reaction between one molecule of alkoxy silane and a silanol group.

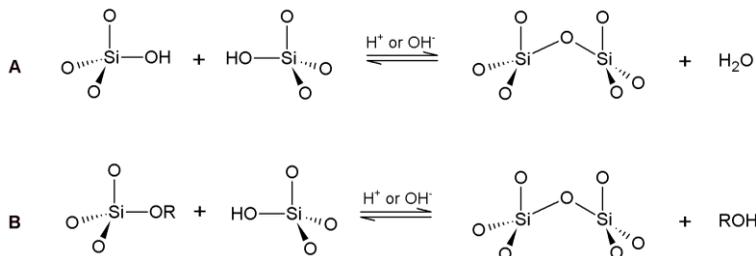


Figure 4. Condensation of silane molecules for the formation of siloxane bonds (extracted image from Osterholtz et al., ref 6).

Although hydrolysis and condensation steps are represented as separate reactions actually occur simultaneously. However, the reaction rate of both processes has a different dependence on the pH, which determines the structure of the silica material^[7,8].

Under acidic conditions, hydrolysis is favored and the condensation rate is a determining step. Furthermore, as the number of siloxane bonds around a central silicon atom is increased, condensation rate decreases. This leads to weakly branched polymer structures. On the other hand, under basic conditions, condensation is favored and hydrolysis rate is a determining step. In this case, the reaction rate increases with increasing siloxane bonds. Thus, preferably branched structures are formed.

3.2. Cosmetic applications

Nanotechnology has suffered a big development during recent years. The cosmetic industry was the first to implement nanotechnological principles in product development. According to PEN the number of registered nanotechnological products increased by nearly 1900% between 2005 and 2009^[9]. Nearly 17% of registered products were for cosmetic use. Nanotechnology is currently employed in the development of essentially three areas of the cosmetics production process: formulation, packaging and manufacturing equipment. The largest fraction of nano-related research and development concerns to the formulation aspect of cosmetic products. The formulation of cosmetic products using nanocarriers typically aims at enhancing the efficiency of the product, reducing the quantities of ingredients used and associated toxicity or irritation,

increasing the permeation of the active substance, obtaining better stability, or simply producing a more elegant product. The most common molecules used in cosmetic are metal and metal oxide nanoparticles (such as silica). The most common applications of nanoparticles in cosmetics are:

Antibacterial: It is known that metal and metal oxides can exhibit strong antibacterial effects. Applied layers of the composition show photocatalytic activity upon irradiation with UV light. It is said to be useful for a wide range of applications including cleaning and/or disinfection of wounds and/or open inflammation sites, eliminating or removing organic chemical contamination and/or microbial populations. Also, nanoparticles with phosphonates act as antimicrobials in personal care preparations or for applications that require long-term hygienic activity on the surface.

Appearance enhancement: The size dependant optical properties of nanoparticles are attractive for their use in various concealer or make-up compositions. The composition can be used in lipstick, emulsion foundation, make-up bases, skin cover formulations, eye shadow or face powder. There is a method for modulating skin color perception. The method involves blending microparticles or nanoparticles into a cosmetic composition to be applied to the skin and establishing a first color corresponding to a normal skin color along with a secondary desired skin color. The primary particles are organic or inorganic light scatterers and the secondary, which have a different particle size, is chosen to provide a complementary skin color to modulate its perception.

Dental care: The photocatalytic properties of metal oxides have been claimed useful in dental care. A dental bleach composition comprising nanoparticles of photocatalytic titania doped with carbon and an oxidizing agent, typically hydrogen peroxide, has also been described. This composition offers improved protection from oral tooth diseases by fighting against microbial oral flora. The metal oxides can be used in dental care not only due to their photocatalytic properties but also as reology enhancers. Brueninghaus and Kropf^[10] describe a thixotropic dental care agent containing a nanoparticles of transient metal oxides. The agent is present as a gel in its resting state and is converted for use, by shaking or spraying, into a liquid, which reverts to a gel immediately or within a few seconds after agitation. Arvantidou et al.^[11] describe an oral dentifrice composition, i.e. toothpaste, containing zinc oxide non-aggregated nanoparticles. The composition provides antiplaque and anti malodor benefits to the

user and the inclusion of nanoparticles permits a reduction in the amount of zinc ions in the composition while maintaining efficacy. This reduction serves the purpose of ameliorating the negative organoleptic properties associated with conventional zinc ion-containing compositions, as well as enhancing formula clarity.

Deodorant: Banowski et al.^[12] describe the use of metal and metal oxide nanoparticles in cosmetic products based on alkali soap gels, which combine deodorant properties with good application properties, elegant appearance (e.g. translucent), and economic manufacturing. Deodorant was made by mixing the oxides, oxide hydrates or hydroxides with a molten soap gel which is then solidified.

Hair-care: The use of alumina or titania nanoparticles in various hair-care product compositions that impart volume to the hair and permit styling without fixing or overloading the individual hair fibers^[13]. The compositions can be used for coiffure maintenance or hair styling. They give improved body to the hair without altering its feel and without damaging hair fibers or causing them to stick together. Metal-based nanoparticles in hair products have also been described in compositions for preventing a greasy appearance on hair and for providing shine. Metal nanoparticles have also been claimed useful in treating hair loss. Tsai et al.^[14] describes a composition comprising silver nanoparticles and extracts of *Polygonum multiflorum* Thunb used for increasing hair growth or treating alopecia areata.

Skincare: Free radical scavenging properties of metals and metal oxides have been claimed useful for achieving anti-aging effects in skin. In this respect, cerium oxide nanoparticles have been described for use in cosmetic products that aim to promote tissue longevity^[15]. Cerium oxide nanoparticles are claimed to reduce or eliminate damage to cells caused by endogenous and exogenous free radicals. In cosmetic preparations, these nanoparticles are administered topically using liposomes in the form of antiaging creams.

3.3. Sunscreen applications

Overexposure of human skin to ultraviolet radiation (UV) from the sun is a major risk factor for sunburn and the development of skin cancer. Hazardous UV light is generally divided into three band regions: low-energy UVA (with wavelength of 320–400 nm), high energy UVB (280–320 nm) and UVC (200–280 nm)^[16]. UVC region is mostly absorbed by the atmospheric ozone layer and hence is of less concern from a health perspective. To prevent photo damage by UV

light, a wide variety of topical sunscreen products have been developed. There are two basic types of UV filters used as the active ingredient in sunscreen products. Organic filters, depending on their chemical structures, can absorb UV radiation of specific wavelengths. Inorganic filters such as titanium dioxide and zinc oxide can absorb and scatter UV radiation. The behavior of a sunscreen formulation relies not only on the physicochemical properties of the filters encapsulated, but also on the carrier used to deliver them. In recent years^[17], nanoparticles, as a carrier system for delivering sunscreens, have attracted significant attention.

Photocatalytic properties of zinc oxide and titania nanoparticles have been exploited in numerous cosmetic products^[18]. The current trends are to improve the UV shielding properties of metal oxide nanoparticles and to reduce the potential toxicity. The latter is often achieved by coating the nanoparticles of metal oxides by a transparent shell of another material, e.g. silica or glass. The nanoparticles were photo-passivated, have a reduced tendency to form agglomerates, and were easy to disperse in a fluid medium. Because of the reduced photo activity, particles could be beneficial in products that could degrade upon exposure to UV light. Increasing the surface area of nanoparticles was one way to increase the efficiency of sunscreens. In order to improve their dispersion properties and transparency of the product, metal oxide nanoparticles were often coated with various polymers. Exposure to UV radiation from the sun was associated with several harmful effects on human skin. Several organic compounds have been used as UV-filters, which absorb UV radiation, especially UVB, to reduce the dose of solar radiation that reaches the skin. Unfortunately, they may cause safety problems as they contact human skin directly in high concentrations. Octyl methoxycinnamate (MCX) is a commercially available and the most commonly used UV-filter in the sunscreen industry^[19]. However, some studies^[20] have reported that MCX displays significant dose dependent estrogenic activity on MCF-7 breast cancer cells and is degraded under light. In an attempt to improve these shortcomings, the incorporation of organic materials in the nanospaces of the inorganic materials through the emulsification–diffusion method has been presented. However, as we understand, few studies that use mesoporous silica as protective materials for UV-filters have been reported^[21,22].

3.4. Emulsions

Emulsification consists of dispersing one fluid into another nonmiscible fluid in form of droplets^[23]. Emulsions are thermodynamically unstable systems. Properties of emulsions (like

stability or rheological properties) and their industrial uses are governed not only by variables such as temperature and composition but also by the droplet size distribution.

3.4.1. Types of emulsions

Emulsions could be classified by the nature of the involved phases (Figure 5):

Direct emulsions: dispersed phase is a lipophilic substance or oil and the continuous phase is a hydrophobic substance (usually water or an aqueous solution). They are often called oil-in-water emulsions (O/W emulsions).

Inverse emulsions: dispersed phase is a hydrophobic substance and the continuous phase is a lipophilic substance. They are often called water-in-oil emulsions (W/O emulsions).

Multiple emulsions: the drops of dispersed phase themselves contain droplets that are immiscible with the droplet that is containing it. They can be oil/ water/ oil called O1/W/O2, or water/ oil /water emulsions designated as W1/O/W2.

