



Textiles funcionales obtenidos a partir de la incorporación de nanopartículas poliméricas

Silvia Vílchez Maldonado,

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Programa de doctorado:
“Ciència i Tecnologia de Materials”

**TEXTILES FUNCIONALES OBTENIDOS A PARTIR DE
LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
POLIMÉRICAS**

Memoria presentada por **Silvia Vílchez Maldonado**, Licenciada en Química, para optar al grado de Doctor.

Silvia Vílchez Maldonado

Directores:

Dr. Ricardo Molina Mansilla

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Dra. Gabriela Calderó Linnhoff

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Tutora:

Dra. Carmen González Azón

Universitat de Barcelona (UB)

Agradecimientos

Esta Tesis me ha dado la oportunidad de tener una grata experiencia a nivel científico y personal, y compartir muchos momentos con personas que me han acompañado y ayudado en esta larga andadura.

Quería agradecer a mis directores de tesis, Ricardo Molina y Gabriela Calderó, por su dedicación y sus conocimientos, sin los cuales no hubiera sido posible la realización de esta tesis. A Conxita Solans y Jordi Esquena, por darme la oportunidad de formar parte de sus grupos de investigación y participar en proyectos, que me han ayudado a ampliar mi formación. A Carmen González, por aceptar ser mi tutora y seguir mi trayectoria, y a Núria Llorca, por facilitarme el vínculo con la Universidad de Barcelona.

Gracias a la ayuda y amabilidad de José Manuel Fortuño, por su excelente servicio en la obtención de imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido del Instituto de Ciencias del Mar (ICM-CSIC) y por su agradable compañía durante muchas, muchas horas.

Gracias a Josep Carilla, por su paciencia, sus buenos consejos sobre técnicas calorimétricas y su buena disponibilidad para resolver cualquier duda, y a Albert Manich, por su amabilidad y atención ante cualquier consulta. A Raúl y Sergi, por solucionarme siempre tan rápido mis problemas informáticos, convirtiendo los momentos de estrés en momentos de alivio.

Mis agradecimientos a Nuria Azemar, por estar siempre dispuesta a ayudar. A Amalia, por su gran capacidad para resolver problemas.

Quiero dedicar especial agradecimiento a Susana, mi hermana y además compañera en esta etapa. Gracias a ella inicié mi trayectoria en el CSIC. Agradezco su confianza, la constante ayuda, el apoyo y los consejos, que aunque no lo crea, los escucho todos.

Son muchos los compañeros con los que he compartido mi experiencia en el CSIC. Con ellos he compartido espacio en el laboratorio, trabajo en equipo, desayunos y comidas diarias, y también tiempo de ocio. De muchos de ellos me llevo muy buenas amistades.

Gracias al grupo de Química de Superficies: Jonathan, por estar siempre dispuesto a ayudar y a aguantarme; María M., por los momentos compartidos, sobre todo en

Sevilla y en su entrañable cueva; Baltazar y Elena, por su buen compañerismo; Montse, por toda la etapa en la que hemos compartido laboratorio.

Gracias al grupo de Química Coloidal Interfacial, del que también he formado parte: Cristina, por escucharme siempre que lo he necesitado; Maria H., por su amabilidad. Aurora, Rodrigo, M^aCarmen, Ferran, Sheila, Jérémie, Laura, gracias por hacer agradable el día a día.

También quiero dedicarles mi agradecimiento a muchos de los que ya han pasado por el CSIC y han emprendido nuevos caminos: a Neus, por su buena amistad y su alegría; a Álex, por su constante buen humor y sus simpáticas bromas; a Kelly, por las risas interminables; a Camille, por los divertidos momentos que hemos pasado juntas; a Roland, por nuestras agradables conversaciones camino a casa; a Lacramioara, por su ternura y sensibilidad; a Javi, por ser tan buen compañero; a Txell, Marc, Margarita, Carolina, Isabel, Carlos, Alessandro, Steffi, Jon, Alberto, Petar, Merche, Nuria, Ana... a todos quería darles las gracias, porque todos ellos han formado parte de esta tesis, y por tanto parte de una bonita etapa de mi vida.

No quiero dejarme en el tintero a mis amigos de toda la vida, que han sabido convertir mis momentos de estrés en momentos de risas.

Y gracias sobre todo a mi familia, que siempre la tengo de apoyo, en especial a mi madre, que ha estado siempre pendiente, ofreciendo todo su cariño y su comprensión.

Mil gracias a Liviu, por estar siempre a mi lado, escucharme, apoyarme, darme ánimos y depositar en mí toda su confianza y su cariño.

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
1.1. Nano-emulsiones	3
1.1.1. Definición.....	3
1.1.2. Factores que afectan a las propiedades de las nano-emulsiones	6
1.1.3. Estabilidad de las nano-emulsiones: teoría DLVO	8
1.1.4. Procesos de desestabilización	11
1.1.5. Aplicaciones.....	14
1.2. Nanopartículas	17
1.2.1. Nanopartículas obtenidas a partir de nano-emulsiones	17
1.2.1.1. Nanopartículas sólido-lipídicas	17
1.2.1.2. Nanocápsulas.....	18
1.2.1.3. Nanoesferas poliméricas.....	18
1.2.2. Nanopartículas poliméricas: usos y aplicaciones	21
1.3. El tejido de algodón.....	23
1.3.1. Características de la fibra de algodón.....	23
1.3.2. Obtención del tejido de algodón a partir de las fibras	26
1.3.3. Usos del tejido de algodón	28
1.4. Textiles de valor añadido: tejido funcionales mediante la aplicación de nanopartículas.....	28
1.4.1. Incorporación de nanopartículas en el proceso de acabado textil	29
1.4.2. Ámbitos de aplicación de los textiles funcionales: consideraciones sobre el tejido de algodón	31
1.4.3. Tejido funcionales con protección UV.....	32

1.4.3.1. Efectos nocivos de la radiación UV	32
1.4.3.2. Evaluación de la protección UV de materiales textiles	34
1.4.3.3. Obtención de tejidos funcionales con protección UV	35
2. Objetivos y Plan de Trabajo	41
2.1. Objetivos.....	43
2.2. Plan de Trabajo.....	44
3. Experimental.....	46
3.1. Materiales	48
3.1.1. Materiales para la preparación de las nano-emulsiones	48
3.1.2. Sustrato textil.....	52
3.1.3. Otros materiales.....	52
3.2. Métodos y técnicas	55
3.2.1. Preparación de nano-emulsiones	55
3.2.2. Determinación de la zona de formación de nano-emulsiones	56
3.2.3. Preparación de nanopartículas	56
3.2.4. Reticulación de las nanopartículas	56
3.2.5. Preparación de films	57
3.2.6. Acondicionamiento y pretratamiento del tejido	58
3.2.7. Métodos de incorporación de las nanopartículas sobre tejido de algodón	58
3.2.8. Lavado de los tejidos tratados	61
3.2.9. Determinación de la inversión de fases	62
3.2.10. Dispersión dinámica y estática de luz (DLS y SLS)	62

3.2.11. Análisis acelerado de la estabilidad de las dispersiones mediante análisis óptico	65
3.2.12. Movilidad electroforética: determinación del potencial zeta	66
3.2.13. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	68
3.2.14. Espectrofotometría UV-Visible	69
3.2.15. Espectrofotometría de fluorescencia	70
3.2.16. Espectroscopia de infrarrojo (IR)	70
3.2.17. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	71
3.2.18. Calorimetría diferencia de barrido (DSC)	72
3.2.19. Análisis termogravimétrico (TGA)	73
3.2.20. Sorción dinámica de vapor (DVS): Isotermas de sorción	74
3.2.21. Determinación del ángulo de contacto (θ) de films de EC y tejido de algodón y trabajo de adhesión (W_A) entre ambos sustratos.....	75
3.2.22. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	78
3.2.23. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	78
3.2.24. Análisis de la transmitancia de tejidos y determinación del factor de protección ultravioleta (UPF)	79
4. Resultados y Discusión	82
4.1. Formación y caracterización de nano-emulsiones	84
4.1.1. Estudio preliminar de la formación de nano-emulsiones.....	85
4.1.2. Sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + 4% EC + 1,3% FS] a 25°C.....	89
4.1.3. Sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + EC + FS] a 25°C.....	102
4.1.3.1. Efecto de la concentración de etilcelulosa en la nano-emulsión.....	102
4.1.3.2. Sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 2,3% FS]	105

4.1.3.3. Sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 2,3% FS + Desmodur N100])	110
4.2. Formación y caracterización de nanopartículas.....	115
4.2.1. Formación de nanopartículas a partir de las nano-emulsiones seleccionadas	115
4.2.2. Estudio de la reticulación de las nanopartículas	131
4.2.2.1. Establecimiento de las condiciones de reacción para la reticulación de la EC con Desmodur N100 mediante la utilización de films	131
4.2.2.2. Reticulación de nanopartículas: estudio de estabilidad e hinchamiento en presencia de etanol	135
4.2.2.3. Influencia de la reacción de reticulación en el tamaño y morfología de las nanopartículas.....	139
4.2.3. Determinación del contenido de filtro solar en las nanopartículas.....	141
4.3. Aplicación de las nanopartículas al tejido y estudio de las propiedades de protección UV	145
4.3.1. Estudio de la interacción Etilcelulosa/Tejido de algodón	145
4.3.1.1. Comportamiento térmico.....	145
4.3.1.2. Ángulo de contacto y energía libre superficial	156
4.3.1.3. Trabajo de adhesión (WA) algodón/etilcelulosa	163
4.3.2. Evaluación de la superficie del tejido de algodón	165
4.3.2.1. Morfología de las fibras de algodón	165
4.3.2.2. Estudio de la modificación superficial de las fibras por XPS	180
4.3.3. Evaluación de las propiedades protectoras frente la radiación UV de los tejidos tratados con nanopartículas.	189
4.3.4. Resistencia al lavado de los tejidos funcionales	201
5. Conclusiones	219

6. Referencias	224
7. Publicaciones, participación en congresos y premios.....	253

Abreviaturas

AATCC	Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles <i>(American Association of Textile Chemists and Colorists)</i>
ADN	Ácido Desoxiribonucleico
ATR	Reflectancia Total Atenuada <i>(Attenuated Total Reflectance)</i>
BS	Estándars Británicos <i>(British Standards)</i>
CIE	Comisión Internacional de la Iluminación <i>(Commission Internationale de l'Éclairage)</i>
COT	Carbono Orgánico Total
DLS	Dispersión Dinámica de Luz <i>(Dynamic Light Scattering)</i>
DLVO	Derjanguin, Landau Verwey y Overbeek
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido <i>(Differential Scanning Calorimetry)</i>
DVS	Sorción Dinámica de Vapor <i>(Dynamic Vapour Sorption)</i>
EC	Etilcelulosa
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FS	Filtro Solar
FT	Transformada de Fourier <i>(Fourier Transform)</i>
FWAs	Agentes Fluorescentes Blanqueantes <i>(Fluorescent Whitening Agents)</i>
HDI	Hexametildioscianato
HLB	Balance Hidrófilo-Lipófilo <i>(Hydrophilic-Lipophilic Balance)</i>
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución <i>(High-Performance Liquid Chromatography)</i>
HR	Humedad Relativa

INCI	Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos <i>(International Nomenclature of Cosmetic Ingredients)</i>
IR	Infrarrojo
O	Aceite (<i>Oil</i>)
O/W	Aceite- en- agua (<i>Oil-in-Water</i>)
PABA	<i>Para</i> -aminobenzoato
PCL	Policaprolactona
PDI	Índice de Polidispersidad (<i>Polydispersity Index</i>)
PIC	Composición de Inversión de Fases (<i>Phase Inversion Composition</i>)
PIT	Temperatura de Inversión de Fases (<i>Phase Inversion Temperature</i>)
PLA	Ácido Poliláctico
PLGA	Ácido Poliláctico-co-Glicólico
PTA	Ácido Fosfotúngstico (<i>Phosphotungstic Acid</i>)
QCI	Química Coloidal Interfacial
rpm	Revoluciones por minuto
SD	Desviación Estándar (<i>Standar Deviation</i>)
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SFE	Energía Libre Superficial (<i>Surface Free Energy</i>)
SLS	Dispersión Estática de Luz (<i>Static Light Scattering</i>)
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TGA	Análisis Termogravimétrico (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UHV	Vacío ultra-alto (<i>Ultra High Vacuum</i>)

UPF	Factor de Protección Ultravioleta (Ultraviolet Protection Factor)
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta A
UVB	Ultravioleta B
UVC	Ultravioleta C
UVR	Radiación Ultravioleta (<i>Ultraviolet Radiation</i>)
W	Agua (<i>Water</i>)
W/O	Agua-en-aceite (<i>water-in-oil</i>)
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)

Símbolos

A	Área
C	Parámetro estructural relacionado con la capilaridad
D	Coefficiente de difusión translacional
E	Coefficiente de extinción
E_{λ}	Espectro eritemal
F	Fuerza
F_b	Fuerza de flotación
$f(\mathbf{kr})$	Función de Henry
F_w	Fuerza de mojado
g	Aceleración de la gravedad
h	Profundidad

k_B	Constante de Boltzmann
L	Perímetro
m	Masa
N	Número de probetas
P	Presión
P(q)	Factor de forma
p/v	Peso/volumen
r	Radio
R_h	Radio hidrodinámico
S(q)	Factor de estructura
S_λ	Irradiancia espectral
T	Temperatura
t	Tiempo
T_g	Temperatura de transición vítrea (<i>Glass transition temperature</i>)
$t_{k,\alpha}$	t variante (distribución t de Student)
T_λ	Transmitancia espectral
v	Velocidad
V_m	Potencial máximo de repulsión
W_A	Trabajo de adhesión

Símbolos griegos

ϵ_0	Permitividad del vacío
γ_L	Tensión superficial del líquido
γ_L^d	Componente dispersiva de un líquido
γ_L^p	Componente polar de un líquido
γ_S^d	Componente dispersiva de un sólido
γ_S^p	Componente polar de un sólido
ΔE	Diferencia de energía
$\Delta\lambda$	Anchura de banda
ϵ_r	Constante dieléctrica relativa del agua
ζ	Potencial zeta
η	Viscosidad
θ	Ángulo de contacto
λ	Longitud de onda
μ	Movilidad electroforética
ρ	Densidad
ϕ	Fracción de volumen

1. Introducción

1.1. Nano-emulsiones

1.1.1. Definición

Las nano-emulsiones son emulsiones con pequeño tamaño de gota (<500nm). Una emulsión es un sistema formado por al menos dos líquidos inmiscibles, en el que un líquido (fase dispersa) se encuentra disperso en el seno del otro (fase continua). Las nano-emulsiones, por el hecho de ser emulsiones, son sistemas termodinámicamente inestables, que tienden a la separación de fases; por lo tanto, no se forman de manera espontánea y es necesario un aporte de energía para su formación.

Los sistemas de emulsión pueden clasificarse según diferentes criterios, entre los que destacan los siguientes:

- El tamaño de gota formado por la fase dispersa
- La naturaleza de la fase dispersa y continua
- La fracción de volumen de fase dispersa

Según el tamaño de gota de la fase dispersa, se puede diferenciar entre nano-emulsiones (diámetro<500nm) y macroemulsiones (diámetro>500nm), que corresponden a las emulsiones convencionales. Las emulsiones, debido a su tamaño de gota, presentan un aspecto opaco o casi opaco. En cambio, las nano-emulsiones pueden ser transparentes, translúcidas o translúcidas-lechosas en función del tamaño de gota. A mayor tamaño de gota, menor grado de transparencia. Asimismo, debido al pequeño tamaño de gota, las nano-emulsiones presentan un fenómeno físico conocido como “Efecto Tyndall”. Dicho efecto consiste en el fenómeno de dispersión de la luz incidente por parte de las gotas o partículas de pequeño tamaño de un sistema coloidal (Prince, 1977) y suele utilizarse como criterio para distinguir visualmente y de manera sencilla entre emulsiones (macroemulsiones) o nano-emulsiones.

En función de la naturaleza de la fase dispersa y continua, las emulsiones se pueden clasificar en sistemas tipo aceite en agua (*oil-in-water*, O/W) o agua en aceite (*water-in-oil*, W/O). En las emulsiones tipo O/W (Figura 1a), la fase dispersa consiste en un líquido no polar, al cual se hace referencia como aceite (*oil*, O) y la fase continua consiste en un líquido polar, generalmente agua (*water*, W). Sin embargo, en las

emulsiones tipo W/O (Figura 1b), es el agua la que forma las gotas de la fase dispersa y el aceite el que compone la fase continua.