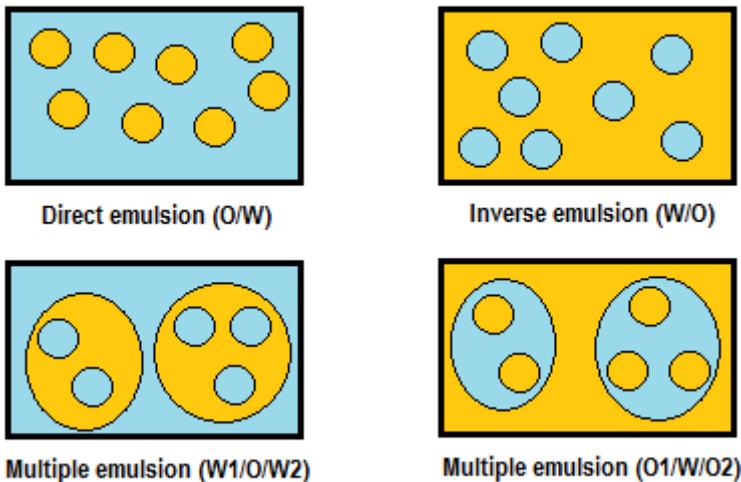


Figure 5. Emulsion classification by the nature of the phases.

Emulsions can be classified according to the volume fraction of dispersed phase (Figure 6):

Diluted: less than 0.2 volume fraction of disperse phase.

Concentrated: between 0.2 and 0.74 volume fraction of disperse phase.

Highly concentrated: more than 0.74 volume fraction of disperse phase. This is the maximum volume fraction that leads to monodispersed and undeformable drops.

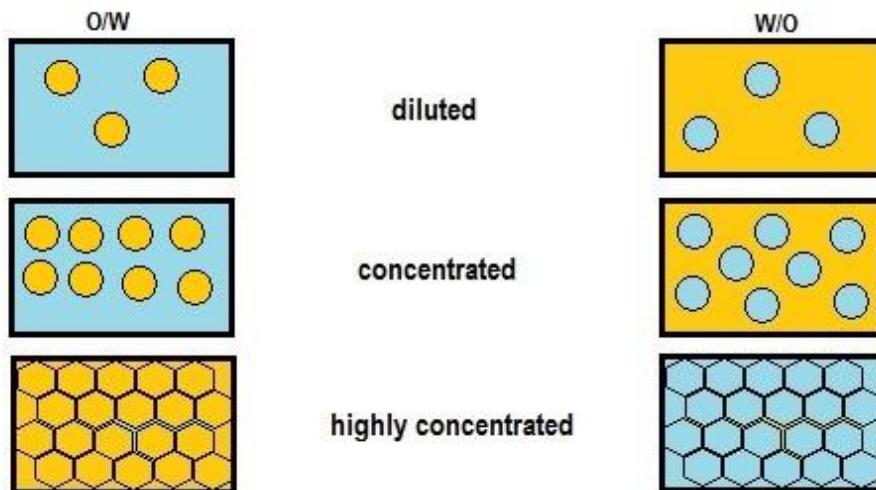


Figure 6. Emulsion classification by disperse phase concentration.

Also emulsions can be classified as macroemulsions, or simply emulsions, if drop size is above 200nm or as nanoemulsions if drop size is below 200nm.

3.4.2. Types of surfactants

Surfactants are amphiphilic substances. This means that the molecule consists of two distinct parts. One part is the polar or hydrophilic head, which has a high affinity for polar substances like water and the other one consists of the lipophilic tail that is attracted by apolar substances. The most common classification for surfactants is by the nature of their hydrophilic part:

Cationic: Hydrophilic groups are dissociated in an aqueous medium resulting in a cation group that confers its characteristics to the surface (e.g. ethoxylated amines).

Anionic: Hydrophilic groups are dissociated in an aqueous medium resulting in a anion group that confers its characteristics to the surface (e.g. carboxylic acids).

Nonionic: Not dissociate into ions. They are hydrated in aqueous medium (e.g. amine oxides).

Amphoteric: Hydrophilic part consists of two different functional groups, one with anionic properties and the other with cationic properties (e.g. alkylbetaines).

3.5 Types of fluids

Solids are characterized by their response to small external stress by deforming and, on the removal of the stress, returning to their original shape. Such a response is called elastic.

If an external (anisotropic) stress is applied, they deform and continue to deform as long as the stress is present. If the fluid do not return to their underformable state after removing the external stress the behavior of the solid is called viscous.

There are also some materials that exhibit some elastic and viscous properties simultaneously and are called viscoelastic substances.

Rheological properties of fluids may be described by Newton's law: the stress is directly proportional to the rate of deformation and does not depend on the deformation itself.

Fluids could be classified as (Figure 7):

Newtonian fluid: there was a direct proportionally between the shear stress and shear rate.

Shear-thinning: Shear stress increases less than in proportion to the shear rate. For historical reasons^[24] this fluids are also called pseudoplastics.

Shear-thickening: Shear stress increases more than in proportion to the shear rate. These fluids are also called dilatant.

Bingham plastic: they have a linear flow curve with a yield stress.

Non-Bingham plastic: they have a non-linear flow curve. They are also called non-linear viscoplastic fluids with yield stress.

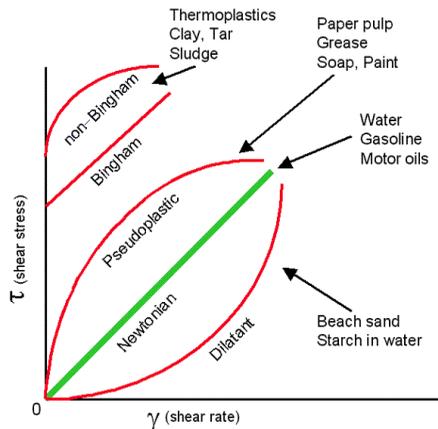


Figure 7. Flow curves of fluids.

4.OBJECTIVES

Because it has not been studied in depth applications of mesoporous silica materials as sunscreens the present work studied their properties for cosmetic use. The main objectives of this work were:

- Synthesis and study of mesoporous material to see its morphology and structure.
- Determination of process variables in emulsion formation which affect the main characteristics of it, and study what is their influence.
- Characterization of the emulsions using rheological and morphological parameters.
- Polyphenol adsorption in mesoporous silica material.
- Study of the UV filtering properties of polyphenol loaded material-emulsion mixture by radiometry.

5. EXPERIMENTAL

5.1 Materiales

En la tabla 1 se muestran los reactivos utilizados para la síntesis del material mesoporoso de sílica:

Compuesto	Fórmula molecular	Fabricante
Agua desionizada	H ₂ O	-
Synperonic® PE/P84	(EO) ₁₉ (PO) ₃₀ (EO) ₁₉	Sigma-Aldrich
Silicato de sodio	Na ₂ O(SiO ₂) _x ·xH ₂ O	Sigma-Aldrich
Ácido clorhídrico	HCl	Panreac

a) PE/P84: Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol).

b) HCl concentrado 37%.

Tabla 1. Materiales usados en la síntesis del material.

En la tabla 2 se muestran los reactivos utilizados para la síntesis de las emulsiones:

Compuesto	Fórmula molecular	Fabricante
Agua desionizada	H ₂ O	-
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	Fagron
Base F-2230 W/O	-	Derex S.A.
Miristato de isopropilo	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Sigma-Aldrich
Aceite de parafina	-	Sigma-Aldrich

a) Glicerol con pureza del 98,3%.

b) Miristato con pureza del 90%.

c) agua + glicerol = fase dispersa.

d) base + miristato + parafina = fase continua.

Tabla 2. Materiales usados en la síntesis de emulsiones.

En la tabla 3 se muestra el polifenol utilizado en la adsorción:

Compuesto	Fórmula molecular	Fabricante
(+)-Catequina hidrato	C ₁₅ H ₁₄ O ₆ ·xH ₂ O	Sigma-Aldrich

a) Pureza del 96%.

b) Mantenido a temperatura baja y sin exposición solar.

Tabla 3. Material usado en la adsorción.

En la tabla 4 se muestran los instrumentos utilizados durante la experimentación:

Equipo	Descripción
	Balanza Cobos precisión AX 200 Max/Min 200g/0,1g e/d 0,001g/0,0001g.

	<p>Reactor encamisado de 4 bocas con 100 mL de capacidad. Subministrado por Trallero and Schlee.</p>
	<p>Minireactor HME-R/100 con agitación mecánica y calefacción.</p>
	<p>Agitador de doble hélice con cuatro palas cada hélice.</p>
	<p>Agitador mecánico acoplado en el minireactor HME-R/100.</p>
	<p>Bomba peristáltica MCP Standard Ismatec. ISM 321</p>
	<p>Reómetro Thermo Scientific HAAKE MARS con un baño termostático HAAKE G25.</p>
	<p>Microscopio Optika Microscopes equipado con una cámara Moticam 2300 3.0MP Live Resolution.</p>

	<p>Equipo de Turbisoft modelo MA 2000, formado por una celda de medida destinada a un tubo cilíndrico de fondo plano, de borosilicato. Posee una fuente luminosa de $\lambda=850\text{nm}$ y de un sistema de detección óptica formado por dos detectores sincronizados: el de luz transmitida y el de retrodifusión (Backscattering).</p>
	<p>Lámpara bronceadora facial Philips como fuente de rayos UVA y UVB.</p>
	<p>Radiómetro Solar light PMA 2100.</p>

Tabla 4. Instrumentación utilizada durante la experimentación.