Dependiendo de la fracción de volumen de la fase dispersa (ϕ), se pueden distinguir tres clases principales de emulsiones: diluidas, con una fracción de fase dispersa inferior a aproximadamente 0,2 ($\phi < 0,2$); concentradas con una fracción de fase dispersa comprendida generalmente entre 0,2 y 0,74 ($0,2 < \phi < 0,74$) y altamente concentradas con una fracción de fase dispersa superior a aproximadamente 0,74 ($0,74 < \phi$). El límite de fracción de fase dispersa para considerar las emulsiones de un tipo u otro está determinado por su comportamiento reológico. Las emulsiones diluidas presentan una fluidez elevada y tienen un comportamiento reológico newtoniano. A medida que aumenta la fracción de volumen de la fase dispersa, aumenta la viscosidad de las emulsiones. En las emulsiones altamente concentradas, la fracción de volumen de fase dispersa es mayor que la de la fase continua, y el límite de 0,74 correspondería a un empaquetamiento compacto de esferas rígidas. Por ello, se suelen observar sistemas de alta viscosidad, con aspecto de gel.

A fin de aumentar la estabilidad de las nano-emulsiones, se incorpora en el sistema un tercer componente, conocido como agente emulsionante o emulsificante. Los tensioactivos constituyen el tipo más importante de emulsificantes. Estos compuestos consisten en moléculas con estructura anfifílica; es decir, una parte de la molécula de tensioactivo es hidrófila y otra lipófila. Los tensioactivos se caracterizan principalmente por dos propiedades:

- La capacidad de adsorción en las interfaces, reduciendo la tensión interfacial
- La propiedad de autoagregación o autoensamblaje

En lo que concierne a la estabilización de nano-emulsiones por presencia de tensioactivos, la adsorción de dichas moléculas en la interfase aceite/agua disminuye la tensión interfacial entre los líquidos inmiscibles, aumentando de esta manera la estabilidad de las nano-emulsiones. La orientación de las moléculas de tensioactivo en la interfase aceite/agua de la nano-emulsión depende de la naturaleza de las fases dispersa y continua. Si se trata de una emulsión O/W, la cadena hidrófoba se sitúa hacia el interior de la gota, manteniendo su parte polar hacia la fase continua (el agua). En el caso de una emulsión tipo W/O, la parte polar del tensioactivo se localiza hacia el

interior de la gota y la cadena hidrófoba hacia la fase continua (el aceite), tal y como se indica en la Figura 1.

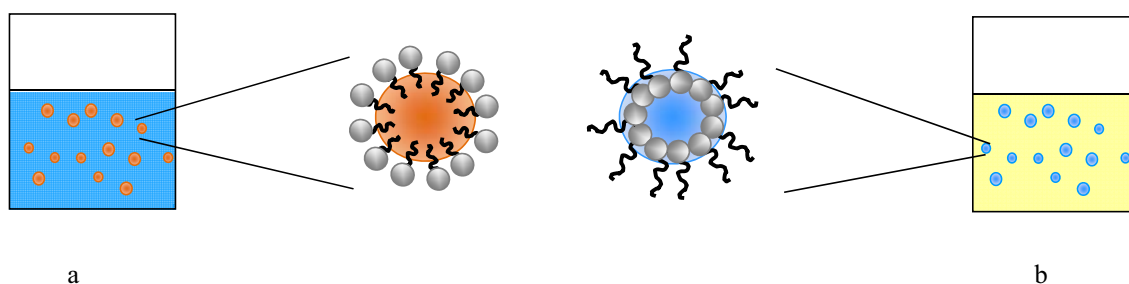


Figura 1. a) Nano-emulsión tipo O/W con detalle de la gota de la fase dispersa rodeada de tensioactivo; b) Nano-emulsión tipo W/O con detalle de la gota de la fase dispersa rodeada de tensioactivo.

Los tensioactivos pueden clasificarse según su estructura en tensioactivos aniónicos, no iónicos o catiónicos. Los tensioactivos aniónicos, cuando se encuentran en medio acuoso se disocian en un anión anfífilo y un catión (contraión). Este tipo de tensioactivos son los más empleados. Por otro lado, los tensioactivos no-iónicos no se ionizan en solución acuosa. En este grupo, generalmente, los grupos hidrófilos están formados por alcoholes, fenoles, éteres o amidas, y los grupos hidrófobos pueden consistir en alquilos, alquilbencenos o ácidos grasos. Los tensioactivos catiónicos son aquellos que en solución acuosa se disocian en un catión anfífilo y un anión (contraión). La producción de este tipo de tensioactivos es mucho más cara que la de los tensioactivos aniónicos y no-iónicos, siendo uno de los motivos por los cuales su uso no es tan extendido (Salager, 2002). En cuanto a los tensioactivos no-iónicos, son diversos los que se utilizan comúnmente en la estabilización de emulsiones de uso farmacéutico, cosmético, o en la industria de la alimentación debido al bajo nivel de toxicidad que presentan algunos de ellos. Es el caso, por ejemplo, de los tensioactivos no-iónicos etoxilados, que se definen como aquellos tensioactivos en los que el grupo hidrofílico es una cadena de polióxido de etileno. Este tipo de tensioactivos se han empleado como estabilizadores de emulsiones con aplicaciones farmacéuticas, alimenticias o industriales (Tsar'kova, 1989; Ahmad, 1996), así como en el ámbito de la agricultura (Anderson, 2001). En el presente trabajo, se estudia la formación de nano-emulsiones de tipo O/W para su utilización como plantilla, empleando tensioactivos no-iónicos etoxilados.

1.1.2. Factores que afectan a las propiedades de las nano-emulsiones

Como se ha mencionado anteriormente, las nano-emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, cuya formación requiere un aporte de energía. Por tanto, el tipo y las propiedades de una nano-emulsión dependen de diferentes factores. Principalmente, los que mayor influencia tienen son el tipo de tensioactivo elegido, la relación volúmica entre las fases, el orden de adición de los componentes, la temperatura y factores mecánicos entre otros. En resumen, podría decirse que las características de una emulsión dependen no sólo de la composición sino también del método de preparación. A continuación se exponen brevemente algunos de los principales efectos producidos por cada uno de los factores mencionados.

Influencia del tensioactivo

Respecto a la selección del tensioactivo, uno de los parámetros a tener en cuenta para la formación de una nano-emulsión es el balance hidrófilo-lipófilo (HLB). El concepto HLB, introducido por Griffin en 1949 para tensioactivos no-iónicos etoxilados, se define como el balance del tamaño y la fuerza entre los grupos hidrófilo y lipófilo que forman el tensioactivo (Griffin, 1949). Representa numéricamente la afinidad de un tensioactivo por la fase acuosa o la fase oleosa. Existen diferentes métodos (experimentales y teóricos) para determinar el valor HLB de los tensioactivos (Griffin, 1949; Griffin, 1954; Davies, 1957). Generalmente, los tensioactivos con $HLB < 10$ (HLB bajo) se consideran de carácter predominantemente lipófilo. Aquellos con $HLB \approx 10$ presentan una afinidad por las fases agua y aceite bastante equilibrada y por último, los tensioactivos con $HLB > 10$ (HLB alto) se caracterizan por un predominio de su parte hidrófila. Bancroft constató que la fase continua de una emulsión es aquella en la cual el emulsionante es más soluble. Por lo tanto, según la regla de Bancroft, los tensioactivos con solubilidad preferencial en el componente oleoso (HLB bajo) tienden a formar emulsiones de tipo W/O, mientras que los tensioactivos con solubilidad preferencial en el componente acuoso (HLB alto) tienden a formar emulsiones de tipo O/W (Bancroft, 1915). Por otro lado, según la fracción de volumen de la fase dispersa del sistema, se obtendrán emulsiones diluidas, concentradas o altamente concentradas

Orden de adición de los componentes

El orden de adición de los componentes puede influir en el tamaño de gota de la emulsión. El tensioactivo, que debe presentar mayor solubilidad en la fase continua, puede disolverse previamente en dicha fase y posteriormente se añade a la mezcla la fase dispersa. Otro método de preparación consiste en mezclar en primer lugar la fase dispersa con el tensioactivo y después añadir la fase continua. Este último método permite generalmente la formación de gotas más pequeñas. Asimismo, otro método consiste en pesar todos los componentes y dejar que la muestra alcance el equilibrio antes de proceder a la emulsificación. Diversos estudios han puesto de manifiesto que las transiciones de fase que se producen a lo largo del proceso de emulsificación son determinantes en el tamaño de gota obtenido (Walstra, 1983; Forgiarini, 2000).

Temperatura

Los aspectos más destacables en los que influye la temperatura son el movimiento browniano, la viscosidad del sistema y las propiedades de los tensioactivos en el sistema de emulsión. El movimiento browniano es el movimiento aleatorio de las partículas suspendidas en un fluido (líquido o gas) como resultado de su colisión con los átomos rápidos o moléculas en el gas o líquido, y recibe el nombre en honor a Robert Brown, que descubrió este fenómeno en 1827 (Brown, 1828). Un aumento de la temperatura causa un incremento en la velocidad del movimiento browniano de las gotas y una disminución de la viscosidad de los líquidos. El descenso de la viscosidad de la fase continua de la emulsión facilita la desestabilización del sistema. Por tanto, generalmente, el aumento de temperatura provoca cambios en la emulsión que aceleran el proceso de separación de fases. Por otro lado, la solubilidad preferencial de los tensioactivos, especialmente la de los tensioactivos no-iónicos, varía en función de la temperatura. Este hecho afecta directamente a las características de una emulsión. En particular, en los tensioactivos polietoxilados un aumento de temperatura provoca generalmente una deshidratación de los grupos de óxido de etileno que conlleva una disminución del carácter hidrófilo del sistema (disminución del HLB) (Tadros & Vincent, 1983). La modificación de la afinidad del tensioactivo mediante un cambio de temperatura puede inducir procesos de inversión de fases en los sistemas de emulsión (formación de sistemas O/W a partir de sistemas W/O, o viceversa). Asimismo, en tensioactivos no-iónicos etoxilados, si el proceso de emulsificación se lleva a cabo cerca

de la temperatura de inversión de fases del tensioactivo (*phase inversion temperature*, PIT), se obtienen emulsiones más uniformes y de menor tamaño de gota (Shinoda y Saito, 1969).

Métodos de emulsificación

Se distinguen principalmente dos tipos de métodos de emulsificación: métodos de alta energía y métodos de baja energía. Los métodos de alta energía se basan en el aporte de energía mecánica capaz de generar una fuerza suficiente para disgregar las fases aceite y agua del sistema, dando lugar a la formación de emulsiones. Dichos métodos utilizan instrumentos tales como agitadores de alta cizalla, homogeneizadores de alta presión, sondas de ultrasonidos, etc. Estos instrumentos se caracterizan por generar una elevada energía mecánica, que se transfiere al sistema agua/tensioactivo/aceite y así producen la formación de gotas de una de las fases en el seno de la otra. Los métodos de baja energía, sin embargo, aprovechan la energía interna y propiedades físico-químicas del sistema agua/tensioactivo/aceite para formar la emulsión. Existen principalmente tres métodos de emulsificación de baja energía: el método de inversión de fases por cambio de temperatura (*phase inversion temperature*, PIT), el método de inversión de fases por cambio de composición (*phase inversion composition*, PIC) y el método de emulsificación espontánea. Para un mismo sistema agua/tensioactivo/aceite de exacta composición, las propiedades finales de la emulsión variarán en función del método de emulsificación empleado. Las diferencias principales radican en el tamaño de gota y la polidispersidad del sistema.

1.1.3. Estabilidad de las nano-emulsiones: teoría DLVO

Las nano-emulsiones (y emulsiones) pertenecen al dominio coloidal, ya que pueden definirse como un tipo de coloide en el que la fase dispersa y continua son líquidos. El amplio estudio sobre sistemas coloidales desde principios del siglo XX permitió establecer teorías sobre la estabilidad de coloides. El desarrollo de una teoría sobre la estabilidad de los coloides liofóbicos fue llevada a cabo en los años cuarenta tanto por Derjaguin y Landau (Unión Soviética) (Derjaguin & Landau, 1941) como por Verwey y Overbeek (Holanda) (Verwey & Overbeek, 1948). Actualmente, esta teoría se conoce por las iniciales de dichos autores: DLVO, y es una de las más aceptadas sobre estabilidad de sistemas coloidales y por tanto de las nano-emulsiones.

Según la teoría DLVO, los tipos de interacciones que tienen lugar en los coloides se clasifican en dos grupos:

- Fuerzas atractivas de Van der Waals.
- Fuerzas repulsivas electrostáticas.

Las fuerzas intermoleculares atractivas de Van der Waals se basan en la contribución de tres factores: orientación (interacciones dipolo-dipolo), conocidas como fuerzas de Keesom (Keesom, 1922); inducción (dipolo-dipolo inducido), que también reciben el nombre de fuerzas de Debye (Debye, 1921) y dispersión (nube electrónica), conocidas como fuerzas de London (London, 1937). En general, las fuerzas de dispersión suelen tener una importante contribución, mientras que las fuerzas de orientación e inducción tienen una contribución significativa sólo cuando las moléculas son altamente dipolares (Israelachvili, 1991). Las fuerzas repulsivas electrostáticas se deben a la interacción de la doble capa eléctrica, que está compuesta de una capa fija adsorbida sobre la superficie de la gota y de una capa difusa situada alrededor de la capa fija. Cuando se produce un acercamiento entre gotas, las capas difusas interactúan de forma repulsiva. (Salager, 2007).

Cuando las gotas de una emulsión se acercan debido a su constante movimiento aleatorio (movimiento browniano), la energía potencial de interacción corresponde a la suma de las contribuciones de fuerzas atractivas (Van der Waals) y repulsivas (electrostáticas). El potencial de interacción se obtiene a partir de la contribución del potencial atractivo y repulsivo. Según la importancia relativa de ambas contribuciones, se obtendrán diferentes curvas de potencial de interacción. En la Figura 2 se muestran tres ejemplos ilustrativos de curvas de potencial (Salager, 2007).

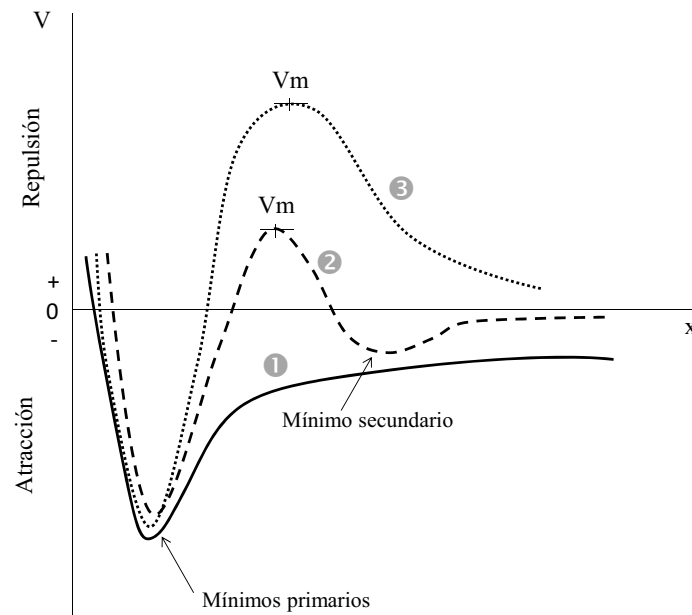


Figura 2. Curvas de potencial de interacción de las partículas coloidales en función de la distancia entre partículas (adaptado de Salager, 2007).

Cuando predominan las fuerzas de atracción se produciría un acercamiento de gotas hasta alcanzar el mínimo primario de potencial, que se caracteriza por ser irreversible. En esta situación, tienen lugar los fenómenos de aglomeración y coalescencia (sistema inestable) (Figura 2, curva 1).

En ocasiones, existe un mínimo secundario a larga distancia, así como una barrera energética que representa un máximo de repulsión (V_m) (Figura 2, curva 2). Este mínimo secundario corresponde a un estado de baja estabilidad, en el que la atracción entre gotas está favorecida (floculación). Dicho estado es reversible, de manera que se puede recuperar la estabilidad del sistema (por ejemplo, mediante agitación), y restablecerse el estado en el que las gotas se encuentran separadas entre sí. Para alcanzar el mínimo primario (desestabilización irreversible), las gotas de la emulsión deberán superar la barrera energética representada por V_m .

Cuando por el contrario predominan las fuerzas de repulsión, para que las gotas de la emulsión se aglomerasen deberían superar la barrera energética representada por V_m . (Figura 2, curva 3). Dicha barrera energética es bastante mayor que la energía cinética aportada por el movimiento browniano, por lo que es bastante improbable que tenga lugar la atracción entre gotas (sistema estable).

Como se ha comentado en este apartado, la estabilidad de las nano-emulsiones depende de diferentes factores. La desestabilización irreversible de un sistema de nano-emulsión tiene lugar, según la teoría DLVO, cuando el sistema alcanza el mínimo primario (coagulación de las gotas). Sin embargo, también puede haber desestabilizaciones reversibles.

1.1.4. Procesos de desestabilización

Las emulsiones, como sistemas termodinámicamente inestables, tienden a evolucionar hacia un estado de menor energía, y por tanto mayor estabilidad termodinámica. Dicho estado de menor energía consiste en la separación de fases. Los principales procesos de desestabilización de las emulsiones son la sedimentación y el cremado, la floculación, la maduración de Ostwald y la coalescencia (Figura 3). Los fenómenos de maduración de Ostwald y coalescencia producen cambios en el tamaño de gota y la distribución de población (procesos irreversibles) (Taylor, 1998; Forgiarini, 2006), mientras que la sedimentación, el cremado y la floculación no modifican dichos parámetros (procesos reversibles) (Tadros & Vincent, 1983).

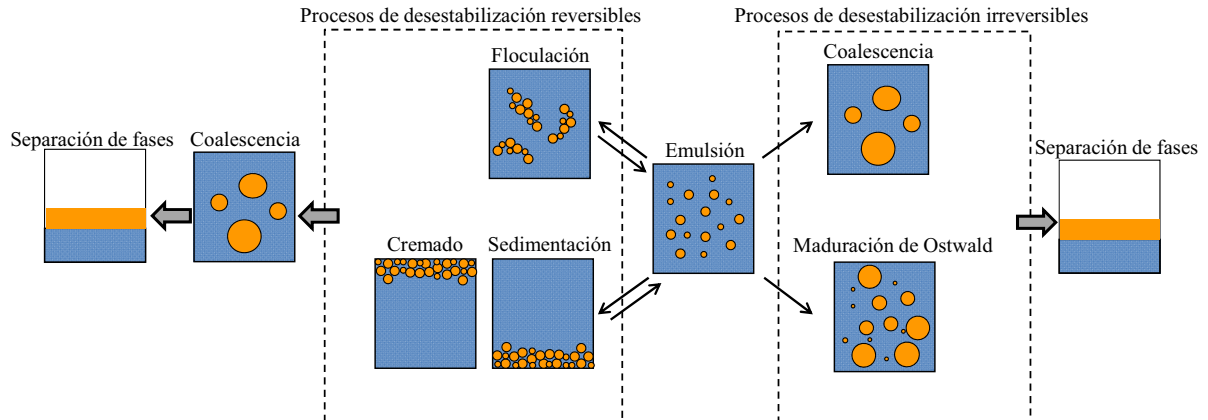


Figura 3. Procesos de desestabilización de las emulsiones.

Sedimentación y cremado

Los fenómenos de sedimentación y cremado son fenómenos migratorios, en los que se produce una acumulación de gotas de la fase dispersa bien en la superficie (cremado) o bien en el fondo (sedimentación) de la muestra. La sedimentación y el cremado son procesos de desestabilización reversibles. Es decir, después de tener lugar un fenómeno

de sedimentación o cremado se puede recuperar la emulsión inicial. Normalmente esto es posible simplemente mediante agitación. La migración de gotas hacia la superficie o el fondo de la muestra dependerá de la densidad relativa de la fase dispersa respecto a la fase continua (Tadros & Vincent, 1983; Bibette, 1992). La velocidad de sedimentación o cremado de las gotas depende principalmente del tamaño de las mismas, la densidad relativa de las fases continua y dispersa y de la viscosidad de la fase continua. Cuando tiene lugar un fenómeno de sedimentación o cremado, la zona hacia la cual han migrado las gotas es más rica en fase dispersa que en el resto del sistema, donde se produce, por tanto, un fenómeno de clarificación. La recuperación de la emulsión inicial es posible debido a que las gotas no han perdido su identidad (Tadros & Vincent, 1983).

Floculación

El fenómeno de floculación consiste en una agrupación de gotas de la fase dispersa que da lugar a la formación de agregados (flóculos). Este proceso se produce cuando las fuerzas de repulsión no son suficientemente altas para mantener a las gotas separadas y existe cierta atracción entre ellas. No obstante, las gotas que forman dichas agrupaciones mantienen su integridad e individualidad. Esto hace posible que el proceso sea reversible y se pueda recuperar la emulsión (Tadros & Vincent, 1983).

Maduración de Ostwald

La maduración de Ostwald es un fenómeno de difusión que consiste en la transferencia de masa de las gotas más pequeñas hacia las más grandes. La presión de la fase dispersa es mayor en las gotas pequeñas que en las grandes, tal y como indica la ecuación de Laplace (Ecuación 1) (Butt, 2003):

$$\Delta P = 2 \gamma / r \qquad \text{Ecuación 1}$$

Donde P es la presión de Laplace, γ es la tensión superficial y r es el radio de la gota.

La diferencia de presión entre las gotas grandes y las pequeñas es la causante del fenómeno de difusión. No obstante, dicha difusión depende de la solubilidad de la fase dispersa en la fase continua. Como se muestra en la ecuación de Kelvin (Ecuación 2), cuanto mayor es el volumen de fase dispersa, mayor es su presión de vapor relativa, y por tanto su solubilidad (Butt, 2003).

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{V_m 2 \gamma}{R T r} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde P es la presión de vapor del líquido de la gota, P₀ es la presión de vapor del líquido que forma la fase dispersa, γ es la tensión superficial, r es el radio de la gota, V_m es el volumen molar de la fase dispersa, R la constante universal de los gases ideales y T la temperatura.

La teoría Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) (Lifshitz & Slyozov, 1961; Wagner, 1961) predice una relación lineal entre el cubo del radio de las gotas (r³) y el tiempo (t). La pendiente de dicha función corresponde a la velocidad de maduración de Ostwald. En dicha teoría se asume que la distancia entre las gotas (que se consideran esféricas) es mucho mayor que el diámetro de gota, y que la cinética está controlada por la difusión molecular de la fase dispersa en la fase continua. Por consiguiente, según la teoría LSW, la velocidad a la que tiene lugar el proceso de maduración de Ostwald en emulsiones tipo O/W es directamente proporcional a la solubilidad del aceite (fase dispersa) en el agua (fase continua). La maduración de Ostwald es, por tanto, un fenómeno de desestabilización irreversible en el que se reduce la cantidad de gotas pequeñas y se produce un aumento del tamaño de las gotas más grandes, (Taylor, 1998) y por consiguiente, debido al pequeño tamaño de gota, está favorecido en las nano-emulsiones.

Coalescencia

El fenómeno de coalescencia se ve favorecido por los procesos de desestabilización mencionados anteriormente: sedimentación/cremado y floculación. La coalescencia implica una coagulación entre las gotas, las cuales pierden su integridad e individualidad, y conducen a la completa separación de fases. Cuando dos gotas entran en contacto (por ejemplo, en la zona de sedimentación, cremado, o en un fóculo), se forma una película líquida muy fina entre ellas. La coalescencia resulta de la ruptura de esta película o film. Normalmente, la ruptura del film comienza en un punto específico, originando un adelgazamiento del film en esa región (Tadros y Vincent, 1983).

Los procesos de desestabilización mencionados en este apartado son válidos tanto para emulsiones como para nano-emulsiones. Sin embargo, las diferencias en el tamaño de gota hacen que la probabilidad y la importancia de ciertos procesos sean distintas. En

líneas generales, podría decirse que las nano-emulsiones poseen mayor estabilidad cinética que las emulsiones debido a su menor tamaño de gota (Solans, 2003).

El pequeño tamaño de gota hace que las nano-emulsiones no se vean tan afectadas por el proceso de sedimentación como las emulsiones. Esto se debe a que el movimiento browniano y por tanto la cinética de difusión de gotas pequeñas suele ser mayor que la cinética de sedimentación inducida por la fuerza de la gravedad. Sin embargo, el proceso de maduración de Ostwald no suele intervenir apenas en la desestabilización de las macroemulsiones, pero es el principal factor de desestabilización en las nano-emulsiones. Esto se puede argumentar fácilmente atendiendo a la ecuación de Kelvin (Ecuación 2), que se puede expresar en términos de solubilidad de esta manera (Wu,1998):

$$S(r) = S_0 \exp(2\gamma V_m / rRT) \quad \dots\dots\dots \text{Ecuación 3}$$

Donde $S(r)$ es la solubilidad de la fase de una gota de radio r en la fase continua, S_0 es la solubilidad del líquido de la fase dispersa en la fase continua, γ es la tensión superficial, V_m es el volumen molar de la fase dispersa, r es el radio de la gota, R la constante universal de los gases ideales y T la temperatura.

Como se deduce a partir de dicha ecuación, la solubilidad de las gotas es mayor cuanto menor sea su tamaño.

1.1.5. Aplicaciones

Las nano-emulsiones son sistemas con un amplio campo de aplicaciones. Debido a su pequeño tamaño de gota y su estabilidad cinética, las nano-emulsiones son de gran atractivo para su utilización en disciplinas tan variadas como la industria de la alimentación, la cosmética, la medicina y farmacia o el diseño de nanomateriales.

Industria de la alimentación

En la industria de la alimentación las nano-emulsiones tienen diferentes funciones, como la encapsulación de compuestos funcionales, la estabilización de aromas y sabores o la preservación de alimentos (Silva, 2012). Por ejemplo, las nano-emulsiones de tipo O/W se han utilizado en bebidas para encapsular compuestos no solubles en medio acuoso tales como vitaminas, isoflavonas o ácidos grasos (McClements, 2011). También se han empleado sistemas de nano-emulsión para otorgar una mayor

estabilidad frente a la oxidación de productos alimenticios, aumentando de esta manera su tiempo de vida útil (Lante, 2013). Asimismo, la utilización de nano-emulsiones para la preservación de alimentos mediante la incorporación de agentes antimicrobianos en las mismas también ha sido estudiada. Dichas nano-emulsiones contribuirían a una mejor conservación de alimentos mediante su aplicación propiamente en los productos alimenticios o bien en sistemas de empaquetado (Kuan, 2012).

Cosmética

En el campo de la cosmética, las nano-emulsiones son sistemas que presentan un gran interés, debido a que pueden ser utilizadas como vehículos de una amplia variedad de productos de cuidado de la piel (Sonneville-Aubrun, 2004). De especial importancia son las nano-emulsiones tipo O/W, ya que tienen la capacidad de contener aceites de uso cosmético dispersados en la fase acuosa y mantener un aspecto translúcido o transparente con elevada fluidez. Debido a dichas propiedades, las nano-emulsiones se han empleado en el campo de la cosmética para incorporar componentes tales como ácidos grasos, alcoholes grasos, ceras, aceites de silicona, co-enzimas, etc. (Quemin, 2005; Zuelli, 2006). Asimismo, diversas investigaciones ponen de manifiesto las propiedades cosméticas de las nano-emulsiones, realizando estudios comparativos con productos cosméticos convencionales. Por ejemplo, existen estudios que comparan la velocidad de penetración en la piel de nano-emulsiones con las correspondientes macroemulsiones, los cuales indicaron que las nano-emulsiones estudiadas penetraban más rápidamente que las correspondientes macroemulsiones referencia. Otros estudios sugieren que lociones corporales de nano-emulsión ofrecen una mayor hidratación en la piel, en comparación con otros productos cosméticos como por ejemplo leche corporal (Sonneville-Aubrun, 2004).

Medicina y farmacia

Las nano-emulsiones tienen una amplia aplicación en el área de medicina y productos farmacéuticos como sistemas de liberación de fármacos. Son diversas las investigaciones en las que se estudia la solubilización de principios activos en nano-emulsiones, tales como antitumorales (Venkateshwarlu, 2010; Alayoubi, 2013), antiinflamatorios (Kandadi, 2012; Nanjwade, 2013) o calmantes (Araújo, 2011). Las nano-emulsiones presentan la ventaja de poder ser administradas por vía parenteral (Kelman, 2007), puesto que debido a su pequeño tamaño de gota no conllevan peligro

de formación de trombos cuando se inyectan en sangre. Asimismo, se han descrito nano-emulsiones diseñadas para ser administradas por vía oral (Date, 2007), así como por vía tópica (Shakeel, 2007). Por otro lado, otros estudios han puesto de manifiesto que mediante la formulación de nano-emulsiones es posible incrementar la biodisponibilidad de principios activos, lo cual supone una ventaja respecto a la formulación en suspensión acuosa (Heshmati, 2013). Por consiguiente, el uso de nano-emulsiones en el campo de la medicina y farmacia aporta avances y mejoras en lo que respecta a los tratamientos de diferentes patologías.

Diseño de nanomateriales

Una importante aplicación de las nano-emulsiones es su utilización para la preparación de nanopartículas. Las nanopartículas obtenidas mediante el uso de nano-emulsiones como plantilla pueden clasificarse en nanoesferas poliméricas (estructura sólida homogénea en toda la partícula), nanopartículas sólido-lipídicas (*solid lipid nanoparticles*, SLNs) y nanocápsulas (estructura tipo núcleo-corteza) (Anton, 2008). Generalmente, la preparación de nanopartículas a partir de nano-emulsiones consiste en un proceso de dos etapas (Vauthier, 2008). La primera de ellas corresponde a la preparación de la nano-emulsión, que puede llevarse a cabo por métodos de alta o baja energía, tal y como se describe en el apartado 1.1.2. La segunda etapa del proceso consiste en la formación de las nanopartículas. En el caso de las nanoesferas poliméricas, la formación de nanopartículas a partir de nano-emulsiones puede llevarse a cabo siguiendo diferentes estrategias, tales como eliminación del solvente (Vanderhoff, 1979), gelificación de las gotas de la nano-emulsión (Wang, 1997), mediante reacción de polimerización en nano-emulsión (a partir de monómeros) (Antonietti, 2002) etc. En el siguiente apartado se describen con más detalle las nanopartículas obtenidas a partir de nano-emulsiones como plantilla: nanoesferas poliméricas, nanopartículas sólido-lipídicas y nanocápsulas.

1.2. Nanopartículas

1.2.1. Nanopartículas obtenidas a partir de nano-emulsiones

En el presente apartado se describen, en líneas generales, las características principales de las partículas obtenidas a partir de nano-emulsiones, las cuales se pueden clasificar, según Anton *et al.*, en nanopartículas sólido-lipídicas, nanocápsulas y nanoesferas poliméricas (Anton, 2008). Aparte de la utilización de nano-emulsiones como plantilla, existen otros métodos de obtención de nanopartículas. Por ejemplo, las nanopartículas magnéticas se pueden preparar a partir de microemulsiones, mediante descomposición de precursores orgánicos a alta temperatura, por precipitación, etc. (Tartaj, 2003). Asimismo, existen métodos basados en la síntesis de nanopartículas en fase vapor, tales como pirolisis en spray o síntesis en plasma térmico, entre otros (Swihart, 2003). Otros métodos se basan en el autoensamblaje de macromoléculas o en procesos de gelificación iónica (Vauthier, 2008).

En este trabajo de tesis, se han empleado nano-emulsiones como plantilla para la preparación de nanopartículas poliméricas a partir de un polímero preformado, la etilcelulosa (EC), mediante el método de evaporación del solvente. Por este motivo, se prestará una mayor atención sobre este método de preparación.

1.2.1.1. Nanopartículas sólido-lipídicas (SLNs)

Las nanopartículas sólido-lipídicas consisten en nanopartículas de naturaleza lipídica que generalmente mantienen su solidez a temperatura fisiológica. El término “lípidos” al que se refieren este tipo de nanopartículas incluye una amplia variedad de compuestos, tales como triglicéridos, ácidos grasos, esteroides o ceras (Saupe, 2006). Una forma de preparar nanopartículas sólido-lipídicas es a partir de nano-emulsiones mediante evaporación del solvente (Sjostrom & Bergenstahl, 1992; Siekmann & Westesen, 1996) o por difusión del solvente (Leroux, 1995; Sah, 1996; Sah, 2000; Trotta, 2001). Se emplean principalmente en el campo de la medicina y la cosmética, como vehículos de principios activos, y generalmente están formadas por compuestos reconocidos como seguros (*Generally Recognised As Safe*, GRAS). Este tipo de nanopartículas ha sido ampliamente investigado para la incorporación de una gran variedad de principios activos lipofílicos, tales como progesterona, retinol, cortisona, etc. (Mehnert, 2012).