5.2. Métodos

5.2.1. Obtención del MCM-41

En este estudio se preparó un material mesoporoso de sílica (MCM-41) utilizando una solución de silicato de sodio como fuente de sílica y un tensioactivo no iónico como agente director de la estructura^[25].

Primero se disolvieron 4g del tensioactivo P84 en 86g de agua desionizada con ayuda de agitación y aplicando calor hasta la completa disolución del tensioactivo. Una vez el tensioactivo fue disuelto se retira la fuente de calor, manteniendo la agitación hasta llegar a temperatura ambiente. Llegados a temperatura ambiente se añadieron 12,57g de la solución de silicato. Posteriormente se añadió a la mezcla 25g de HCl concentrado y se mantuvo la agitación durante 30 minutos para que tuviera lugar la reacción de hidrólisis del silicato. Una vez pasado este tiempo se introdujo la solución en la estufa a 373K durante 24h para ayudar a la condensación de los grupos silanol.

Una vez retirado el material de la estufa se dejó enfriar a temperatura ambiente. Llegados a la temperatura ambiente se procedió a filtrar el material con un embudo Büchner por gravedad. Una vez tuvimos el material separado de la solución, este fue lavado con una mezcla

HCl(2M)/EtOH al 50% p/p. El material, filtrado y lavado, se dejó secar a temperatura ambiente durante 48h.

Para eliminar el tensioactivo que formaba la plantilla de los mesoporos se calcinó el material en la mufla a 673K. De este modo se obtuvo el material mesoporoso.

5.2.2. Obtención de emulsiones

5.2.2.1. Diseño experimental^[26]

El diseño estadístico de experimentos (DEE) o diseño experimental tiene como objetivo ayudar al experimentador a :

- Identificar los factores que pueden influir en los resultados i determinar el intervalo de valores más adecuado para cada factor.
- Planificar los experimentos para minimizar los efectos de los factores incontrolables.
- Evaluación de los efectos de los factores controlados.

De forma general se aplica el diseño experimental en sistemas donde se tienen una o más variables experimentales (y) que son dependientes o respuestas de otras llamadas variables independientes controlables o factores (x) como muestra la figura 8. Estas respuestas pueden verse afectadas no solamente por el valor de las variables independientes que controla el experimentador y sus interacciones sino también por variables ajenas a él.

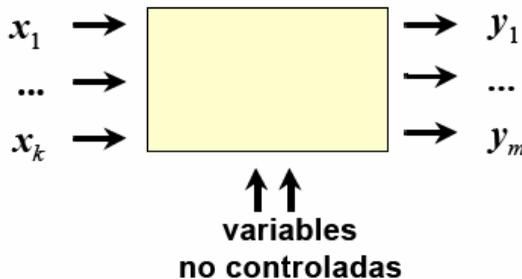


Figura 8. Representación de un sistema: factores (x), respuestas (y).

En este estudio se consideraron las siguientes etapas:

- Comprender el problema y definir el objetivo del diseño.
- Definir los factores que pueden influir en el proceso y el rango de valores que se va a estudiar.

- Escoger el diseño experimental más adecuado al sistema.
- Realizar los experimentos según el diseño escogido.
- Determinar la influencia de los factores sobre las respuestas observadas. Cuál de los factores que influyen en el proceso es el más significativo, cómo interaccionan los factores entre ellos, etc.

Para estudiar cuales son las variables más significativas en la formación de las emulsiones se eligió un diseño experimental factorial 2^3 con tres puntos centrales. Este diseño contempla como factores (x) a tres variables: velocidad de agitación (N), velocidad de adición de fase dispersa (Q) y porcentaje de fase dispersa como se puede ver en la tabla 5.

Emulsión	N [rpm]	Q [mL/min]	% fase dispersa
1	425	15	82,5
2	675	5	75,0
3	675	5	90,0
4	425	15	82,5
5	675	25	90,0
6	675	25	75,0
7	175	5	90,0
8	175	25	75,0
9	175	25	90,0
10	175	5	75,0
11	425	15	82,5

a) Emulsiones 1, 4 y 11 como puntos centrales.

Tabla 5. Diseño experimental de emulsiones 2^3 con tres puntos centrales.

5.2.2.2. Preparación de emulsiones

En este estudio se prepararon a partir del diseño experimental 11 emulsiones con diferentes variables controlables (N, Q y % de fase dispersa). Esto hizo que al variar el porcentaje de fase dispersa las cantidades de los reactivos variasen en función de esto. Se hizo una aproximación para utilizar 20g de fase continua y 60g de fase dispersa teniendo en cuenta que la capacidad del reactor era de tan sólo 100mL. En la tabla 6 se puede observar la cantidad de reactivos utilizados en cada una de las emulsiones.

Emulsión	Fase continua			Fase dispersa	
	Base F-2230 [g]	Miristato [g]	Parafina [g]	Agua [g]	Glicerol [g]
1	6,41	5,84	5,25	76,39	6,11
2	9,16	8,34	7,50	69,45	5,55
3	3,67	3,34	3,00	83,34	6,66
4	6,41	5,84	5,25	76,4	6,11

5	3,67	3,34	3,00	83,34	6,66
6	9,16	8,34	7,50	69,45	5,55
7	3,67	3,34	3,00	83,34	6,66
8	9,16	8,34	7,50	69,45	5,55
9	3,67	3,34	3,00	83,34	6,66
10	9,16	8,34	7,50	69,45	5,55
11	6,41	5,84	5,25	76,4	6,11

a) Emulsiones 1, 4 y 11 como puntos centrales.

Tabla 6. Composición de las emulsiones.

En la preparación de la fase continua se mezclaron la parafina, el miristato y la base F-2230 W/O y se mantuvieron en agitación hasta que la base se hubo disuelto formando una solución blanquecina. Por otra parte, se mezclaron el agua y el glicerol y se mantuvieron en agitación para su completa homogenización.

Una vez se prepararon ambas fases, la fase continua fue introducida en el reactor encamisado de 4 bocas y se mantuvo en agitación mientras la fase dispersa era introducida al reactor mediante una bomba peristáltica. Las diferentes velocidades de agitación utilizadas en cada emulsión y las velocidades de adición están reflejadas en la tabla 5.

Una vez toda la fase dispersa fue añadida, el sistema se mantuvo en agitación constante durante unos 10-15 minutos para su completa homogenización. Pasado este tiempo se retiró la agitación del sistema y se obtuvo de este modo las diferentes emulsiones del diseño experimental. Estas emulsiones fueron guardadas para su posterior caracterización tal como muestra la figura 9.



Figura 9. Emulsión almacenada para caracterización.

5.2.3. Adsorción de polifenoles

La adsorción de la (+)-Catequina se llevó a cabo una vez se conoció la estructura ordenada del MCM-41. Para ello se prepararon diferentes concentraciones de (+)-Catequina en etanol para poder estudiar posteriormente la isoterma de adsorción de este polifenol en nuestro

material. La tabla 7 muestra las concentraciones de la soluciones preparadas de (+)-Catequina en etanol así como la cantidad necesaria de polifenol utilizada.

Concentración [mg/mL]	Peso (+)-Catequina [mg]
5	125
10	250
15	375
20	500
25	625
30	750
35	875

a) Todas las soluciones se llevaron a cabo en matraces aforados de 25mL.

b) Todas las soluciones fueron disueltas en etanol.

c) Las soluciones fueron guardadas preservadas de la luz solar para evitar degradación.

Tabla 7. Disoluciones de (+)-Catequina.

Una vez preparadas las diferentes soluciones, se introdujeron en diferentes viales ambarinos 5mL de cada solución con 30 mg del MCM-41 y se mantuvieron en agitación durante 3 días estando preservados de la luz solar para evitar la degradación del polifenol con el fin de que el polifenol se adsorbiera en el material.

Pasados los 3 días, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, se retiraron los viales y se procedió al filtrado del contenido de los mismos. El filtrado se llevó a cabo con una bomba de vacío conectada a un matraz Kitasato. Se utilizó una placa filtrante con filtros de celulosa de 0,45 μ m para separar el material de las soluciones. La figura 10 muestra el montaje utilizado para ello.



Figura 10. Filtrado del material con el polifenol.

Una vez filtrado el material, éste se guardó en viales ambarinos para su posterior caracterización por termogravimetría.

5.2.4. Obtención del filtro solar

Una vez se hubo obtenido el material con el polifenol adsorbido se llevó a cabo la preparación de la muestra para ver su eficacia como filtro solar. Para ello se prepararon 2g de filtro solar con un 15% de material con polifenol y un 85% de emulsión. Una vez preparado el filtro, se prepararon una muestra solo con la emulsión, otra con la emulsión y el material y tres muestras de marcas comerciales. Todas las muestras fueron posteriormente diluidas en 2,5mL de aceite de parafina para su caracterización mediante radiometría.

5.3. Instrumentos

5.3.1 Microscopio óptico

El microscopio compuesto u óptico^[27] utiliza lentes para ampliar las imágenes de los objetos observados. Puede ser monocular, y constar de un solo tubo, o binocular cuando posee dos tubos. Éstos últimos presentan ventajas tales como mejor percepción de la imagen, más cómoda la observación y se perciben con mayor nitidez los detalles.