1.2.1.2. Nanocápsulas

Las nanocápsulas se caracterizan por presentar una estructura núcleo-corteza (*core-shell*), en la que generalmente el núcleo consiste en un líquido que contiene principios activos y la corteza está formada por un material polimérico sólido (Meier, 2002). Principalmente, se puede distinguir entre nanocápsulas con núcleo hidrofílico y nanocápsulas con núcleo hidrofóbico, según la afinidad o solubilidad del líquido contenido en el interior de la partícula. No obstante, también cabe considerar las nanocápsulas lipídicas, las cuales se definen comúnmente como nanopartículas con estructura núcleo-corteza en las que el núcleo consiste en un líquido de naturaleza oleosa y la corteza está compuesta por un tensioactivo amorfo (Heurtault, 2002). Generalmente, las nanocápsulas lipídicas se obtienen a partir de nano-emulsiones preparadas por el método de emulsificación de baja energía de inversión de fases mediante un cambio de temperatura (*phase inversion temperatura*, PIT), y son utilizadas habitualmente como sistemas de liberación de fármacos (Huynh, 2009). Sin embargo, las nanocápsulas poliméricas pueden formarse a partir de nano-emulsiones preparadas tanto por métodos de baja energía como por métodos de alta energía (Anton, 2010). Asimismo, la obtención de nanocápsulas con corteza polimérica suele llevarse a cabo principalmente mediante dos métodos: polimerización interfacial *in situ* (a partir de monómeros) (Lambert, 2000; Tiarks, 2001) o nanoprecipitación de polímeros preformados (Fessi, 1989). Las aplicaciones más habituales de las nanocápsulas poliméricas corresponden al campo de la medicina, como sistemas de liberación de fármacos (Mora-Huertas, 2010), y al campo de la cosmética, principalmente en la liberación transdérmica de principios activos (Shin, 2010).

1.2.1.3. Nanoesferas poliméricas

La preparación de nanoesferas poliméricas utilizando nano-emulsiones como plantilla puede efectuarse principalmente mediante polimerización en nano-emulsión (Antonietti, 2002) o a partir de polímeros preformados (Landfester, 2002).

En el método de polimerización en nano-emulsión, las gotas de la fase dispersa están formadas por monómero, el cual está rodeado por el tensioactivo, que se ubica en la interfase de la fase dispersa y continua. Generalmente, la mayoría de nano-emulsiones utilizadas como plantilla en el método de polimerización en nano-emulsión están

preparadas mediante métodos de alta energía (Anton, 2008). Sin embargo, en los últimos años es posible encontrar en la literatura un número creciente de investigaciones que ilustran la preparación de nanopartículas poliméricas mediante polimerización en nano-emulsión, partiendo de nano-emulsiones preparadas por métodos de baja energía (Galindo-Álvarez, 2011). La reacción de polimerización a partir de los monómeros, que tiene lugar normalmente en las gotas de la nano-emulsión, puede iniciarse por radicales libres (Bradley, 2005) o puede inducirse mediante otros medios, tales como catalizadores metálicos (Tomov, 2000), polimerización aniónica (Maitre, 2000) o poliadición (Landfester, 2000).

En la preparación de nanoesferas poliméricas a partir de polímeros preformados, el polímero se encuentra disuelto en la fase dispersa de la nano-emulsión. Por lo tanto, no tiene lugar una reacción de polimerización, sino que se parte directamente de un polímero, que puede ser de origen sintético (Blanco, 1997) o natural (Machado, 2012). Este aspecto diferencia este tipo de preparación de la reacción de polimerización en nano-emulsión, a partir de la cual sólo se obtienen nanopartículas de polímeros sintéticos. Existe un amplio número de investigaciones que ejemplifican la preparación de nanopartículas poliméricas a partir de un polímero preformado mediante el uso de nano-emulsiones como plantilla, preparadas por métodos de baja energía (Spernarth, 2007; Beck-Broichsitter, 2010; Calderó, 2010). La formación de nanoesferas poliméricas a partir de este método, tiene lugar mediante la eliminación del solvente de la fase dispersa de la nano-emulsión por evaporación, difusión o “*salting out*”.

Método de evaporación del solvente

Este método fue el primero desarrollado para la obtención de nanopartículas a partir de polímeros preformados (Vanderhoff, 1979). En el método de evaporación del solvente la fase dispersa de la nano-emulsión está formada por un polímero disuelto en un solvente volátil, que es eliminado mediante evaporación. El polímero es insoluble en la fase continua y una vez evaporado el solvente, queda disperso en forma de nanopartículas. Algunos ejemplos de solventes orgánicos volátiles utilizados frecuentemente en la preparación de nanopartículas son el benceno, tolueno y diclorometano (André-Abrant, 2001; Spernarth, y Magdassi, 2007; Morales, 2007). No obstante, actualmente el uso de estos solventes ha sido minimizado debido a su toxicidad, y se ha ido reemplazando por solventes menos nocivos, como por ejemplo el

acetato de etilo (Degoullies, 2003; Mandal, 2009; Calderó, 2011). La eliminación del solvente se puede llevar a cabo mediante evaporación en vacío o bien a presión ambiental.

El método de emulsificación- evaporación de solvente ha sido ampliamente aplicado en la preparación de nanopartículas poliméricas compuestas por ácido poliláctico (PLA), ácido poliláctico-co-glicólico (PLGA), policaprolactona (PCL) o etilcelulosa (EC) (Degoullies, 2003; Vauthier, 2004; Avgoustakis, 2004; Calderó, 2011), cuya finalidad consiste principalmente en su aplicación como sistemas de liberación controlada de fármacos.

Difusión del solvente

Este método consiste en la formación de una nano-emulsión de tipo O/W en la que el solvente de la fase dispersa (donde se encuentra disuelto el polímero) es parcialmente soluble en agua. Posteriormente al proceso de emulsificación, la formación de nanopartículas poliméricas tiene lugar debido a la difusión del solvente desde la fase dispersa hacia la fase continua de la nano-emulsión (Trotta, 2001). Se han desarrollado diferentes técnicas basadas en el proceso de difusión del solvente, como por ejemplo la formación de una nano-emulsión en la que la fase dispersa está formada por el polímero disuelto en un solvente saturado de agua, y la continua por agua saturada del solvente (que forma la fase dispersa). Después de la emulsificación, se induce una rápida difusión del solvente de la fase dispersa mediante destilación (Quintanar-Guerrero, 1999). Otra técnica empleada es la formación de una nano-emulsión tipo O/W seguido de la dilución del sistema de nano-emulsión con agua pura, lo cual provoca un proceso de difusión del solvente desde la fase dispersa de la emulsión hacia la continua, dando lugar a la formación de nanopartículas (Trotta, 2001).

“Salting out”

El método “salting out” es muy similar a los procedimientos utilizados en las técnicas de difusión del solvente. De hecho, podría incluirse como una técnica de difusión del solvente, ya que es el proceso inducido para la obtención de nanopartículas. No obstante, la técnica “salting out” se diferencia principalmente por la composición del sistema de nano-emulsión. El solvente en el que se encuentra disuelto el polímero (que formará la fase dispersa) es totalmente miscible con agua. Sin embargo, el proceso de

emulsificación tiene lugar gracias a la adición de una alta concentración de sal en la fase acuosa (Quintanar-Guerrero, 1998; Pinto Reis, 2006; Mendoza-Muñoz, 2012). Los electrolitos de la fase acuosa retienen las moléculas de agua, modificando las propiedades de miscibilidad del agua con el solvente que forma la fase dispersa y permitiendo de este modo la formación de una nano-emulsión. La obtención de nanopartículas se consigue mediante dilución del sistema. Al añadir agua pura a la emulsión, la concentración de sales disminuye, aumentando la miscibilidad del agua con el solvente de la fase dispersa. Esto induce un proceso de difusión del solvente hacia la fase continua, dando lugar a la formación de nanopartículas (Allémann, 1997).

1.2.2. Nanopartículas poliméricas: usos y aplicaciones

La nanotecnología ha impulsado en los últimos años nuevas líneas de investigación enfocadas al desarrollo de nanomateriales para su uso en diferentes ámbitos, como por ejemplo en medicina y farmacia (Datta, 2006; Devalapally, 2007), en la industria de la alimentación (Sozer, 2009), en agricultura (Pérez-de-Luque, 2013), en cosmética (Morganti, 2010; Raj, 2012), en la industria textil (Wong, 2006; Coyle, 2007) o en el sector de la construcción (Pacheco-Torgal, 2011; Akhnoukh, 2013). Respecto a las nanopartículas poliméricas, la mayoría de las líneas de investigación se centran en su aplicación en el campo de la medicina como vehículos para la liberación controlada de fármacos (Nagarwal, 2009; Rollerova, 2011; Locatelli, 2012; Patel, 2012; Cheng, 2013). En este aspecto, se han realizado numerosos estudios sobre nanopartículas biocompatibles y biodegradables debido a las ventajas que ofrecen estos nanomateriales en cuanto a encapsulación del fármaco, control de su liberación y penetración intracelular. Algunos de los polímeros más utilizados son el ácido poliláctico (PLA), el ácido poliláctico-co-glicólico (PLGA), la policaprolactona (PCL), el quitosano o la gelatina (Hans y Lowman, 2002; Mandal, 2013).

Aparte del uso como vehículo en el área de la medicina, la encapsulación de nanopartículas de diferente naturaleza en matrices poliméricas ofrece la posibilidad de utilizar este tipo de materiales en distintas aplicaciones. Los materiales conocidos como nanocomposites poliméricos se definen normalmente como nanopartículas poliméricas que contienen nanopartículas de diferente naturaleza (generalmente inorgánicas) y menor tamaño en la matriz polimérica. Es el caso, por ejemplo, de los nanocomposites poliméricos (polietileniminas, óxidos de polietileno, alcohol polivinílico, etc.) que

incorporan nanopartículas de plata para su uso como agentes antimicrobianos (Dallas, 2011). Otra aplicación consiste en la eliminación de metales pesados mediante el uso de nanocomposites formados por nanopartículas magnéticas incorporadas en matrices poliméricas (Takafuji, 2004). Como estos, se podrían mencionar otros muchos ejemplos en los que se emplean matrices poliméricas que incorporan diferentes compuestos. En función de las características de los componentes que forman dichos materiales y de las propiedades que adquieren según su forma y tamaño, estos nanocomposites tendrán aplicaciones como materiales ópticos, en fotocatalisis, como agentes antibacterianos, etc. (Kango, 2013).

En este trabajo de tesis se ha empleado como polímero para la formación de nanopartículas la etilcelulosa (EC). La etilcelulosa es un éter de celulosa formado por reacción del cloruro de etilo con celulosa alcalina. Es insoluble en agua y soluble en la mayoría de los solventes orgánicos. Este polímero se caracteriza por ser un material estable, ligeramente higroscópico. Es inerte frente al ataque de soluciones básicas y resistente a soluciones salinas y a la oxidación, en unas condiciones de temperatura por debajo de su punto de reblandecimiento (133-138°C). Ya desde la primera mitad del siglo XX, debido al conocimiento de las propiedades de termoplaticidad y flexibilidad, se hacía uso de la etilcelulosa en la elaboración de plásticos, films, pinturas, lacas, etc. (Koch, 1937). Actualmente las aplicaciones de la etilcelulosa son todavía más extensas. Su uso destaca sobre todo en aplicaciones farmacéuticas. Se utiliza frecuentemente para liberación controlada de fármacos, protección de ingredientes reactivos o sensibles al agua y en la preparación de granulados y comprimidos. Además de su utilidad en el área farmacéutica, la etilcelulosa se usa en diferentes ámbitos para la obtención de diversos productos, tales como cosméticos, embalaje de alimentos, tintas de impresión, pinturas, recubrimientos, etc. (Dow Cellulosics, 2005).

Las propiedades presentadas por la etilcelulosa han hecho de este polímero un material de interés para la preparación de nanopartículas. Se han estudiado diferentes métodos para la obtención de nanopartículas poliméricas de etilcelulosa (Allémann, 1992; Degoullies 2003; Calderó, 2011). La principal aplicación de las nanopartículas de etilcelulosa es la encapsulación de fármacos, con el objetivo de conseguir una liberación controlada. Se encuentran numerosos ejemplos en la literatura que describen el uso de la etilcelulosa como vehículo de diferentes principios activos, como por ejemplo, la encapsulación de diclofenaco sódico para el tratamiento de artritis (Arias, 2009), la

encapsulación de nimesulida, que actúa como antiinflamatorio (Ravikumara, 2009) o nanocápsulas que contienen cisplatino para el tratamiento del cáncer (Kumar, 2011).

En el presente trabajo se han preparado nanopartículas de etilcelulosa para su uso como vehículo de un filtro solar orgánico y su posterior aplicación sobre tejido de algodón con la finalidad de obtener textiles funcionales con protección UV.

1.3. El tejido de algodón

El algodón es la fibra natural de origen vegetal más utilizada a nivel mundial. Gracias a las propiedades de transpirabilidad y el confort que ofrecen los tejidos de algodón, los textiles obtenidos a partir de estas fibras son ideales para su uso en climas cálidos. No obstante, las fibras de algodón por sí mismas no presentan una adecuada protección frente a la radiación ultravioleta. Por lo tanto, el tejido de algodón se ha considerado un candidato apropiado para la preparación de textiles con protección UV. En los siguientes apartados se describen las propiedades y usos del tejido de algodón, así como los principales métodos de obtención de tejidos funcionales mediante la aplicación de nanomateriales, haciendo énfasis en los tejidos funcionales de protección UV.

1.3.1. Características de la fibra de algodón

El algodón es la fibra natural de mayor importancia a nivel mundial, debido a su elevada calidad y bajo costo. La composición del algodón es mayoritariamente celulosa (94%), aunque también contiene pequeñas cantidades de materias nitrogenadas, grasas, ceras y materias minerales (Gacén, 1987). En la Tabla I se indica la composición química de la fibra de algodón.

Tabla 1. Composición química de la fibra de algodón, adaptado de Gacén (1987).

Componente	Composición de la fibra de algodón (% en peso sobre peso seco)
Celulosa	94
Proteína	1,3
Sustancia péptica	1,2
Ceras (solubles en alcohol)	0,6
Cenizas	1,2

Las cadenas de celulosa presentan interacciones intercatenarias mediante puentes de hidrógeno, confiriendo a las fibras cierta orientación o cristalinidad. El grado de cristalinidad determina las propiedades de durabilidad, resistencia y absorción, que hacen del algodón una fibra de elevado valor (Wakida, 2000; Wakelyn, 2007; Lockuán, 2012). Comúnmente, el grado de cristalinidad del algodón se sitúa aproximadamente alrededor del 70%, no obstante, dependiendo de la variedad de algodón, la cristalinidad puede oscilar entre el 50% y el 90% (Hindeleh, 1980; Abdel-Rehim, 1993). La estructura de una fibra de algodón cruda consiste principalmente en las siguientes partes (desde el exterior al interior de la fibra): la cutícula, la pared primaria, la capa envolvente, la pared secundaria, que está compuesta por varias capas, y el lumen (Figura 4).

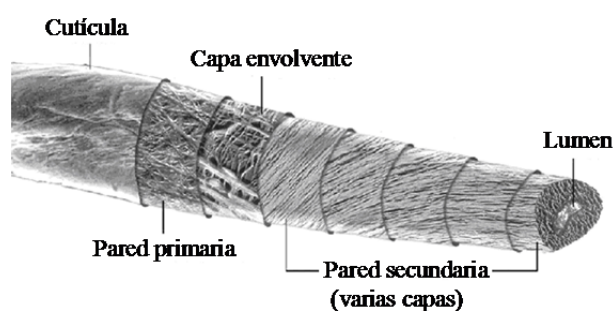


Figura 4. Estructura de una fibra de algodón (imagen obtenida de: http://www.ars.usda.gov/images/docs/4027_4211/crossection.png).

La cutícula es la parte externa de la fibra y consiste principalmente en una capa cerosa, que también contiene pectinas y materia proteica. Su función es proteger al resto de la fibra mediante un recubrimiento resistente al agua, el cual otorga propiedades

hidrófobas al tejido de algodón crudo. Bajo la cutícula se encuentra la pared primaria, que corresponde a la fina pared original de la célula. Está compuesta por celulosa, polímeros no celulósicos, materia péptica, cérica y proteica, azúcares neutros y ácido urónico. La porción celulósica de la pared primaria está formada por una red de microfibrillas celulósicas entrelazadas entre sí. La capa inferior a la pared primaria se conoce como capa envolvente, y actúa como una capa de transición entre la pared primaria y la secundaria, que constituye la parte más importante y de mayor grosor de la estructura de la fibra. La pared secundaria está formada por diversas capas concéntricas de celulosa, su composición es prácticamente 100% celulosa y constituye el componente más importante de la fibra. Tanto la capa envolvente como la pared secundaria contienen fibrillas celulósicas. La parte más interna de la fibra está constituida por un canal hueco central, conocido como lumen. La pared del lumen presenta mayor resistencia a algunos reactivos que las capas de la pared secundaria. El tamaño y forma del lumen varía de unas fibras a otras. Generalmente, contiene materia sólida nitrogenada, procedente de restos sólidos del protoplasma vivo. La longitud de las fibras de algodón oscila entre 22 y 35 mm, y su diámetro puede variar típicamente entre 11 y 22 μm , dependiendo del tipo de algodón (Gacén, 1987; Hsieh, 2007).