En este estudio se utilizó el microscopio óptico con el objetivo de estudiar las características de las emulsiones realizadas. Se introdujo una gota de emulsión en el portaobjetos y ésta fue diluida con una gota de parafina para poder visualizar las gotas de la emulsión separadas para su cuantificación posterior. De este modo obtuvimos (como se puede ver en la figura 11) imágenes de las gotas de cada emulsión, con las cuales y con ayuda del programa *Motic Images* se pudo hacer un estudio sobre el diámetro de gota y el diámetro de gota medio.



Figura 11. Imagen microscópica de las gotas de una emulsión.

5.3.2. Turbiscan

El turbiscan es un instrumento que mide la turbidez de la muestra, de manera que puede detectar la separación de fases de la muestra. El equipo está constituido por una celda destinada a contener un tubo de borosilicato, de fondo plano y de una fuente luminosa ($\lambda=850$ nm) que se desplaza verticalmente y realiza un barrido de unos 65mm de altura a lo largo del tubo. Posee un sistema de detección óptica con dos detectores sincronizados: un detector de luz transmitida en el eje de la fuente (0°) y un detector de retrodifusión (Back Scattering) que mide la luz dispersada a un ángulo de 135° . La variación de la luz con el tiempo es una medida de la velocidad a la cual se desestabiliza la emulsión.

En este trabajo se realizaron medidas de la turbidez de las emulsiones durante varios días después de su síntesis para poder estudiar la estabilidad de cada una de ellas a lo largo del tiempo. Para ello se introdujo unos 5 mL de emulsión en los tubos de manera que se hiciera una medida constante a una misma altura para poder hacer el posterior estudio de la estabilidad.

5.3.3. Reómetro

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales cuando se les aplica una fuerza externa. Incluye desde el fenómeno del flujo irreversible hasta otros casos de deformación que pueden o no dar lugar a un cambio de la posición de los elementos del material.

5.3.3.1. Esfuerzo umbral

El esfuerzo umbral (τ_0) es la resistencia de un fluido en el reposo. En cierto modo da una idea de cómo es la estructura del material. Para algunos materiales se necesita un valor mínimo de esfuerzo para que éstos empiecen a fluir. De este modo se puede asumir que el material se comporta como un sólido para valores de esfuerzo bajos, y a partir de cierto valor empieza a fluir comportándose como un líquido.

A partir de los ensayos de esfuerzo umbral podemos clasificar las emulsiones como fluidos de tipo newtoniano o no newtoniano a partir de la ecuación 1:

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n$$

Ecuación 1. Ley de fluidos newtonianos.

Los fluidos no newtonianos presentaran un valor de $\tau_0 > 0$. Esto se debe a que son fluidos que necesitan de un esfuerzo umbral para dejar de comportarse como un sólido. Para las emulsiones se espera un comportamiento de este tipo ya que son fluidos de tipo viscoelástico.

En este estudio las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente y se colocaron en el reómetro Thermo Scientific HAAKE MARS utilizando el accesorio de geometría cono-placa de 35mm serrado justo después de su síntesis. Se utiliza este accesorio para evitar que la muestra resbale, ya que si esto ocurriera los resultados no sería correctos. Las medidas se tomaron en todos los casos a temperatura ambiente.

5.3.3.2. *Viscoelasticidad*

Un material que se comporta de manera viscoelástica se deforma cuando es sometido a un esfuerzo, y parte de esta energía es disipada en forma de calor y la otra es almacenada por el material y se utiliza para recuperar de manera parcial la forma original del material cuando la fuerza ha desaparecido.

Se han realizado dos ensayos: El barrido de esfuerzos y el barrido de frecuencias. El barrido de esfuerzos consiste en someter a la muestra a una serie ascendente de esfuerzos bajo una frecuencia de oscilación constante. Este ensayo nos permite obtener el rango de viscoelasticidad lineal. En esta zona la relación entre el esfuerzo y la deformación sólo es función del tiempo o de la frecuencia y no depende de la magnitud del esfuerzo aplicado. Además en esta zona se realizan mediciones sin modificar la estructura del material en reposo.

El barrido de frecuencias consiste en aplicar al material una deformación o esfuerzo sinusoidal a diferentes frecuencias. Pero la amplitud de la deformación o el esfuerzo aplicado debe ser pequeña y estar dentro del rango de viscoelasticidad lineal determinado por el experimento de barrido de esfuerzos. De este ensayo, el reómetro proporciona valores de las variables G' (módulo de almacenamiento) y de G'' (módulo de pérdidas). Estas variables tienen sentido físico, de forma que G' está relacionado con la parte de energía almacenada, es decir, que puede recuperarse, y que nos da una idea de la elasticidad del material, mientras que G'' está relacionado con la energía que se disipa, y por lo tanto es una medida del carácter viscoso del material.

Las muestras fueron tratadas de manera análoga a las muestras utilizadas para determinar el esfuerzo umbral.

5.3.4. SEM

El microscopio de "scanning"^[27] enfoca (con ayuda de dos o tres lentes convergentes situadas en serie) un haz muy fino e intenso (puede llegar a 150 Å de diámetro) de electrones sobre la superficie a estudiar. Al incidir sobre la superficie, causan la emisión secundaria de electrones propios del material junto con los reflejados. Los electrones emitidos desde la superficie del material son recogidos por un detector de centelleo. La corriente resultante, después de ser amplificada, se encarga de regular la intensidad de un rayo luminoso que incide en la pantalla de visualización.

Este tipo de microscopio proporciona unas imágenes con una fuerte sensación de relieve de las formas externas del material. De este modo se puede tener una idea de la morfología que ha adoptado el material. La muestra fue preparada sobre un soporte con superficie pegajosa donde se puso el material en forma de una fina capa de polvo, posteriormente fue introducido en el SEM.

5.3.5. TEM

Los microscopios de transmisión^[27] representan la mayoría de microscopios electrónicos que funcionan alrededor del mundo. El material a observar se sitúa entre la fuente productora de electrones y un sistema formador de imágenes. La ayuda de las lentes para formar la imagen supone un notable acortamiento de la longitud de la columna respecto de si no interviniesen lentes. Las lentes pueden ser electrostáticas o electromagnéticas. El número de lentes aumenta a medida que el rendimiento proporcionado por un instrumento es mayor.

El rayo electrónico, después de atravesar la muestra y bajo la acción de lentes proyectoras, forma la imagen sobre una pantalla fluorescente o sobre una placa fotográfica. Una vez obtenemos la imagen, esta se calibra para obtener imágenes resolutivas que nos darán información de la estructura del material.

5.3.6. BET

5.3.6.1. *Isotermas de adsorción*

En los materiales líquidos las superficies de estos se miden a partir de la tensión superficial que estos presentan. En el caso de los sólidos, esta magnitud no es fácil de determinar y por ende se realiza de un modo distinto. En los sólidos, para determinar la superficie^[28], se mide

directamente la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión P del gas en equilibrio con el sólido.

La superficie del sólido debe encontrarse inicialmente limpia, para lo que se calienta el sólido en alto vacío. Alternativamente puede evaporarse y recondensar el sólido en alto vacío, bombardear la superficie con iones o romper el cristal sólido en el vacío generando así una superficie limpia. El sólido se introduce entonces en un recipiente con una cantidad conocida de gas (a través de la presión por ejemplo) y se deja que se alcance el equilibrio. Repitiendo el experimento a distintas presiones se obtienen datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión en equilibrio a una temperatura dada.

Estos datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión de gas que queda en equilibrio tomados a una misma temperatura constituyen la Isoterma de adsorción. En las isotermas de adsorción de sólido se representa la presión de gas en equilibrio (P) en el eje X, mientras que en el eje Y se representa la cantidad adsorbida.

Las isotermas experimentales pueden clasificarse en cinco tipos^[29]:

Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con P hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.

Tipo II: es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. El proceso de desorción no es de equilibrio mientras que el de adsorción si, de ahí la histéresis (Figura 12).

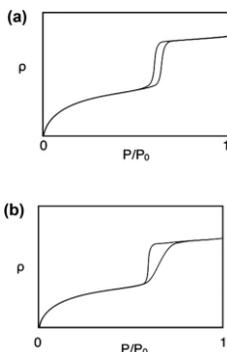


Figura 12. Isothermas de adsorción/desorción (a) tipo IV y (b) tipo V según IUPAC, mostrándose la histéresis del tipo H1 y H2 respectivamente (imagen extraída de Monson, ref. 29).

5.3.6.2 Isotherma de BET

La isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisiorción sobre la inicial, motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Si se admite la posibilidad de formación de multicapas, el crecimiento sería indefinido hasta producirse la condensación del gas.

La isoterma más usada para analizar la adsorción en multicapas se denomina isoterma BET. Para su deducción se parte de tres supuestos:

- Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
- La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

El objetivo es calcular la relación entre el número total de moléculas adsorbidas (n) y el número total de centros de adsorción (n_0). A diferencia de la isoterma de Langmuir, ahora el número de moléculas adsorbidas no coincide con el de posiciones ocupadas, ya que puede haber posiciones con más de una molécula. A partir de la isoterma de BET obtenemos la superficie del material MCM-41.

5.3.7. TGA

La termogravimetría es una técnica de análisis gravimétrico que se utiliza en muestra que presentan un cambio de peso en relación con los cambios de temperatura. Se basan en un

análisis con alto grado de precisión en tres medidas: peso, tiempo y cambio de la temperatura. El material se somete a cambios de temperatura graduales y se va registrando el peso de la muestra constantemente, de este modo obtenemos unas curvas de pérdida de peso respecto al tiempo y la temperatura. Las curvas obtenidas necesitan de una transformación para poder interpretar los resultados obtenidos.