La disposición de los filamentos que constituyen la estructura de la fibra da lugar a capilares de diferentes tamaños a lo largo de los cuales los líquidos pueden ser difundidos por capilaridad. Este fenómeno, junto con la hidrofilia que presenta la celulosa, explica la elevada capacidad absorbente de las fibras de algodón (Hamdaoui, 2006; Sharabaty, 2008; Zhu, 2013). Debido a dicha capacidad de absorción, las fibras de algodón presentan diferentes contenidos de agua según la humedad relativa del ambiente. Generalmente, en las fibras celulósicas el agua actúa como plastificante. Es decir, la presencia de agua genera un descenso de la temperatura de transición vítrea (T_g) de las zonas amorfas de las fibras. Este efecto se atribuye principalmente a que las moléculas de agua situadas entre las cadenas poliméricas reducen la energía de cohesión de éstas y rompen puentes de hidrógeno intercatenarios formados entre los grupos hidroxilo de la celulosa. Como consecuencia, la temperatura a la cual la zona amorfa del polímero alcanza una mayor movilidad y flexibilidad (temperatura de transición vítrea) desciende (Ogiwara, 1970; Batzer, 1981). Un método utilizado para predecir la variación de la temperatura de transición vítrea según el contenido de agua del algodón es la aplicación del modelo de Fox (Fox, 1956). Este modelo establece una relación de

dependencia entre la temperatura de transición vítrea y la composición química, aplicable a copolímeros o a homopolímeros en presencia de un agente plastificante (en este caso el agua). Por lo tanto, en el caso del algodón, el modelo de Fox relaciona la transición vítrea del polímero con el contenido de agua (Ecuación 4).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_p}{T_{gp}} + \frac{w_w}{T_{gw}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde T_{gp} y T_{gw} son, correspondientemente, la temperatura de transición vítrea del polímero y el agua (Johari, 1987), y w_p y w_w son las correspondientes fracciones en peso del polímero y del agua.

Por consiguiente, un aspecto a tener en cuenta sobre las propiedades del algodón es que su comportamiento térmico varía en función de las condiciones de humedad relativa del ambiente.

1.3.2. Obtención del tejido de algodón a partir de las fibras

Para la obtención del tejido de algodón, las fibras de algodón extraídas del fruto de plantas del género *Gossypium* deben pasar por diversos procesos, los cuales se pueden dividir en diversos bloques: limpieza de la fibra de algodón, formación del hilo, formación del substrato textil y proceso de acabado del tejido.

Después de la recolección del algodón, las fibras se obtienen mediante diversos procesos. Inicialmente se procede al desmotado del algodón, que consiste en separar las fibras de algodón de las semillas y otras materias, tales como cascarillas o tierra. Una vez finalizado el proceso de desmotado, se procede a la limpieza de las fibras, que suele tener lugar mediante procesos de lavado a fondo en los que se emplean diversos productos, tales como agentes alcalinos, tensioactivos, emulsiones y solventes orgánicos (Tomasino, 1992a). Las fibras limpias se almacenan en balas, a partir de las cuales se inicia el hilado. El estiramiento y empaquetamiento paralelo de fibras se lleva a cabo mediante la operación de cardado. A continuación, el peinado elimina las fibras cortas y alinea las fibras limpias para obtener hebras de fibras largas y uniformes. El mechado es un proceso de estirado que se realiza previamente al hilado. La formación de hilos de algodón tiene lugar mediante la torsión en la hebra de la fibra, que otorga integridad y resistencia al haz de fibras. El proceso de hilado se puede llevar a cabo principalmente

mediante tres tecnologías: la hilatura de anillos, la hilatura open end (o de rotor) y la hilatura por chorro de aire (vórtice) (www.guiadealgodon.org/guia-de-algodon/hilado).

A partir de los hilos se confecciona el tejido, que se puede clasificar principalmente en dos tipos: tejido plano y tejido tricotado (o de punto). El tejido plano consiste en el entrelazado de los hilos en ángulo recto. Para ello existen diversos patrones cuya selección depende del uso final del tejido. En la técnica del tricotado, a diferencia del tejido plano, los hilos se entrelazan formando bucles unos alrededor de los otros (www.guiadealgodon.org/guia-de-algodon/tejeduria).

Generalmente, el algodón es tratado mediante diversos procesos, utilizados con la finalidad de mejorar las propiedades y el aspecto final del algodón. Dichos procesos pueden ser aplicados en fibras, en hilos o en el tejido de algodón. Existen distintos tratamientos, según las propiedades que se quieran conseguir; algunos de los más comunes son el blanqueamiento y el mercerizado.

El blanqueamiento consiste en eliminar el amarillamiento del algodón, procedente de la materia no celulósica, mediante aplicación de agentes químicos tales como el hipoclorito de sodio (Gulrajani, 1985; Sukumar, 1987) o el peróxido de hidrógeno (Sukumar, 1985; Zeronian, 1995). En los productos de algodón “no tejidos” el proceso de blanqueamiento suele llevarse a cabo sobre las fibras de algodón virgen, conjuntamente con procesos de lavado, formando un ciclo continuo, con la finalidad de otorgar al algodón una buena capacidad de absorción, blancura y pureza (<http://www.cottoninc.com>). El mercerizado es un tratamiento que se lleva a cabo generalmente en tejidos celulósicos con el objetivo de conseguir un mayor brillo y suavidad, mejorando también la afinidad al tinte y la resistencia de la fibra. Comúnmente este proceso se realiza mediante la impregnación del algodón en una solución concentrada de hidróxido de sodio (19-26% NaOH), la cual genera un hinchamiento de las fibras de algodón, rompiendo puentes de hidrógeno y debilitando la interacción mediante fuerzas de van der Waals entre las cadenas de celulosa. Una vez eliminado el hidróxido de sodio, las cadenas de celulosa se reordenan y reorientan, de tal manera que la estructura cristalina de la celulosa cambia de celulosa I a celulosa II, y las zonas amorfas quedan más abiertas. Esta reorganización en la estructura de las fibras es la que da lugar a los cambios producidos en las propiedades del algodón (Tomasino, 1992b).

1.3.3. Usos del tejido de algodón

El algodón es la principal materia prima de la industria textil en el mundo. Las propiedades de esta fibra natural confieren al tejido unas características adecuadas para su uso como prenda de vestir, ya que el tejido de algodón es ligero, posee una elevada capacidad de absorción de humedad, no irrita la piel y es transpirable (cottonaustralia.com.au; Sewing and Craft Alliance, 2008). De hecho, el uso del algodón en prendas de vestir se remonta a civilizaciones muy antiguas. Actualmente, la utilización del tejido de algodón se ha extendido a otras aplicaciones, como por ejemplo la fabricación de filtros para acondicionadores de aire, cascos de seguridad, carpas, gasas médicas para vendajes, lonas, etc. (Gacén, 1991).

El desarrollo de materiales textiles avanzados ha sido estudiado para la obtención de productos con nuevas o mejoradas prestaciones, de aplicación en el sector de la construcción (Villalba, 2002), higiene y cosmética (Singh, 2011), ropa de protección (Bajaj, 1992; Holmér, 2006) o textiles médicos y hospitalarios (Ponsà, 2002), entre otros.

1.4. Textiles de valor añadido: tejidos funcionales mediante la aplicación de nanopartículas

En la industria textil la nanotecnología permite el desarrollo de nanomateriales que pueden ser incorporados a los tejidos, consiguiendo propiedades como por ejemplo antibacterianas, autolimpiables, transpirables, etc. (Sawhney et al., 2008). De esta manera, se pueden obtener materiales innovadores, como son los textiles inteligentes y los textiles funcionales. Los textiles inteligentes son aquellos que responden a cambios producidos en el entorno, es decir, son sensibles a estímulos externos como el pulso cardíaco o la temperatura y procesan la información recibida, ofreciendo una determinada respuesta (Coyle, 2007). Se conoce como textiles funcionales a aquellos dotados de propiedades que les confieren cierta funcionalidad, como los tejidos antibacterianos o autolimpiables (Perepelkin, 2005). Dichos textiles, por tanto, adquieren su funcionalidad debido a las características del nanomaterial aplicado sobre el sustrato textil. A diferencia de los textiles inteligentes, no necesitan de un estímulo externo, sino que bajo las condiciones de entorno habituales poseen ciertas propiedades que les distinguen de los textiles convencionales.

Son diversas las técnicas empleadas para la incorporación de nanomateriales en sustratos textiles (Joshi, 2011). Según la etapa del procesado textil en la que se incorporan los nanomateriales, se pueden distinguir principalmente dos tipos aplicación: la incorporación durante el proceso de hilatura o la deposición en el proceso de acabado del tejido. La introducción de nanomateriales durante el proceso de hilatura puede tener lugar mediante el hilado de nanofibras (Greiner, 2008; Dabirian, 2012) o bien mediante la incorporación de nanopartículas durante la hilatura (Sezen, 2008; Sreekumar, 2009; El-Dessouky, 2011). En referencia a la aplicación de nanopartículas sobre sustratos textiles, cabe comentar que los métodos de aplicación empleados no difieren significativamente de aquellos utilizados en la aplicación de micropartículas para la obtención de textiles funcionales, sobre los cuales se encuentran numerosos antecedentes, y se basan principalmente en métodos convencionales de acabado textil (Coombes, 2001; Tebbe, 2002; Specos, 2010). En cuanto a la aplicación de nanomateriales en el proceso de acabado del tejido, se puede diferenciar entre la deposición de nanofilms y la aplicación de nanopartículas. La deposición de nanofilms consiste en el revestimiento de la superficie textil con films de grosor nanométrico que confieren al tejido determinadas propiedades (Volkov, 2009; Yang, 2009; Gorberg, 2013). En cambio, mediante la aplicación de nanopartículas, las fibras textiles no quedan completamente recubiertas como en el caso de los nanofilms, sino que las nanopartículas quedan distribuidas sobre la superficie (Li, 2007; Budama, 2013; Radetić, 2013a). Este tipo de aplicación es el empleado en el presente trabajo de tesis, en el que se ha llevado a cabo la deposición de nanopartículas funcionales de etilcelulosa como proceso de acabado textil para dotar de protección UV al tejido de algodón.

1.4.1. Incorporación de nanopartículas en el proceso de acabado textil

Se han realizado numerosas investigaciones sobre la aplicación de nanopartículas en materiales textiles para conseguir tejidos funcionales con diferentes aplicaciones (ten Breteler, 2002; Dastjerdi, 2010; Gowri, 2010). En la deposición de las nanopartículas sobre dichos sustratos, la adhesión juega un papel importante. La adhesión depende de las características tanto de la nanopartícula como del sustrato textil. En lo que concierne a la adhesión de nanopartículas poliméricas, cabe considerar la posible contribución de

diferentes tipos de interacciones: interacciones físico-químicas, que dependen de la energía libre superficial de cada uno de los sustratos; interacciones mecánicas, debido al entrelazamiento de cadenas poliméricas, y formación de enlaces covalentes entre las nanopartículas y el sustrato textil. El trabajo de adhesión total necesario para separar las nanopartículas del sustrato textil dependerá de las interacciones físico-químicas y de la posible contribución de interacciones mecánicas y/o enlaces covalentes, las cuales requieren un mayor aporte de energía (Molina, 2010).

Existen diversos métodos para la modificación de superficies textiles mediante la aplicación de nanopartículas (Dastjerdi, 2010), los cuales, como se ha comentado anteriormente, no difieren de los métodos establecidos para la aplicación de micropartículas. Algunos de ellos se basan en la activación de la superficie textil para crear sitios reactivos que puedan formar enlaces con las nanopartículas, como por ejemplo los tratamientos con plasma (Gorjanc, 2010) o la irradiación con luz UV (Deng, 2009). Otros métodos consisten en el recubrimiento previo de la superficie con un polímero que se adhiera permanentemente al tejido, formando una plataforma reactiva. Las partículas, que se depositan posteriormente sobre el tejido recubierto, deben tener la capacidad de reaccionar con el polímero aplicado. Finalmente, la fijación se lleva a cabo mediante un proceso de curado en el que tiene lugar la reacción entre las nanopartículas y el polímero, que actúa como adhesivo (Li, 2008). Asimismo, el proceso de acabado textil convencional “foulard-secado-curado” (*pad-dry-cure*) se utiliza también como tratamiento del tejido con dispersiones coloidales para la aplicación de nanopartículas sobre la superficie textil. Este método consiste en la inmersión del tejido en la dispersión de nanopartículas seguido del paso del tejido por el foulard. El foulard consiste en unos rodillos que ejercen una presión homogénea. El paso del textil a través de estos rodillos elimina el exceso del líquido correspondiente al baño de impregnación y homogeneiza la superficie. A continuación, se procede al secado del tejido y por último, se lleva a cabo el curado. El curado es la etapa en la cual tiene lugar la fijación de las nanopartículas sobre el sustrato textil. Este proceso se lleva a cabo normalmente mediante la aplicación de alta temperatura, la cual induce la reacción química o favorece el entrelazamiento de las cadenas poliméricas en la interfase nanopartícula-sustrato, mejorando así la adhesión de la nanopartícula sobre la superficie textil (Lee, 2004; El shafei, 2011). La metodología de acabado textil conocida como *pad-dry-cure* presenta la ventaja de ser fácilmente escalable, y por tanto puede ser desarrollada tanto a

nivel de laboratorio como a nivel industrial. Asimismo, la mayoría de industrias textiles cuentan con este tipo de maquinaria. Este es un aspecto a tener en cuenta, ya que es de gran importancia no sólo el desarrollo de textiles funcionales con diferentes aplicaciones, sino la posibilidad de producirlos a gran escala y así conseguir que sean accesibles para el público.

1.4.2. Ámbitos de aplicación de los textiles funcionales: consideraciones sobre el tejido de algodón

En este apartado se comentarán las aplicaciones más frecuentes de los tejidos de algodón funcionales obtenidos a partir de la incorporación de nanopartículas como proceso de acabado textil.

El algodón es la fibra natural de mayor uso a nivel mundial. Como ya se ha mencionado anteriormente, no sólo se emplea para la elaboración de prendas de vestir, sino que su uso como textil médico y otras aplicaciones tales como fabricación de lonas o textiles para vestimenta de protección está muy extendido. Esto hace del tejido de algodón un buen candidato como sustrato textil para el desarrollo de tejidos funcionales.

Las nanopartículas de plata y de óxidos metálicos son, con diferencia, las más extensamente empleadas en la modificación de superficies textiles y obtención de tejidos funcionales. Las nanopartículas de plata destacan por su elevada actividad antimicrobiana, propiedad de gran utilidad para su aplicación en textiles de uso médico (Zhang, 2009; Hebeish, 2011; Radetić, 2013*b*). En cuanto a la incorporación de óxidos metálicos sobre tejido de algodón se podría resaltar el uso de nanopartículas de TiO_2 , las cuales tienen la capacidad de conferir al tejido propiedades de auto-limpieza, actividad fotocatalítica, y protección frente a la radiación UV (Karimi, 2010; Mihailović, 2011). Otro óxido metálico usado para la obtención de tejidos de algodón funcionales es el óxido de zinc, ZnO . Las nanopartículas de ZnO aplicadas sobre el sustrato textil de algodón dotan a éste de propiedades antimicrobianas y protección UV (Yadav, 2006; Becheri, 2008; Anita, 2010).

Otros tipos de nanopartículas utilizados para la obtención de tejido de algodón funcional son las nanocápsulas núcleo-corteza (*core-shell*), como por ejemplo nanocápsulas de quitosano que contienen en su interior otros compuestos tales como fragancias, extractos de plantas o aceites esenciales. De esta manera es posible la obtención de

tejidos con aroma de larga duración (Hu, 2012), tejidos antimicrobianos (Rajendran, 2013) o textiles anti-ácaros (Jarupaiboon, 2007). Asimismo, se han llevado a cabo estudios sobre la preparación de textiles funcionales mediante la aplicación de nanocomposites, que consisten generalmente en nanopartículas formadas por una matriz polimérica que a su vez contienen nanopartículas de otro material y de menor tamaño. La función del polímero suele ser proteger a las nanopartículas contenidas, evitar la agregación entre éstas y facilitar la adherencia al tejido. Mediante la aplicación de nanocomposites poliméricos sobre materiales textiles se pueden obtener tejidos de algodón con diferentes funcionalidades (Gowri, 2010).

1.4.3. Tejidos funcionales con protección UV

1.4.3.1. Efectos nocivos de la radiación UV

La fracción ultravioleta de la radiación solar causa efectos perjudiciales sobre la piel que tienen lugar por acumulación a lo largo del tiempo. La exposición prolongada al sol puede provocar cáncer de piel, así como otros problemas de salud tales como eritemas o envejecimiento prematuro de la piel. La Comisión Internacional de la Iluminación (CIE) clasifica la radiación ultravioleta en tres zonas, según su efectividad fotobiológica: UVA (315-400nm), UVB (280-315nm) y UVC (100-280nm) (CIE, 1993).