En este estudio la termogravimetría ha sido utilizada para determinar la cantidad de polifenoles adsorbidos en la superficie del material. De este modo podemos construir una isoterma de adsorción.

5.3.8. Radiómetro

Un radiómetro es un dispositivo para medir el flujo radiante (potencia) de la radiación electromagnética. Generalmente, el término radiómetro denota un detector de radiación de infrarrojos o detector de ultravioleta sin embargo, también incluye detectores que operan en cualquier longitud de onda electromagnética.

En este estudio se utilizó un radiómetro Solar light PMA 2100 con un detector de radiación UV procedente de una lámpara con $\lambda = 254$ nm. Las muestras se colocaron sobre un cristal de cuarzo de 2 mm de grosor y fueron extendidas con ayuda de un aplicador para crear una capa de grosor constante de $250 \mu\text{m}$ como se muestra en la figura 13.



Figura 13. Montaje del radiómetro para detección UV.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Emulsiones

6.1.1. Estabilidad

Para determinar la estabilidad de nuestro sistema de emulsiones, se realizaron medidas durante varios días con el Turbiscan para comprobar la desestabilización de éstas con el tiempo mirando la variación del Backscattering como muestra la figura 14.

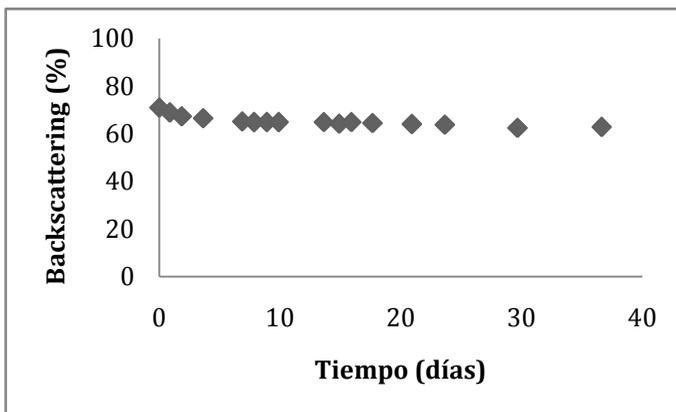


Figura 14. Evolución del Backscattering de la emulsión 1 después de 30 días.

Como se puede apreciar en el gráfico, no han habido cambios significativos en la estabilidad de la emulsión al cabo de 30 días. Esto se debe a las condiciones experimentales en las cuales se llevó a cabo la emulsión, siendo las variables no controlables (la velocidad de agitación y la de adición) las que hacen que las emulsiones sean más o menos estables (ver anexo 1).

Con el propósito de evaluar cómo afectan los factores a las variables de respuesta se utiliza el programa estadístico Statgraphics 5.1 para obtener el gráfico de Pareto (figura 15). Este gráfico nos muestra que variables tienen una influencia con las variables de respuesta elegidas.

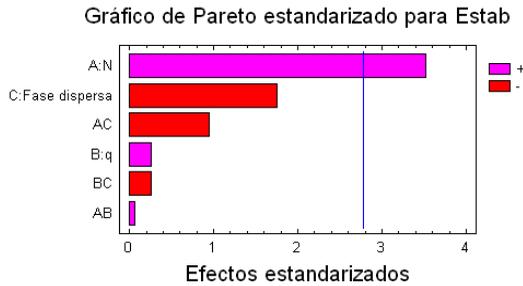


Figura 15. Gráfico de Pareto para la estabilidad.

Este gráfico muestra que solo hay un factor significativo para la variable de respuesta de la estabilidad de las emulsiones en el rango estudiado. Por ende, la estabilidad de las emulsiones vendrá determinada por la velocidad de agitación (N).

Mediante el programa Statgraphics 5.1 también se pueden obtener las superficies de respuesta para las diferentes variables. La figura 16 muestra la superficie de respuesta para la estabilidad de las emulsiones, teniendo fija una de las variables controlables que no afecta en la estabilidad como por ejemplo el porcentaje de fase dispersa.

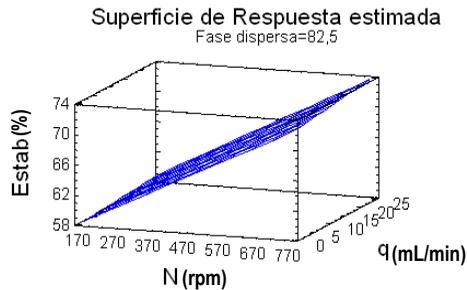


Figura 16. Superficie de respuesta de la estabilidad a un porcentaje de fase dispersa fijo.

Como podemos comprobar a partir de la superficie de respuesta, existe una relación directa entre la estabilidad y la velocidad de agitación (N). De manera que cuanto mayor es la velocidad de agitación, mayor estables son las emulsiones obtenidas.

A partir de los datos experimentales sobre las variables controlables y las variables respuesta, con el Statgraphics 5.1 podemos obtener una ecuación (ecuación 2) que predice cómo será una variable respuesta a partir de los valores de las variables de control.

$$\text{Estabilidad} = 49,9967 + 0,093245 \cdot N + 0,514675 \cdot q + 0,0548 \cdot F_{\text{disp}} + 0,000039 \cdot N \cdot q - 0,000849333 \cdot N \cdot F_{\text{disp}} - 0,0059 \cdot q \cdot F_{\text{disp}}$$

Ecuación 2. Estabilidad de las emulsiones en función de las variables controlables.

6.1.2. Diámetro de gota

Para poder evaluar el diámetro de las gotas se tomaron diferentes fotografías de las muestras en el microscopio, y de cada fotografía se midió el diámetro de 25 gotas mediante el software asociado al microscopio Motic Images Plus 2.0. De este modo se obtuvieron datos de 200 gotas (se miden entre 6-10 fotografías por muestra).

A partir del tamaño de las gotas medidas se realiza una distribución de diámetros de gota para cada una de las emulsiones (figura 17).

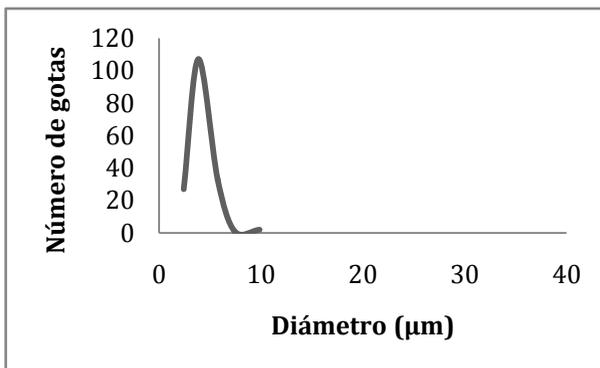


Figura 17. Distribución de diámetro de gota de la emulsión 1.

Como se puede comprobar, las condiciones experimentales son determinantes en el tamaño de las gotas, ya que una emulsión con alta velocidad de agitación puede romper las gotas y hacer disminuir el diámetro de las mismas.

Para evaluar que parámetros influyen en el diámetro de las gotas utilizaremos el gráfico de Pareto para esta variable frente a las variables de control como muestra la figura 18.

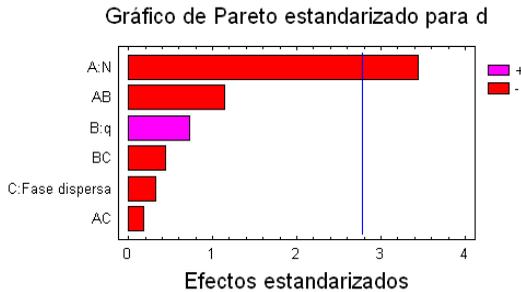


Figura 18. Gráfico de Pareto para el diámetro de gotas.

Este gráfico muestra que sólo existe una variable que tenga un efecto importante sobre el diámetro de gota. Como ya hemos dicho anteriormente, la velocidad de agitación (N) es un parámetro importante en la formación de las gotas, ya que a velocidades bajas las gotas pueden agregarse, pero a velocidades altas éstas tienden a romperse y ser más pequeñas.

A partir de la superficie de respuesta podemos ver cómo es la relación entre el diámetro de las gotas, la velocidad de agitación y otro factor a partir de una composición fija de fase dispersa como muestra la figura 19.

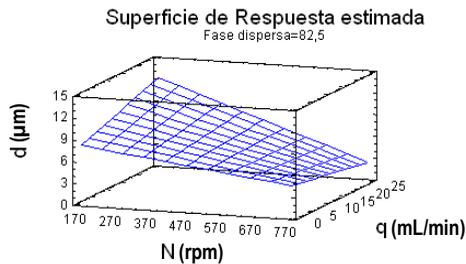


Figura 19. Superficie de respuesta del diámetro de gota a un porcentaje de fase dispersa fijo.

Como se puede comprobar del gráfico de Pareto, el diámetro de gota se ve afectado por la velocidad de agitación. Así para velocidades de agitación pequeñas con rápida adición de la fase dispersa obtenemos gotas grandes y para velocidades de agitación grande con lenta adición de la fase dispersa obtenemos gotas pequeñas.

A partir de los datos experimentales sobre las variables controlables y las variables respuesta obtenemos una ecuación (ecuación 3) que predice cómo será el diámetro de gota a partir de los valores de las variables de control.

$$d = 2,81937 + 0,000975 \cdot N + 0,674725 \cdot q + 0,0776667 \cdot F_{\text{disp}} - 0,000407 \cdot N \cdot q - 0,0000866667 \cdot N \cdot F_{\text{disp}} - 0,0053 \cdot q \cdot F_{\text{disp}}$$

Ecuación 3. Diámetro de gota en función de las variables de control.

6.1.3. Esfuerzo umbral

Para evaluar el esfuerzo umbral (τ_0) de las diferentes emulsiones, se llevaron a cabo experimentos con el reómetro para determinar el esfuerzo que se necesita para hacer que las emulsiones fluyan (tabla 8).

Emulsión	τ_0 [Pa]
1	29
2	10
3	180
4	39
5	91
6	8
7	27
8	1
9	38
10	1
11	28

Tabla 8. Esfuerzo umbral de las emulsiones.

Como se puede ver en esta tabla cada una de las emulsiones presenta valores diferentes de esfuerzo umbral, excepto los puntos centrales que muestran un valor de esfuerzo umbral parecido (muestras 1,4 y 11). Esto se debe a que las condiciones experimentales de las emulsiones son diferentes y esto hace que las variables controlables tengan un efecto en el esfuerzo umbral.

Con el fin de evaluar las variables controlables que influyen sobre los ensayos del esfuerzo umbral de nuestras emulsiones podemos hacer uso del gráfico de Pareto como muestra la figura 20.

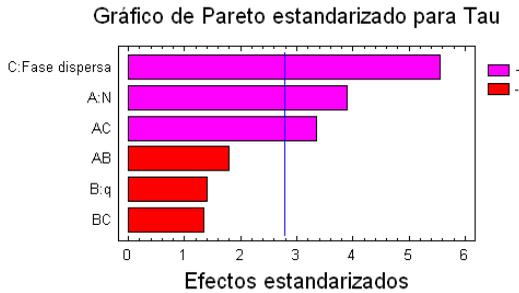


Figura 20. Gráfico de Pareto del esfuerzo umbral.

El gráfico muestra que existe una relación entre el esfuerzo umbral y dos de las variables de control: el porcentaje de fase dispersa y la velocidad de agitación. Esto se debe a que la viscosidad de las emulsiones dependen sobretodo de la fase dispersa. Para grandes concentraciones de fase dispersa y agitación suave obtenemos emulsiones más bien líquidas, mientras que para grandes concentraciones y gran agitación obtenemos emulsiones más viscosas. . Si existe una fracción de fase dispersa alta, las gotas están muy juntas las unas a las otras de manera que la emulsión se hace mucho más compacta y el fluido cuesta más que fluya.

Para ver una representación de esta dependencia entre factores utilizamos la superficie de respuesta para la variable del esfuerzo umbral como muestra la figura 21.

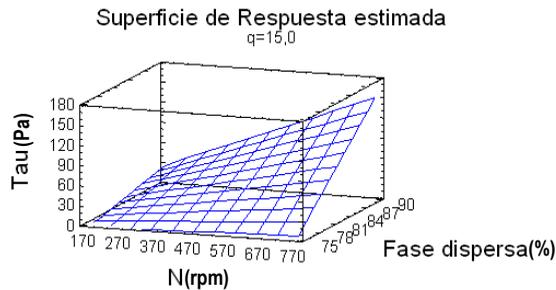


Figura 21. Superficie de respuesta del esfuerzo umbral a velocidad de adición constante.

Como podemos comprobar del gráfico de Pareto, existe una relación directa entre el esfuerzo umbral de las emulsiones con el porcentaje de fase dispersa de éstas a una velocidad de adición (q) constante. Se puede ver también que la velocidad de agitación (N) influye claramente en el esfuerzo umbral ya que los valores más grandes de esfuerzo umbral corresponden a velocidades de agitación mayores.

A partir de los datos experimentales sobre las variables controlables y las variables respuesta obtenemos una ecuación (ecuación 4) que predice cómo será el esfuerzo umbral a partir de los valores de las variables de control.

$$\tau_0 = -170,722 - 0,8575 \cdot N + 11,6175 \cdot q + 1,78333 \cdot F_{\text{disp}} - 0,0051 \cdot N \cdot q + 0,0126667 \cdot N \cdot F_{\text{disp}} - 0,126667 \cdot q \cdot F_{\text{disp}}$$

Ecuación 4. Esfuerzo umbral en función de las variables de control.

6.1.4. Módulo elástico (G') y módulo de almacenamiento (G'')

Se han realizado ensayos de barrido de esfuerzos, para poder obtener el rango de viscoelasticidad lineal de nuestras emulsiones y de barrido de frecuencias para obtener los valores de G' y G''. Para ello se llevaron a cabo experimentos de esfuerzo oscilatorio con el reómetro sobre las muestras con el fin de determinar el rango de viscoelasticidad lineal. Una vez obtenida ésta, se aplicó un experimento de frecuencia oscilatoria que nos facilitó los valores de G' y G'' como muestra la tabla 9.

Emulsión	G' [Pa]	G'' [Pa]
1	408	35,64
2	201	51,49
3	1599	43,38
4	525	42,21
5	1648	41,81
6	140	52,97
7	216	24,49
8	3,39	10,01
9	363	21,36
10	4,51	10,97
11	214	24,07

Tabla 9. Resultados de G' y G'' para las diferentes emulsiones.

Como se puede ver en esta tabla cada una de las emulsiones presenta valores diferentes de G' y G''. Esto se debe a que las condiciones experimentales de las emulsiones son diferentes y esto hace que las variables controlables tengan un efecto en ellos.

Con el fin de evaluar las variables controlables que influyen sobre el ensayo de G' de nuestras emulsiones podemos hacer uso del gráfico de Pareto como muestra la figura 22.

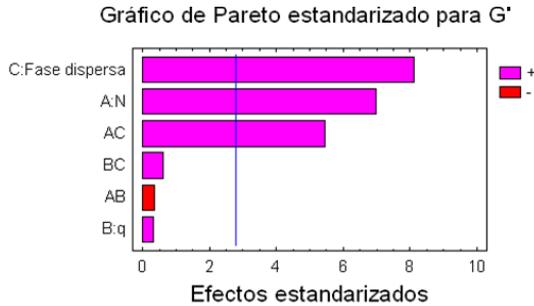


Figura 22. Gráfico de Pareto de G'.

Como se puede observar del gráfico podemos ver que existe una relación entre G' y el porcentaje de fase dispersa y también con la velocidad de agitación (N).

Para visualizar cómo es esta relación utilizamos la superficie de respuesta de G' sobre estas dos variables manteniendo la velocidad de adición constante como muestra la figura 23.

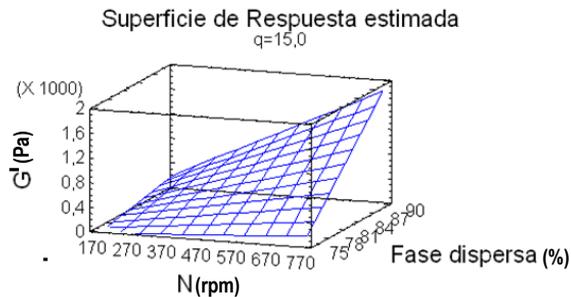


Figura 23. Superficie de respuesta de G' a velocidad de adición constante.

Como podemos observar de la superficie de respuesta, existe una relación entre el valor de G' y las variables de velocidad de agitación y porcentaje dispersa. Esto se debe que a mayores concentraciones y mayores velocidades se obtienen emulsiones que tienen mayor comportamiento elástico conferido por las gotas de la fase dispersa de la emulsión.

La ecuación 5 nos permite hacer una aproximación del valor de G' a partir de los valores de las variables controlables.

$$G' = 977,716 - 11,2172 \cdot N - 30,4744 \cdot q - 14,6276 \cdot F_{disp} - 0,00790582 \cdot N \cdot q + 0,15559 \cdot N \cdot F_{disp} + 0,43022 \cdot q \cdot F_{disp}$$

Ecuación 5. G' en función de las variables de control.

Con el fin de evaluar las variables controlables que influyen sobre el ensayo de G'' de nuestras emulsiones podemos hacer uso del gráfico de Pareto como muestra la figura 24.

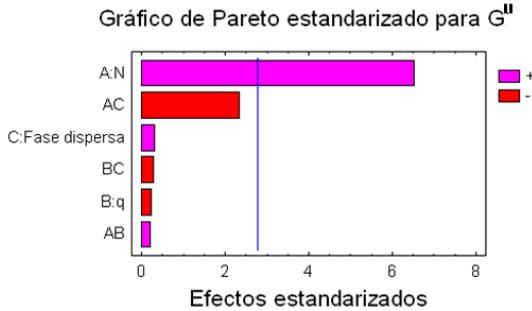


Figura 24. Gráfico de Pareto de G'' .

Como se observa del gráfico, el módulo de pérdidas sólo tiene dependencia con la velocidad de agitación. Esto se debe a que la velocidad de agitación afecta directamente a la viscosidad de las emulsiones y por lo tanto a G'' .

Para visualizar cómo es esta dependencia utilizamos la superficie de respuesta de G'' sobre estas dos variables manteniendo la velocidad de adición constante como muestra la figura 25.