La radiación UVC es letal para el ser humano, pero es absorbida antes de llegar a la superficie terrestre (Seidlitz, 2006). Entre las radiaciones UVA y UVB, la radiación UVB es la más nociva, ya que puede provocar daños en el ADN y cáncer de piel. La radiación UVA es menos perjudicial, necesitando una mayor exposición para llegar a provocar efectos crónicos (Lucas, 2006). Debido al diferente efecto que causa la radiación UV en función de la longitud de onda, la CIE ha establecido como medida estándar de referencia un espectro eritemal E_{λ} (Figura 5), en el que se expresa la acción eritemal relativa en función de la longitud de onda para el intervalo de radiación UV que alcanza la superficie terrestre (UVA y UVB). Este espectro es un modelo para la susceptibilidad de la piel caucásica a las quemaduras solares (eritemas) que fue propuesto por McKinlay y Diffey y adoptado como un estándar por la Comisión Internacional de la Iluminación (McKinlay & Diffey, 1987).

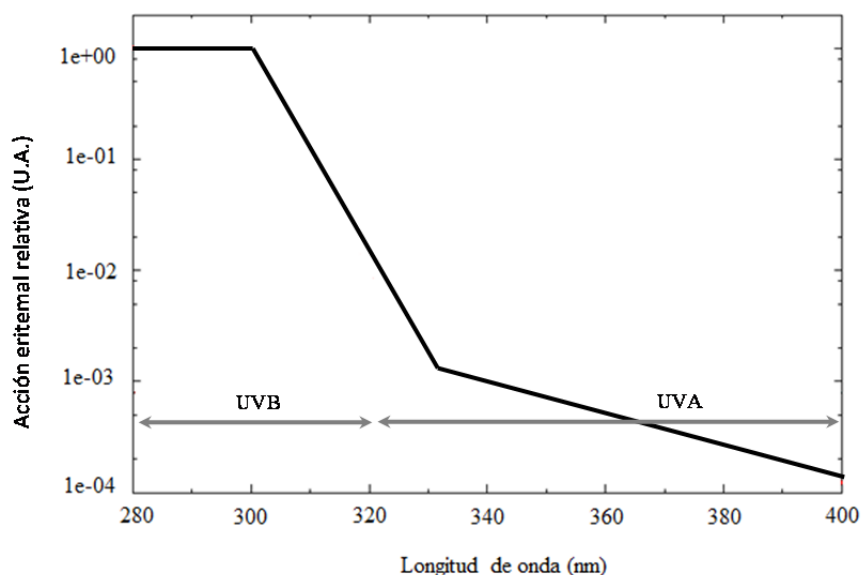


Figura 5. Espectro de acción eritemal E_{λ} CIE (McKinlay & Diffey, 1987).

El espectro de acción eritemal se obtuvo mediante irradiación con luz monocromática a todas las longitudes de onda sobre diferentes sujetos de piel caucásica. A partir de este ensayo se determinó la dosis crítica de radiación (J/m^2) que produce un eritema (enrojecimiento de la piel). El espectro de acción eritemal representa la inversa de la dosis crítica en función de la longitud de onda. Por consiguiente, cuanto menor es la dosis crítica necesaria para provocar un eritema, mayor es la acción eritemal relativa, tal y como se muestra en la *Figura 5*. El espectro E_{λ} indica que el intervalo de longitudes de onda entre 280 y 300 nm es el que presenta mayor acción eritemal. A partir de una longitud de onda de 300 nm, se observa un descenso de la acción eritemal a medida que aumenta la longitud de onda. Por lo tanto, cuanto mayor es la longitud de onda, mayor es la dosis de radiación necesaria para producir un eritema. La radiación UV que alcanza la superficie terrestre consiste en un 94% de radiación UVA y un 6% de radiación UVB. Sin embargo, la radiación que causa quemaduras sobre la piel humana (irradiancia eritemal) consiste en un 17% de radiación UVA y un 83% de radiación UVB (www.temis.nl). Por este motivo, la protección de la piel frente a la radiación UVB adquiere mayor importancia.

Para prevenir los efectos nocivos de la radiación UV son necesarios tanto la aplicación de cremas o lociones solares como el uso de prendas de vestir que proporcionen una protección adecuada. Estas medidas protectoras son especialmente recomendables para las poblaciones que habitan en zonas climatológicas extremas, las actividades laborales

al aire libre, los deportes en los que existe una prolongada exposición al sol o determinadas enfermedades cutáneas. Asimismo, los textiles con protección UV también son de utilidad en la fabricación de lonas, toldos o carpas ideados para proteger diferentes espacios de la radiación solar (Saravanan, 2007; Tomljenović, 2010).

1.4.3.2. Evaluación de la protección UV de materiales textiles

Para evaluar la protección frente a radiación UV de los tejidos la técnica más ampliamente utilizada es la técnica *in vitro* conocida como determinación del factor de protección ultravioleta (UPF) (Algaba, 2002). Dicha técnica se basa en la medida de la radiación transmitida a través de un tejido que es irradiado con luz ultravioleta. Por lo tanto, el UPF es la medida cuantitativa de la efectividad de un tejido para proteger la piel frente a la radiación UV. En la evaluación del grado de protección de un tejido frente a la radiación ultravioleta se tiene en cuenta la diferente acción eritemal de la radiación UV sobre la piel según la longitud de onda (*Figura 5*). Por ello se da más peso a la fracción de la radiación más nociva (radiación UVB), siendo la contribución de la radiación UVA proporcional al menor perjuicio que ésta supone.

La primera norma establecida para la determinación de la protección de los tejidos frente a la radiación UV fue desarrollada conjuntamente por Australia y Nueva Zelanda en 1996 (AS/NZ 4399:1996, *Sun protective clothing- Evaluation and classification*). Esta norma marca las directrices a seguir para la determinación del factor de protección ultravioleta de los tejidos y su correspondiente clasificación y etiquetado según la protección ofrecida y es una de las normas más utilizadas a nivel internacional. En el presente trabajo de tesis, se ha utilizado esta norma para evaluar las propiedades de protección UV de los tejidos de algodón tratados. En la industria textil, empresas de diferentes países aplican la norma establecida por Australia y Nueva Zelanda (AS/NZ 4399:1996) para la determinación del UPF y el etiquetado de sus productos. Por ejemplo, la compañía CITEL (España) confecciona toldos con protección UV (Docril®), y BabyBjörn® (Suecia) ofrece fundas para mochilas de bebé. La protección UV de dichos productos, determinada a partir de la norma estándar, se encuentra indicada mediante el valor de UPF en el etiquetado del producto, tal y como se muestra en la *Figura 6*.



Docril®

Babybjörn®

Figura 6. Etiquetas indicativas de la protección UV mediante el valor de UPF correspondientes a las marcas Docril® (izquierda) y Babybjörn® (derecha).

La determinación de la protección de los materiales textiles frente a la radiación UV ha sido regulada posteriormente por otros países mediante el establecimiento de diferentes normas, basadas principalmente en técnicas de medida *in vitro*. Algunos ejemplos son la norma BS 7914:1998 (Reino Unido), la AATCC Test Method 183-2000 (Estados Unidos) o la EN 13758-2:2003 (Unión Europea). El establecimiento de las mencionadas normas estándar indica la creciente preocupación por los efectos nocivos causados por la exposición continuada a la radiación solar y la importancia del desarrollo de materiales textiles que ofrezcan una adecuada protección frente a la radiación ultravioleta.

1.4.3.3. Obtención de tejidos funcionales con protección UV

Un tejido puede ofrecer de manera intrínseca protección frente a la radiación ultravioleta. Dicha protección depende de varios factores como la naturaleza de la fibra, la estructura del tejido y la presencia de colorantes (Srinivasan, 2000; Riva, 2006; Grifoni, 2011). Sin embargo, existe una gran proporción de textiles que por sí mismos no ofrecen la suficiente protección frente a la radiación solar, por ello se considera necesaria la utilización de productos de acabado específicos que aumentan la eficacia de protección ultravioleta.

Cuando la radiación solar incide sobre el sustrato textil, tienen lugar simultáneamente fenómenos de transmisión, reflexión, dispersión y absorción (*Figura 7*) (Schindler & Hauser, 2000). Los tejidos que presentan protección frente a la radiación ultravioleta disminuyen el porcentaje de luz UV transmitida a través del tejido.

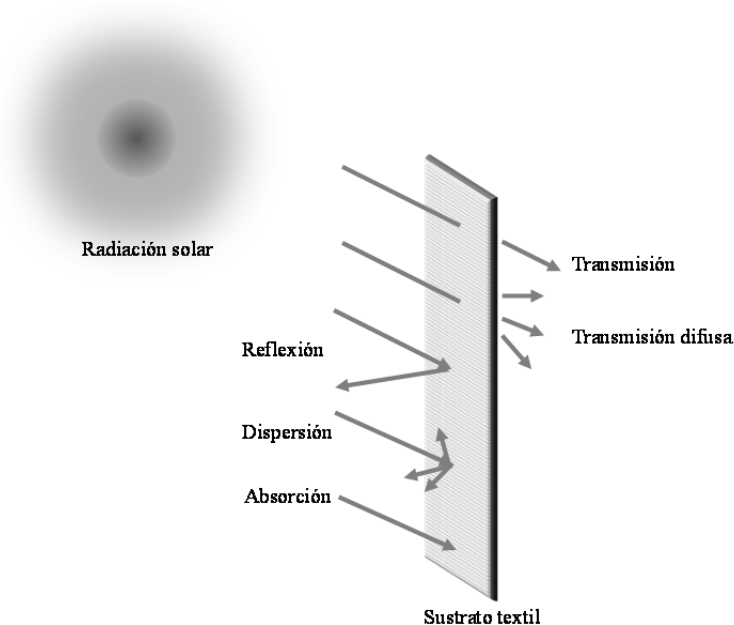


Figura 7. Incidencia de la radiación solar sobre un sustrato textil.

Los productos aplicados en la industria textil para otorgar propiedades protectoras frente a la radiación UV se dividen principalmente en dos tipos: filtros inorgánicos y filtros orgánicos (Palm, 2007; Moreno, 2010). Ambos protegen frente a la radiación UV mediante dispersión, reflexión y absorción de la luz. Los filtros inorgánicos, también conocidos como bloqueadores solares, se caracterizan por ser moléculas estables a la luz cuya principal acción de protección se debe a la reflexión y dispersión de la luz UV. Los únicos filtros inorgánicos aprobados actualmente para su uso en formulaciones de protección solar son el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO) (Shaath, 2010). Ambos están considerados como filtros de amplio espectro, ya que tienen la capacidad de absorber, reflejar y dispersar tanto la radiación UVA como la UVB.

Los filtros orgánicos, también conocidos como filtros químicos, consisten comúnmente en moléculas orgánicas formadas por anillos aromáticos que confieren protección frente a la radiación UV debido a su capacidad de absorber en el intervalo de longitudes de onda correspondientes a la luz ultravioleta (Shaath, 2010). Los filtros orgánicos fueron los primeros utilizados como ingredientes en formulaciones de protección solar y presentan mayor variedad que los filtros inorgánicos. Según su estructura, los filtros orgánicos más empleados pueden clasificarse en siete grupos principales (Serpone, 2002): derivados de *para*-aminobenzoato (PABA), cinamatos, salicilatos, dibenzoilmetanos, antranilatos, benzofenonas y derivados de alcanfor (Figura 8). Dentro de esta clasificación se puede distinguir entre los filtros solares que absorben

principalmente la radiación UVB (los derivados de PABA, los cinamatos, los salicilatos y los derivados de alcanfor), y los filtros solares que absorben principalmente la radiación UVA, (los dibenzoilmetanos, los antranilatos y las benzofenonas).

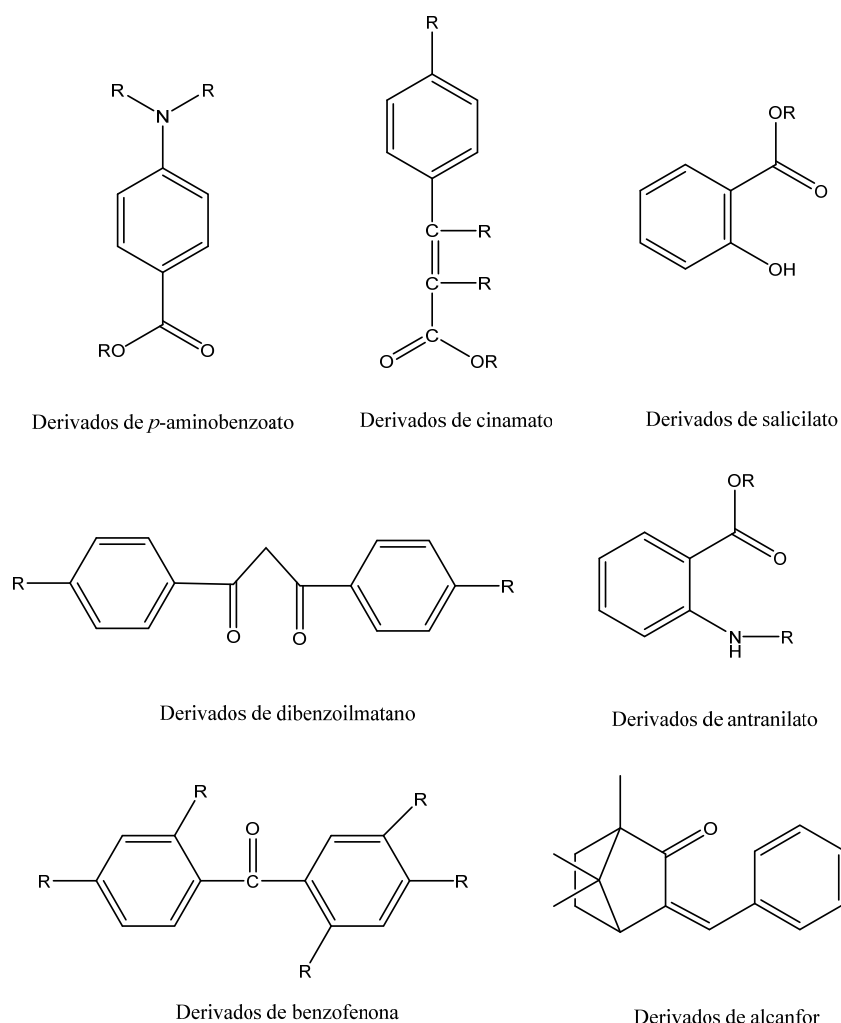


Figura 8. Principales filtros orgánicos UV: clasificación según su estructura (Serpone, 2002).

El ácido para-aminobenzoico fue el primer compuesto ampliamente utilizado como filtro UV en la preparación de formulaciones para protección solar. Su uso consta desde principios del siglo XX. Este filtro orgánico es prácticamente insoluble en agua, y presenta un gran potencial de absorción. Debido a sus propiedades, el ácido para-aminobenzoico (PABA) fue uno de los primeros filtros regulados por la FDA (*Food and Drug Administration*). No obstante, en los años 80, la detección de reacciones fotoalérgicas a este compuesto promovió una notable disminución en el uso del ácido para-aminobenzoico en formulaciones de protección solar (Sutherland, 1984). Como alternativa al uso del PABA, se sintetizaron diversos derivados, que consisten en ésteres

del ácido *para*-aminobenzoico. De todos estos derivados, el único aprobado por la FDA es el N,N-dimetil-p-aminobenzoato de 2-etil-hexilo, conocido como octil dimetil PABA o Padimato O (Shaath, 2010). Según la FDA, este compuesto, en una concentración menor del 8%, está considerado como un producto seguro, presenta un elevado potencial de absorción y minimiza los efectos adversos provocados por el PABA (Andreassi, 2011). En comparación con otros filtros orgánicos, el octil dimetil PABA es uno de los absorbentes más potentes de radiación UVB.

En general, las propiedades protectoras de los filtros orgánicos se deben a sus estructuras químicas, que presentan la capacidad de deslocalización electrónica debido principalmente al anillo aromático. El aporte de energía necesario para dar lugar a la deslocalización electrónica se produce mediante la absorción de radiación en el intervalo de longitudes de onda correspondiente al espectro ultravioleta. El octil dimetil PABA, que es el filtro UV empleado en la presente tesis, presenta un grupo dador de electrones en su molécula (el grupo amino sustituido) que se encuentra en posición *para* respecto el grupo aceptor de electrones (el grupo carbonilo), lo cual permite una eficiente deslocalización electrónica. En la *Figura 9* se presenta un esquema de la deslocalización electrónica que tiene lugar en los ésteres de PABA (Shaath, 2010).

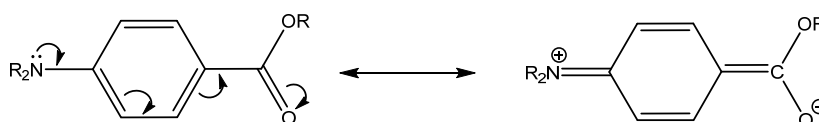


Figura 9. Esquema de deslocalización electrónica en un éster de PABA (Shaath, 2010).