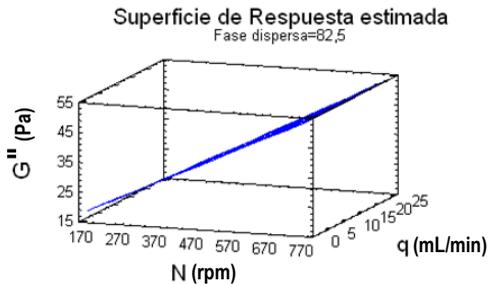


Figura 25. Superficie de respuesta de G'' con porcentaje de fase dispersa constante.

Como se puede observar del gráfico existe una dependencia entre G'' y la velocidad de agitación (N). También se observa que aunque cambiemos la velocidad de adición, el valor de G'' prácticamente no sufre cambios. Esto es debido a que a un porcentaje de fase dispersa fijo y a una alta agitación la viscosidad de la emulsión resultante no variará apenas aunque variemos la velocidad de adición.

La ecuación 6 nos permite hacer una aproximación del valor de G'' a partir de los valores de las variables controlables.

$$G'' = -113,137 + 0,301153 \cdot N + 0,582904 \cdot q + 1,47491 \cdot F_{\text{disp}} + 0,000200406 \cdot N \cdot q - 0,00294237 \cdot N \cdot F_{\text{disp}} - 0,00873166 \cdot q \cdot F_{\text{disp}}$$

Ecuación 6. G'' en función de las variables de control.

6.2. Material mesoporoso de sílica

6.2.1. Estructura

El material mesoporoso ordenado es característico por su estructura de mesoporos organizados de forma hexagonal. Para obtener la estructura de nuestro material se le realizaron dos ensayos con microscopio electrónico: SEM para la morfología y TEM para la estructura.

En la figura 26 podemos ver la morfología que ha adoptado el material sintetizado a partir de la ruta CSA con un tensioactivo de tipo no iónico.

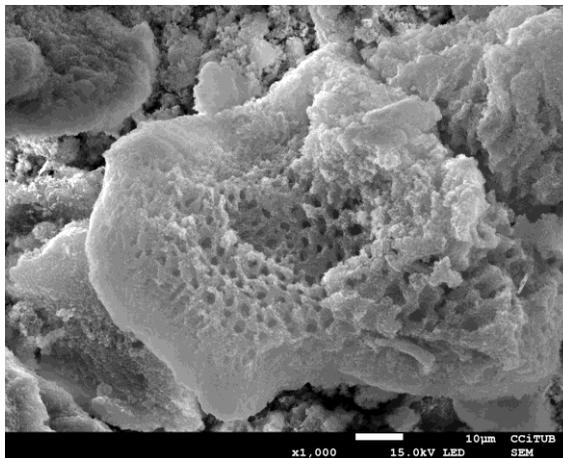


Figura 26. Morfología del material mediante SEM a 1000 aumentos.

En la imagen se puede observar que el material presenta poros, pero con la resolución actual no podemos saber si la estructura de éstos es ordenada. Para ello necesitamos una técnica con mayor resolución como el TEM, que nos permitirá comprobar que nuestro material tiene la estructura característica del MCM-41. La figura 27 muestra la imagen de la estructura del material obtenida por TEM.

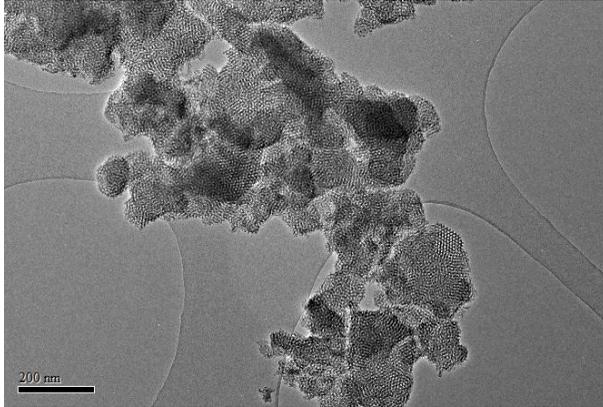


Figura 27. Estructura del material mediante TEM a 15000 aumentos.

Mediante esta imagen podemos ver que el material presenta una estructura ordenada que se extiende a toda la muestra. Para comprobar que la estructura del material es la deseada (estructura de poros hexagonales) necesitamos una imagen con más aumentos. La figura 28 muestra la estructura ampliada del material.

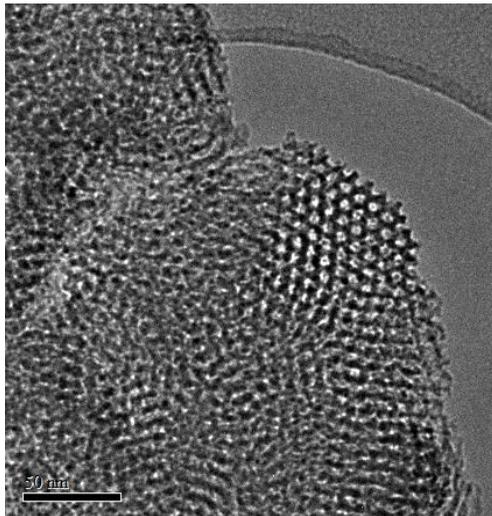


Figura 28. Estructura del material mediante TEM a 60000 aumentos.

Como se puede apreciar en la imagen la estructura alrededor de los poros es de tipo hexagonal, con lo que podemos afirmar que el material sintetizado está ordenado.

6.2.2. Área Superficial

Para calcular el área superficial de nuestro material se utilizó como método la isoterma de BET. A partir de la cantidad de un gas adsorbido en la superficie del material se hizo el cálculo del área superficial del material como muestra la figura 29.

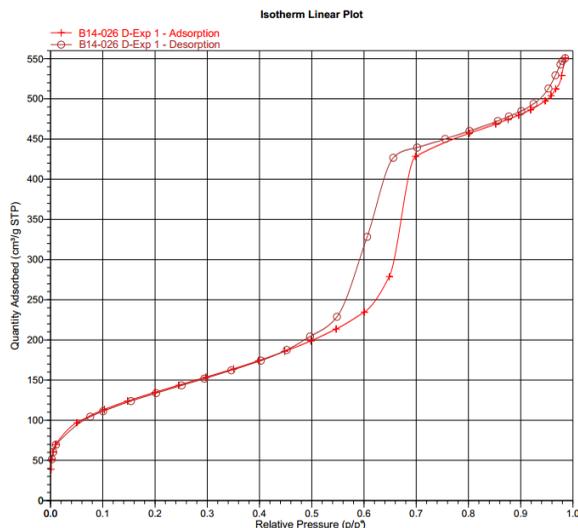


Figura 29. Isotherma de BET del material.

A partir de los datos obtenidos con la isoterma de BET se determinó que el material tenía un área superficial de $482.15 \pm 5.27 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poros de $0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ (lo que indica que tenemos una distribución estrecha y por tanto un material homogéneo) y un tamaño de poro de 7.07 nm (tamaño superior al necesario para que la catequina se pueda introducir dentro del canal mesoporoso).

6.3. Adsorción de polifenoles

La adsorción de la (+)-Catequina se llevó a cabo en 7 muestras con concentraciones diferentes de polifenol como ya se ha dicho anteriormente. Estas muestras se llevaron a TGA para poder calcular su isoterma de adsorción. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10.

Muestra	Adsorción [mg pol./mg muestra]	Concentración líquido [mg pol. /mL]
Blanco	0,000	0,00
1	0,030	5,96
2	0,167	8,30

3	0,032	14,79
4	0,043	19,61
5	0,042	24,94
6	0,049	29,62
7	0,054	34,63

Tabla 10. Adsorción de (+)-Catequina mediante TGA.

Como se puede observar, la adsorción del polifenol sigue una tendencia ascendente a medida que aumentamos la concentración de la solución de (+)-Catequina (la muestra dos presenta un valor dispar posiblemente debido a un error experimental).

A partir de los datos obtenidos en la tabla 10, hacemos una representación de la concentración del líquido, frente a la concentración de la disolución de polifenol tal como muestra la figura 30 para ver la tendencia que tiene a partir de la ecuación de Langmuir (ec. 7).

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{k \cdot c}{1 + k \cdot c}$$

Ecuación 7. Ecuación de Langmuir.

Donde k , c , y Γ_{max} representan la constante de Langmuir, la concentración de equilibrio de (+)-Catequina en la disolución y la máxima cantidad de polifenol adsorbida por cantidad de material utilizado respectivamente.

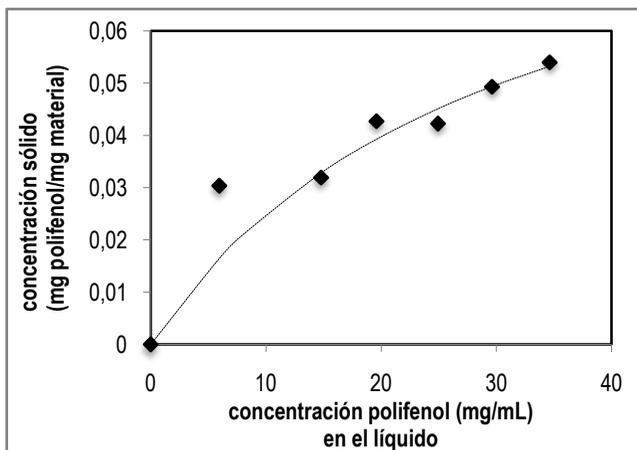


Figura 30. Curva de adsorción. Datos experimentales (puntos negros) y ajuste a la isoterma de Langmuir (línea discontinua).