Tanto los filtros solares inorgánicos como los orgánicos han sido investigados para la obtención de textiles funcionales de protección UV. En cuanto a los filtros UV inorgánicos, se han realizado numerosos estudios sobre la preparación de nanopartículas o de nanocomposites incorporando estos principios activos. Los compuestos más ampliamente estudiados son las nanopartículas de TiO₂ y ZnO (Lu, 2006; Paul, 2010; Mihailovic, 2011), ya que estos óxidos inorgánicos son los únicos aprobados oficialmente a nivel internacional (Shaath, 2010). No obstante, también existen otros óxidos metálicos con propiedades de protección UV, como por ejemplo los óxidos de magnesio y aluminio, cuyas nanopartículas se han empleado para la preparación de textiles con protección UV (Dadvar, 2011). Diversas investigaciones han puesto de

manifiesto la influencia del tamaño de partícula en la capacidad de protección frente a la radiación UV. En este aspecto, se han realizado estudios comparativos en los que se demuestra que las partículas nanométricas son más efectivas que en *bulk* (Yadav, 2006). Asimismo, también se ha demostrado que diferencias en la estructura cristalina de las nanopartículas de TiO₂ y ZnO influyen en la eficacia de protección. En el caso del TiO₂, si bien la estructura cristalina de anatasa presenta una mayor actividad fotocatalítica, la estructura cristalina de rutilo presenta mayor capacidad de protección frente a la radiación UV (Paul, 2010). En cuanto a las nanopartículas de ZnO, se observaron mejores propiedades de bloqueo UV a mayor grado de cristalinidad de las partículas (Mao, 2009). En cuanto a los filtros orgánicos, su uso está mucho más extendido en formulaciones cosméticas para protección solar que en su aplicación al tejido. No obstante, existen diversos estudios que ilustran la aplicación de filtros solares orgánicos a tejidos para conseguir textiles con protección UV. Dichos compuestos suelen aplicarse sobre el tejido en la etapa de acabado textil, bien por procesos de agotamiento (Riva, 2006; Akrman, 2008) o mediante impregnación y foulardado (Scalia, 2006). Sin embargo, pocas son las investigaciones desarrolladas sobre la preparación de nanomateriales que incorporen filtros solares orgánicos para textiles de protección UV.

En la presente tesis doctoral, se seleccionó el filtro solar orgánico N,N-dimetil-p-aminobenzoato de 2-etil-hexilo como compuesto modelo para estudiar el uso de las nanopartículas de EC como vehículos y su aplicación sobre tejido de algodón con la finalidad de obtener textiles funcionales con protección UV. Por lo tanto, por un lado este trabajo presenta una alternativa frente a las nanopartículas de filtros solares inorgánicos y los filtros orgánicos empleados en *bulk* para la preparación de textiles de algodón funcionales con propiedades de protección UV. Por otro lado, se estudia la utilización de nanopartículas de EC como vehículos de principios activos o compuestos liposolubles mediante la incorporación de un filtro solar orgánico como modelo. En el sector textil, la etilcelulosa se ha empleado como agente de recubrimiento, debido a sus elevada termoplasticidad y fotoresistencia (Koch, 1937). Asimismo, recientemente se han desarrollado algunos estudios sobre microcápsulas de etilcelulosa para su aplicación en materiales textiles (Badulescu, 2008; Feczko, 2010; Jaâfar, 2012). Badulescu investiga la incorporación en tejido de algodón de micropartículas de etilcelulosa que contienen aceite de romero, empleando un ácido policarboxílico como agente reticulante. En cambio, Feczko investigó la aplicación de micropartículas de etilcelulosa

que contienen aceite de jojoba sobre géneros de punto algodón/poliéster/spandex y poliamida/spandex, utilizando una resina acrílica como aglutinante. Sin embargo, la aplicación de nanopartículas de etilcelulosa en tejidos es un campo muy poco investigado, sobre el que se encuentran escasas referencias (Voncina, 2012). El presente trabajo se basa en el uso de nanopartículas de EC obtenidas a partir de nano-emulsiones, preparadas mediante métodos de emulsificación de baja energía. Por consiguiente, este estudio engloba el diseño de nanomateriales, su aplicación al tejido y estudio de la interacción entre las nanopartículas y el sustrato textil, y la evaluación de las propiedades finales de los tejidos tratados con nanopartículas.

2. Objetivos y Plan de Trabajo

2.1. Objetivos

El objetivo principal de la presente tesis es el diseño de nanopartículas de etilcelulosa para su utilización como vehículos de principios activos o sustancias lipofílicas y su deposición sobre un tejido, con la finalidad de obtener textiles funcionales. Para ello, se seleccionó como sustancia lipofílica modelo un filtro solar orgánico y como sustrato textil tejido de algodón. Debido a las características de la sustancia lipofílica seleccionada, el objetivo final de este trabajo es la obtención de tejido de algodón con propiedades protectoras frente a la radiación ultravioleta mediante la aplicación de nanopartículas poliméricas funcionales de etilcelulosa, preparadas por el método de evaporación del solvente a partir de nano-emulsiones aceite en agua (O/W). Este objetivo global comprende en los siguientes objetivos parciales:

- La obtención de nanopartículas funcionales de etilcelulosa a partir de nano-emulsiones aceite en agua (O/W) utilizadas como plantilla.
- La deposición efectiva de las nanopartículas sobre el tejido de algodón y la evaluación de los mecanismos que intervienen en la adhesión entre las nanopartículas y el sustrato textil.
- La determinación de las propiedades de protección frente a la radiación ultravioleta del tejido tratado con nanopartículas y su resistencia al lavado.

Para alcanzar cada uno de los objetivos parciales mencionados anteriormente, es necesaria la consecución de diversas etapas. Para ello, se ha desarrollado el plan de trabajo que se comenta a continuación.

2.2. Plan de trabajo

El plan de trabajo se organiza según los objetivos parciales planteados. A continuación se describe en detalle cada una de las etapas del presente trabajo de tesis.

Obtención de nanopartículas de etilcelulosa a partir de nano-emulsiones aceite en agua (O/W) utilizadas como plantilla

Estudio de la formación y caracterización de nano-emulsiones:

La finalidad de las nano-emulsiones en el presente trabajo es su utilización como plantilla para la obtención de nanopartículas poliméricas de etilcelulosa conteniendo un filtro solar orgánico oleosoluble (octil dimetil PABA). Para ello, es necesaria la preparación de nano-emulsiones del tipo aceite en agua. En esta etapa se realizan estudios de formación y caracterización de nano-emulsiones, evaluando las propiedades y estabilidad de diferentes composiciones a fin de determinar las composiciones más apropiadas para la preparación de nanopartículas a partir de las nano-emulsiones seleccionadas. Las principales técnicas empleadas son la dispersión dinámica de luz (DLS), la transmisión y/o retrodispersión de luz en función del tiempo y la altura de la muestra, y la movilidad electroforética (potencial zeta).

Obtención de nanopartículas a partir de las nano-emulsiones seleccionadas:

Las nano-emulsiones seleccionadas en la sección anterior se emplean como plantilla para la obtención de nanopartículas mediante el método de evaporación de solvente. Las nanopartículas funcionales de etilcelulosa obtenidas se caracterizan mediante técnicas como la dispersión dinámica de luz (DLS), la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Aplicación de las nanopartículas sobre el tejido de algodón

En esta etapa, se pretenden evaluar tanto las propiedades del sustrato textil y las nanopartículas de etilcelulosa que se quieren aplicar al tejido como el estudio de la aplicación de las nanopartículas sobre el tejido de algodón mediante diferentes métodos. El estudio de las propiedades del tejido y de las nanopartículas tiene como finalidad predecir la capacidad de interacción entre las nanopartículas y el sustrato textil y establecer las condiciones adecuadas para llevar a cabo la aplicación de las nanopartículas sobre el tejido. La aplicación de nanopartículas sobre el tejido de algodón se lleva a cabo mediante diferentes métodos considerando las propiedades y características de ambos materiales a fin de alcanzar resultados óptimos de recubrimiento y permanencia (durabilidad) en el tejido. Para alcanzar estos objetivos se aplican las técnicas calorimétricas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la técnica de ángulo de contacto, y para el análisis de superficie la espectroscopia de infrarrojo (IR) y la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Determinación de las propiedades del tejido tratado con nanopartículas

La etapa final consiste en la caracterización morfológica de los tejidos tratados y la evaluación de la funcionalidad impartida mediante los diferentes métodos de aplicación de nanopartículas sobre la superficie textil. Para ello, se emplea la microscopia electrónica de barrido (SEM), se realizan medidas de transmitancia del tejido, determinando a partir de éstas el factor de protección ultravioleta (UPF) de los tejidos y se evalúa la durabilidad de la funcionalidad impartida mediante ensayos de resistencia al lavado.

3. Experimental

3.1. Materiales

3.1.1. Materiales para la preparación de las nano-emulsiones

Para la preparación de las nano-emulsiones se han utilizado los siguientes materiales:

- Polímero
 - Ethocel Standard 10 Premium
- Tensioactivos no-iónicos
 - Brij 96v
 - Solutol HS15
- Solventes
 - Acetato de etilo
 - Agua purificada Milli-Q®
- Principio activo
 - Eusolex 6007
- Agente reticulante
 - Desmodur N100

Etilcelulosa (Ethocel Standard 10 Premium, DOW Chemical Company)

La etilcelulosa es un derivado semisintético de la celulosa, obtenido de la sustitución de grupos hidroxilo por éteres de etilo cuya estructura molecular se presenta en la Figura 10. El polímero utilizado en este trabajo es Ethocel Standard 10 Premium, de Dow Chemical Company, con un grado de sustitución entre el 48% y el 49,5%, un peso molecular de 65000 g/mol y una pureza del 99%. Su apariencia es de polvo blanco fino. Posee estabilidad térmica hasta aproximadamente los 160°C, así como estabilidad frente a la radiación solar, es decir, no experimenta decoloración por exposición a la luz. Este polímero es ligeramente higroscópico, aunque insoluble en agua. Sin embargo, es soluble en una amplia variedad de solventes, tales como alcoholes alifáticos, éteres, solventes clorados, ésteres y cetonas. La etilcelulosa se emplea en diversas aplicaciones de diferentes sectores industriales, como por ejemplo la industria farmacéutica, cosmética, alimentaria, del papel, etc. Es un polímero fisiológicamente inerte y biocompatible (Dow Cellulosics, 2005).

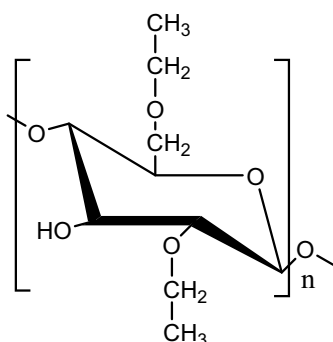


Figura 10. Estructura molecular de la Etilcelulosa.

2-Etilhexil 4-(dimetilamino)benzoato (Eusolex 6007, Merck)

Este filtro solar orgánico, también conocido con el nombre de Etilhexil dimetil PABA (nomenclatura INCI), se obtuvo de Merck (Eusolex 6007). La estructura molecular del mismo se presenta en la Figura 11. Es un líquido amarillo pálido, con un peso molecular de 277,41 g/mol, una densidad de 0,990 g/cm³ y una pureza mayor al 98,5%. Absorbe la radiación UVB, con un máximo de absorción a la longitud de onda de 311 nm. Es un compuesto liposoluble, que presenta muy buena solubilidad en triglicéridos cápricos/caprílicos, aceites minerales y diversos solventes orgánicos. Se considera prácticamente insoluble en agua (0,0003 g/L). El etilhexil dimetil PABA se utiliza principalmente en formulaciones cosméticas de protección solar, normalmente en combinación con otros filtros ultravioleta, en un rango de concentración del 1-8% (nivel de uso regulado por la FDA) (Merck, 2011; Sambandan & Ratner, 2011).

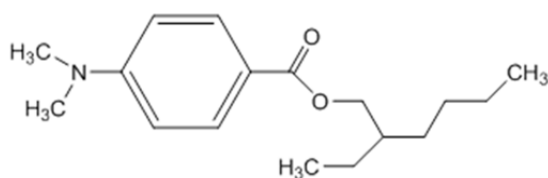


Figura 11. Estructura molecular del 2-Etilhexil 4-(dimetilamino)benzoato.

Brij 96v (Sigma-Aldrich)

Es un tensioactivo no-iónico etoxilado cuya estructura molecular se presenta en la

Figura 12. Consiste en un alcohol graso de cadena oleica con 10 moles de óxido de etileno. A temperatura ambiente es un líquido pastoso (semisólido), de color blanco-amarillo pálido, y presenta una temperatura de fusión sobre los 30°C. Para su utilización es necesario fundirlo previamente y agitar para homogeneizar el producto. El valor de HLB es 12,4 y se emplea habitualmente como emulgente O/W (Rowe, 2006 a).

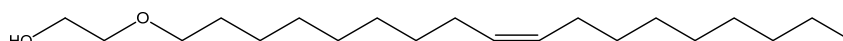


Figura 12. Estructura molecular del Brij 96v.

Solutol HS15 (BASF)

Solutol HS15, de BASF, es un tensioactivo no-iónico compuesto principalmente por mono- y diésteres del ácido 12-hidroxiesteárico con 15 moles de óxido de etileno (Figura 13). Su nombre genérico es Macrogol 15 Hidroxiestearato. La parte lipofílica consiste en poliglicol monoésteres y diésteres del ácido 12-hidroxiesteárico y la parte hidrofílica en polietilenglicol libre. A temperatura ambiente este producto es una pasta de color blanco, que funde a una temperatura de aproximadamente 30°C. El valor de HLB se encuentra entre 14 y 16 y se emplea habitualmente como emulgente O/W (Ruchatz, 2002).

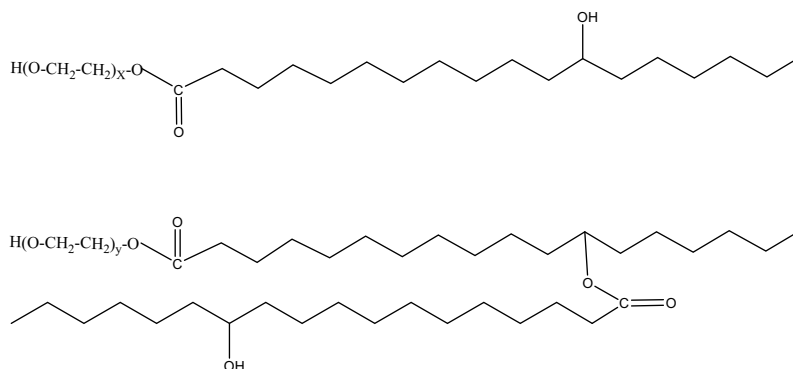


Figura 13. Estructura molecular de los principales componentes lipofílicos del Solutol HS15.

Desmodur N100 (Bayer)

Desmodur N100, de Bayer, es una resina alifática de poliisocianato basada en hexametildiosocianato (HDI) (Figura 14). Contiene una concentración mayor del 95% de homopolímero de HDI y menos de un 0,7% de monómero residual. Presenta un contenido en NCO del 22%. A temperatura ambiente es un líquido viscoso transparente, ligeramente amarillo, con una densidad de 1,14 g/cm³. El peso molecular promedio de este producto es de 191 g/mol y se encuentra mayoritariamente en forma de trímero (Figura 15). Desmodur N100 es soluble en acetato de etilo, acetato de butilo, tolueno, xileno y la mayoría de cetonas. Aunque es insoluble en agua, reacciona lentamente con ésta, liberando CO₂. Se emplea como agente reticulante y de recubrimiento en productos de automoción, maderas, pinturas, etc. (Meier-Westhues, 2007).

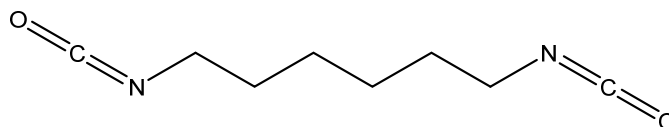


Figura 14. Estructura molecular del hexametildiosocianato.

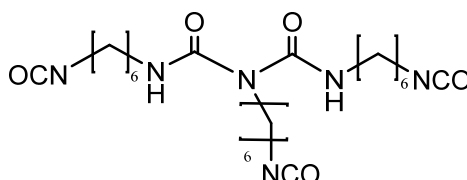


Figura 15. Estructura molecular mayoritaria de Desmodur N100.