Como se puede observar en el gráfico la adsorción del polifenol tiende a aumentar a medida que la concentración de la disolución es mayor. Esto ocurre sin embargo sólo hasta que llegamos a la máxima adsorción posible, donde la curva se mantendrá en este valor aunque aumentemos la concentración de la solución de polifenol.

Para conocer la adsorción máxima de nuestro polifenol en el material a partir de los datos obtenidos, hacemos una linealización para obtener la isoterma de Langmuir a partir de la cual podemos obtener este valor. La figura 31 muestra la linealización de la isoterma de Langmuir de nuestra adsorción, propuesta por Lineweaver-Burk mediante la cual al representar $1/\Gamma$ frente a $1/c$ la pendiente de la recta corresponde a $1/(\Gamma_{\max} \cdot k)$ y la ordenada en el origen a $1/\Gamma_{\max}$.

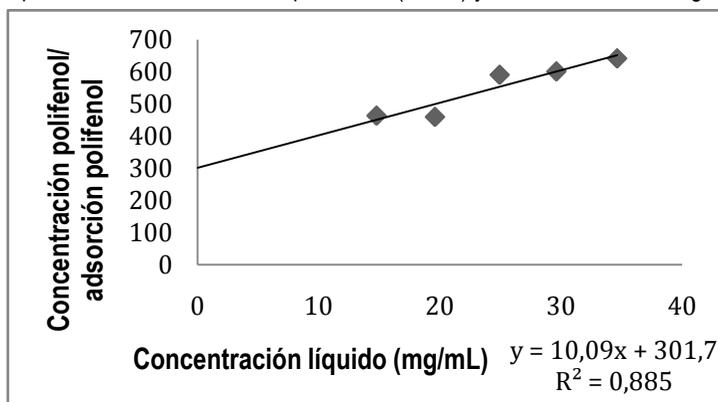


Figura 31. Linealización de la isoterma de Langmuir.

A partir de la recta obtenida encontramos el valor de adsorción máxima de nuestro polifenol y también el valor de la constante de equilibrio. Para la adsorción de la (+)-Catequina en el material se ha obtenido una adsorción máxima de 0,099 mg polifenol/mg de material (calculado a partir del pendiente de la recta) y una constante de equilibrio K de 0,033 (calculada a partir de la intersección con el eje y de la recta).

6.4. Materiales como filtros UV

Para comprobar la eficacia como filtro solar de nuestro material con el polifenol adsorbido se llevaron a cabo ensayos mediante radiometría a partir de medidas de la radiación UV obtenida con una lámpara con $\lambda = 254$ nm. Se utilizaron muestras comerciales para comparar la magnitud de valores de nuestro filtro con los de otros. La tabla 11 muestra los resultados obtenidos.

Muestra	Radiación [W/m²]
Cristal de cuarzo(blanco)	13,10
Emulsión	3,68
Emulsión + Material	3,48
Emulsión + Material (15% Catequina)	3,90
Biotherm factor 50	0,03
Lactovit factor 15	0,25
Delial factor 15	0,13

a) Las muestras fueron diluidas en 2,5mL de parafina antes de aplicarlas.

Tabla 11. Radiación UV sobre los filtros solares.

Como se puede comprobar de la tabla 11, el valor obtenido para el filtro solar (emulsión + material al 15% de catequina) no muestra el valor esperado. En comparación con sus antecesores que sí que presentaban una disminución de la radiación UV, el filtro solar presenta un valor más elevado y por lo tanto esto se puede deber a errores experimentales, puesto a que se realizaron varias medidas con muestras de lo mismo y los resultados seguían sin ser concluyentes.

En referencia a comparar el poder filtrante de nuestro material frente a las marcas comerciales se puede ver claramente una diferencia abismal entre la radiación que filtran los filtros preparados frente a nuestro material. Esto se debe principalmente a que los filtros comerciales no presentan tan solo 3 componentes como el que se ha preparado al largo de este trabajo, por lo tanto la complejidad de la matriz hace que estos no sean comparables al filtro preparado. Por lo tanto no podemos conocer qué valor de SPF (Solar Protection Factor) tendría teóricamente nuestro filtro solar. Para poder mejorar esto habría que preparar las emulsiones con productos que ayuden a la protección solar.

7. CONCLUSIONS

We could see from the results that the synthesis of an ordered mesoporous silica material was easy to achieve by following a CSA route and using a non-ionic surfactant, which made the synthesis more respectful with the environment because of its properties. Also the CSA route gave a successful hexagonal structure and high surface area, which can be sometimes difficult to get.

In reference to the emulsion synthesis we could observe that response variables such as drop size, stability or rheology were directly affected by the controllable variables used in the synthesis (stirring rate and dispersed phase rate). We could see that more concentrated emulsions with higher stirring rate led to more stable emulsions, which were needed for later use on cosmetic application of sunscreen.

The adsorption of (+)-Catechin depended first on the material specific surface, because the more surface we had the more polyphenol we could adsorb on it. We could see also that there was a limit for it, which was determined with Langmuir's isotherm.

The obtained material showed some sunscreen properties, but due to inconsistencies between results we could not determine if we could use it or not as a sunscreen. Results showed that the material had some solar radiation filtering properties, but not comparable to the commercial ones due to complex matrix. So to see if material with adsorbed polyphenol could be used as sunscreen it should be prepared in a commercial like matrix in further works.

8. REFERENCIAS Y NOTAS

1. Meynem, V.; Cool, P.; Vansant, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2009**, *125*, 170-223.
2. Ciesla, U.; Schüth, F. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. **1999**, *27*, 131-149.
3. Taguchi, A.; Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2005**, *77*, 1-45.
4. Wan, Y.; Zhao, D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chemical reviews*. **2006**, Vol. 107; Number 7.
5. Wang, C.; Chen, D.; Jiao, X. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 023001 (11pp).
6. Osterholtz, F. D.; Pohl, E. R. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review. *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1992**, *6*, 127-149.
7. Schubert, U.; Hüsing, N. Synthesis of inorganic materials; Wiley-VCH, **2005**.
8. Iler, R. K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry; Wiley, **1979**.
9. Mihranyan, A.; Ferraz, N.; Strømme, M. Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics. *Progress in Materials Science*. **2012**, *57*, 875-910.
10. Brueninghaus, U. Kropf C. WO 2001095864.
11. Arvanitidou, E.; Boyd, T.J.; Fruge, L.; Gaffar, A. Viscio, D.; Xu, G. US 20070020201.
12. Banowski, B.; Foerster, T.; Heller, M. Kropf C. DE 10028207.
13. Giroud, F.; Nocerino, C.; Sturlag, J. FR 2814068.
14. Tsai, M. WO 2010091529.
15. Chen, J.; McGinnis, J.F.; Patil, S.; Seal, S.; Sezate, S.; Wong, L. US 20070202193.
16. Jain, S.K.; Jain, N.K. Multiparticulate carriers for sun-screening agents. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2010**, *32*, 89-98.
17. Wissing, S.A.; Müller, R.H. Solid lipid nanoparticles as carrier for sunscreens: in vitro release and in vivo skin penetration. *J. Controlled Release*. **2002**, *81*, 225-233.
18. Frerichs, S.R.; Morrison, W.H. US 20050129634.
19. Sun, W.; He, Q.; Luo, Y. *Mater Lett*. **2007**, *61*, 1881.
20. Schlumpf, M.; Cotton, B.; Conscience, M.; Haller, V.; Steinmann, B.; Lichtensteiger, W. *Environ. Health Persp.* **2001**, *109*, 239.
21. Chen-Yang, Y.W.; Chen, Y.T.; Li, C.C.; Yu, H.C.; Chuang, Y.C.; Su, J.H.; Lin, Y.T. Preparation of UV-filter encapsulated mesoporous silica with high sunscreen ability. *Materials Letters*. **2011**, *65*, 1060-1062.
22. Jaroenworalucka, A.; Pijarna, N.; Kosachana, N.; Stevens, R. Nanocomposite TiO₂-SiO₂ gel for UV absorption. *Chemical Engineering Journal*. **2012**, *181-182*, 45-55.
23. Leal-Calderon, F.; Schmitt, V.; Bibette, J. *Emulsion Science: BASIC PRINCIPLES*, 2nd ed.; Springer: New York, 2007.
24. Ferguson, J.; Kemplowski, Z. *Applied Fluid Rheology*, 1st ed.; Elsevier applied science: Barking, 1991.
25. Kim, J. M.; Stucky, G. D. Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers. *Chem. Commun.* **2000**, 1159-1160.
26. Box, G.E.P.; Hunter, W.G.; Hunter, J.S. *Estadística para experimentadores*. Ed. Reverté S.A. Barcelona, 1989.
27. Hernández, M. S. *Microscòpia*. Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona, 1984.
28. Atkins, P.W. *Química Física*. Tema 28. Ediciones Omega, 6ª edición.
29. Monson, P.A. Review: Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2012**, *160*, 47-66.

9. ACRÓNIMOS

SEM - Scanning Electron Microscope.

TEM - Transmission Electron Microscope.

BET - Brunauer-Emmett-Teller theory.

TGA - Thermogravimetry Analysis.

CSA - Cooperative Self-Assembly.

LCT - Liquid Crystal Template.

PEN - Project on Emerging Nanotechnologies.

UV - Ultraviolet.

ANEXO

ANEXO 1: ESTABILIDADES