Acetato de etilo (Merck)

El acetato de etilo es un solvente orgánico volátil cuya estructura molecular se presenta en la Figura 16. A temperatura ambiente es un líquido transparente e incoloro. Su peso molecular es de 88,11 g/mol, tiene una densidad de 0,902 g/cm³ y su temperatura de ebullición es de 77°C. En el presente trabajo de tesis se utilizó acetato de etilo de alta calidad (ACS, ISO, Reag. Ph Eur., con una pureza igual o mayor al 99,5%) como solvente orgánico en la preparación de nano-emulsiones. Este compuesto es miscible con los tensioactivos no iónicos y con el filtro solar empleado. Asimismo, también es capaz de disolver la etilcelulosa. Es un solvente volátil de baja toxicidad, soluble en

solventes orgánicos tales como etanol, acetona, éter dietílico y benceno y parcialmente soluble en agua (8,7%, T=20°C).

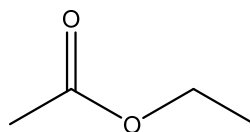


Figura 16. Estructura molecular del acetato de etilo

Agua Milli-Q®

El agua ultrapura (agua Milli-Q®) utilizada para la preparación de nano-emulsiones se obtuvo mediante un sistema de purificación de agua Millipore. Este agua tiene como características básicas un nivel de resistividad de 18,2 MΩ·cm a una temperatura de 25°C y un nivel de carbono orgánico total (COT) inferior a 10 ppb.

3.1.2. Sustrato textil

Tejido de algodón

Tejido de algodón 100% de ligamento liso, blanqueado, sin blanqueantes ópticos, de densidad superficial correspondiente a 180 g/m², suministrado por EMPA Testmaterials (Artículo 210).

3.1.3. Otros materiales

Tensioactivos empleados para estudios comparativos

- Cremophor EL (BASF), con número HLB comprendido entre 12 y 14.
- Cremophor RH40 (BASF), con número HLB comprendido entre 14 y 16.
- Tween 20 (Sigma Aldrich), con número HLB correspondiente a 16,7.
- Tween 80 (Croda), con número HLB correspondiente a 15.

Todos ellos son tensioactivos no-iónicos comerciales, que se usan generalmente como emulgentes para la formación de emulsiones de tipo aceite en agua (O/W). Sus estructuras se presentan en la Figura 17. Los tensioactivos “Cremophor” son mezclas de derivados polietoxilados del aceite de ricino y glicoles libres. El tensioactivo Cremophor EL contiene principalmente ricinoleil glicerol etoxilado con 30-35 moles de óxido de etileno. La estructura química de Cremophor RH40 es análoga a la de Cremophor EL, pero los derivados polietoxilados son del aceite de ricino hidrogenado (sin el doble enlace), y con 40 moles de óxido de etileno (Rowe, 2006 b). Los tensioactivos Tween 20 y Tween 80 son ésteres de sorbitan polietoxilados, comúnmente conocidos como polisorbatos. Tween 20 corresponde a polioxietileno 20 sorbitan monolaureato, y Tween 80 a polioxietileno 20 sorbitan monooleato. Ambos contienen 20 moles de óxido de etileno, por tanto, su diferencia radica en el ácido graso que forma el éster (Rowe, 2006 c).

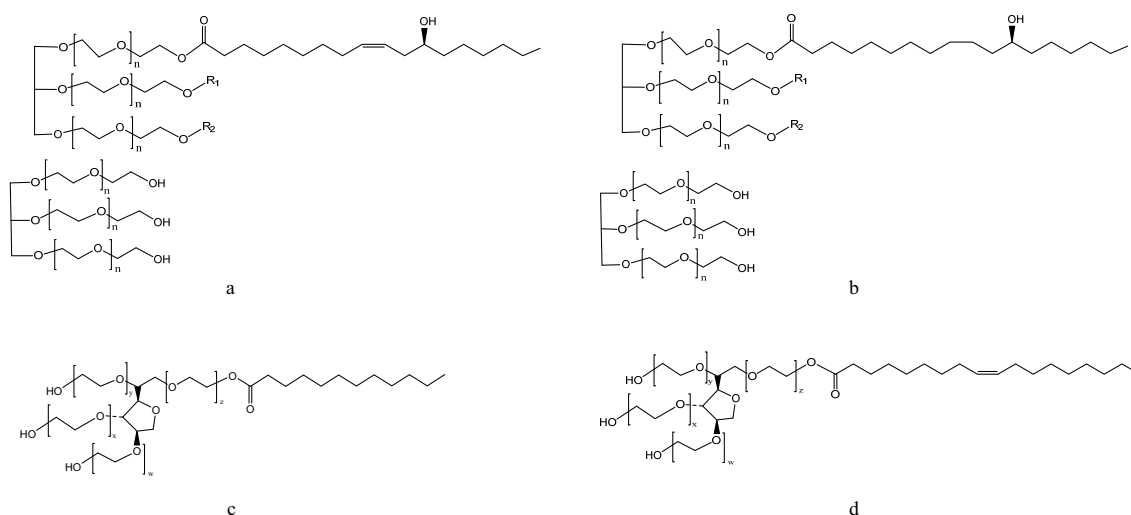


Figura 17. Estructura molecular de los tensioactivos no-iónicos: a) Cremophor EL, b) Cremophor RH40, c) Tween 20, d) Tween 80.

Solventes para HPLC

La fase móvil utilizada para las medidas de HPLC estaba formada por los solventes que se mencionan a continuación:

- Agua Milli-Q®
- Etanol absoluto para análisis, 99,9% (EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur., Merck)
- Ácido acético para análisis, 96% (EMSURE®, Merck)

Asimismo, el etanol nombrado previamente también se utilizó para disolver las muestras a analizar.

Ácido fosfotúngstico (Fluka)

El ácido fosfotúngstico (PTA), es un heteropoliácido de fórmula $H_3PW_{12}O_{40}$ y peso molecular 2880,2 g/mol. La pureza del producto utilizado en este trabajo es mayor del 99,9%. Este compuesto es electrodenso, es decir, no deja pasar los electrones. Debido a esta propiedad, el PTA se emplea habitualmente en microscopía electrónica de transmisión (TEM) como tinción negativa de tejidos biológicos, virus y polisacáridos (Hayat, M.A., 1986). Se utilizó una solución acuosa del 2% de PTA para obtener un contraste negativo que permitió observar la morfología de las nanopartículas.

Tanaterge® Advance (Tanatex)

Tanaterge® Advance es un detergente no-iónico concentrado de uso industrial que consiste en un alcohol graso etoxilado. A temperatura ambiente es un líquido amarillento, con una densidad de 0,99 g/cm³ (20°C). Se utiliza generalmente en el pretratamiento de todo tipo de textiles y para la eliminación de agentes de encolado solubles en agua.

Ariel Básico Líquido (Procter & Gamble)

Detergente líquido de uso doméstico que contiene aproximadamente un 15% de tensioactivos en la formulación, en su mayoría aniónicos. Este producto se usó para realizar los estudios de resistencia al lavado.

3.2. Métodos y técnicas

3.2.1. Preparación de nano-emulsiones

Las nano-emulsiones tipo aceite en agua (O/W) se prepararon mediante la adición del componente acuoso a la mezcla del componente oleoso y el tensioactivo, manteniendo la temperatura constante. Para ello, se mezcló primero la fase oleosa, conteniendo el polímero y como solvente el acetato de etilo, con el tensioactivo hasta conseguir una mezcla homogénea. A continuación, se añadió el agua gota a gota bajo agitación vigorosa constante a una temperatura de 25°C. El sistema de adición del agua y la velocidad de agitación varían en función de la cantidad de muestra a preparar:

- Para 4 gramos de muestra, la nano-emulsión se preparó en viales de 5 mL de capacidad, llevando a cabo la adición de agua mediante jeringa (gota a gota) y agitación magnética a 1600 rpm.
- Para 7 gramos de muestra, la nano-emulsión se preparó en viales de 20 mL, llevando a cabo la adición de agua con bomba peristáltica (sistema de bombeo Watson-Marlow SciQ 323) a una velocidad constante de bombeo de 30 rpm, y agitación magnética a 1600 rpm.
- Para 100 gramos de muestra, la nano-emulsión se preparó en vasos de precipitados de 250 mL, provistos de un tapón perforado para la adición de agua con embudo de decantación. El agua se agregó a un caudal aproximado de 2 mL/min, a una velocidad de agitación magnética de 1250 rpm.

En las nano-emulsiones conteniendo filtro solar como principio activo, agente reticulante o ambos, éstos se incorporaron en el componente oleoso antes de preparar la mezcla con el tensioactivo y de adicionar el agua.

3.2.2. Determinación de la zona de formación de nano-emulsiones

La zona de formación de nano-emulsiones en diagramas pseudoternarios agua / tensioactivo no-iónico/ componente oleoso se llevó a cabo mediante evaluación visual, como primer criterio, a una temperatura constante de 25°C. Las composiciones se consideran nano-emulsiones cuando muestran un aspecto transparente o translúcido y presentan efecto Tyndall cuando se observan a través de un foco de luz. Dicho efecto es característico de las dispersiones de pequeño tamaño de gota o partícula, las cuales son capaces de dispersar la luz incidente de manera que la luz reflejada se observa de color azul y la transmitida de una tonalidad rojo-anaranjada (Prince, 1977). Por el contrario, la opacidad o tonalidades grises son indicios de tamaños de gota o partícula superiores a 500 nm.

3.2.3. Preparación de nanopartículas

Las nanopartículas se obtuvieron a partir de las nano-emulsiones mediante el método de evaporación del solvente, manteniendo las nano-emulsiones durante toda una noche (aprox. 18 horas) en agitación constante a temperatura ambiente. La velocidad de agitación se ajustó a 250 rpm para las nano-emulsiones de 4 y 7 gramos y a 500 rpm para las nano-emulsiones de 100 gramos. La evaporación del solvente se inició inmediatamente después de la preparación de la nano-emulsión, retirando el tapón del vial o vaso de precipitados (según el caso) para aumentar la superficie de evaporación. La completa evaporación del acetato de etilo (solvente de la fase dispersa de la nano-emulsión) se comprobó mediante diferencia de peso.

3.2.4. Reticulación de las nanopartículas

El entrecruzamiento de las nanopartículas se llevó a cabo en sistemas de 100 gramos, para aquellas composiciones que contienen en la fase oleosa el agente reticulante Desmodur N100. El proceso se inició después de la evaporación del acetato de etilo, una vez formadas las nanopartículas. Para ello, se repuso la cantidad de agua perdida durante la evaporación del solvente y se tapó de nuevo el vaso de precipitados para

evitar pérdidas por evaporación. La reacción se llevó a cabo manteniendo la dispersión a una temperatura de 50°C bajo agitación constante a 500 rpm durante 24 horas.

3.2.5. Preparación de films

Films de EC

La preparación de films de EC se llevó a cabo mediante la disolución de un 15% en peso de EC en acetato de etilo, obteniendo una cantidad de muestra total de 10 g. A fin de conseguir una completa homogeneización, la mezcla se mantuvo en agitación constante durante toda una noche, a una velocidad aproximada de 500 rpm, a temperatura ambiente. El sistema se mantuvo cerrado para evitar pérdidas por evaporación. A continuación, la disolución se depositó sobre una placa de Petri de vidrio, de 10 cm de diámetro, distribuyendo todo el líquido hasta cubrir la superficie total de la placa. Se dejó evaporar el acetato de etilo a temperatura ambiente, hasta que su eliminación total dio lugar a la formación de un film sólido, transparente e incoloro.

Films de EC reticulados con Desmodur N100

Los films de EC reticulados con Desmodur N100 se prepararon mediante disolución de EC y Desmodur N100 en acetato de etilo, a diferentes relaciones EC/Desmodur N100, manteniendo siempre una concentración total de solutos del 15% en acetato de etilo y preparando una cantidad total de 5 gramos. Se emplearon cuatro relaciones EC/Desmodur N100 en función de la relación molar entre los grupos hidroxilo de la etilcelulosa y los grupos isocianato del reticulante Desmodur N100 (OH/NCO): 1/1, 10/1, 50/1 y 100/1). La reacción de entrecruzamiento se llevó a cabo a temperaturas de 50°C o bien de 65°C, durante 24 horas bajo agitación constante a 500 rpm, empleando un condensador para evitar pérdidas por evaporación. Para obtener los films se procedió de la misma manera descrita en el subapartado anterior "Films de EC".

3.2.6. Acondicionamiento y pretratamiento del tejido

Previamente a su utilización, los tejidos de algodón fueron acondicionados mediante un lavado en el que se utilizó como detergente Tanaterge® Advanced a una concentración de 2 g/L. La relación carga/baño fue de 1/25, y el lavado se llevó a cabo a una temperatura constante de 60°C durante 45 minutos, bajo agitación mediante placa de agitación magnética a una velocidad de 250 rpm. A continuación se realizó un aclarado bajo grifo con agua desionizada a temperatura ambiente durante 20 minutos. Por último, el tejido se dejó secar horizontalmente a temperatura ambiente. En adelante, se hará referencia a este tejido como “tejido no tratado”.

El pretratamiento del tejido con Desmodur N100 se llevó a cabo para impregnar el tejido con dicho reticulante y así facilitar y mejorar el posterior anclaje de las nanopartículas sobre el tejido. Para ello, se prepararon disoluciones de Desmodur N100 en acetato de etilo a diferentes concentraciones de Desmodur N100: 5; 2; 0,5; 0,005 y 0,0005% en peso de Desmodur N100. La relación carga/baño (peso de tejido/disolución de Desmodur N100) se mantuvo en todos los casos en 1/40. El pretratamiento se realizó sumergiendo un trozo de tejido de dimensiones 5x5 cm en una disolución de Desmodur N100, manteniendo el sistema cerrado para evitar la evaporación del acetato de etilo. El sistema se introdujo en un baño termostatzado con agitación vaivén Memmert Waterbath WNB 7-45 durante 1h a 25°C y a una velocidad suave, de aproximadamente 30 ciclos/min (1 ciclo ~ 15 mm, movimiento de vaivén). A continuación se secó a temperatura ambiente durante 2 horas para evaporar el acetato de etilo, comprobando posteriormente la ganancia de peso.

3.2.7. Métodos de incorporación de las nanopartículas sobre tejido de algodón

Para definir unas buenas condiciones de aplicación de nanopartículas al tejido se emplearon varios métodos. En los métodos 1 y 2 se estudió la influencia de la temperatura y la concentración de nanopartículas en las propiedades del tejido, utilizando nanopartículas de etilcelulosa no reticuladas. Una vez estudiados estos parámetros, en los métodos 3 y 4 se utilizaron nanopartículas de etilcelulosa reticuladas. Se compararon las diferencias entre ambos, que consisten en si la reticulación de

nanopartículas y la aplicación al tejido se realiza por etapas (método 3) o en una sola etapa (método 4).

Método 1: Incorporación de nanopartículas a baja concentración y con tratamiento térmico

Un tejido de algodón de algodón de dimensiones 2x2 cm se sumergió en una dispersión de nanopartículas, con una relación entre el peso del tejido de algodón, la cantidad de EC presente en la dispersión y el peso total de dispersión de nanopartículas “tejido: EC: dispersión NPs” = 1:1:200. La impregnación se llevó a cabo durante 1h, colocando la dispersión de nanopartículas con el tejido sumergido en un baño termostatzado (25°C) con agitación vaivén Memmert Waterbath WNB 7-45 a una velocidad de vaivén aproximada de 70 ciclos/min (1 ciclo ~ 15 mm). A continuación, el tejido se sometió a tres ciclos de “Foulard” de laboratorio Mathis a una presión de 3 bar y una velocidad de 2 m/min. Posteriormente el tejido se secó en una estufa durante 5 min a una temperatura de 100°C. El tratamiento térmico consistió en la aplicación de una rampa de temperatura en estufa de 100°C a 135°C a una velocidad aproximada de 2°C/min y manteniendo el tejido a la temperatura final de 135°C durante 5 min. Finalmente, para mejorar la fijación de nanopartículas mediante la combinación de presión y calor se realizó un planchado estático de 5 min utilizando una plancha doméstica a una temperatura de 110°C.

Método 2: Incorporación de nanopartículas a alta concentración y sin tratamiento térmico

En el método 2 se empleó una dispersión concentrada de nanopartículas para la aplicación al tejido. Para ello, la dispersión de nanopartículas obtenida tras la evaporación del solvente se sometió a un ciclo de centrifugación a 20450 g durante 45 minutos para separar las partículas del medio externo mediante precipitación. El sobrenadante se desechó y las partículas se lavaron mediante 2 ciclos consecutivos de centrifugación (20450 g, 45 min), con 50 gramos de agua MilliQ en cada ciclo. Finalmente, las nanopartículas lavadas se redispersaron en agua Milli Q, y se sumergió un tejido de algodón de dimensiones 5x5 cm, con una relación en peso “tejido: EC: dispersión NPs” = 1:1:7. El procedimiento de impregnación y foulardado se llevó a

cabo en las mismas condiciones descritas en el método 1. En último lugar, el tejido se dejó secar horizontalmente a temperatura ambiente.

Método 3: Reticulación de nanopartículas y aplicación al tejido por etapas (alta concentración de nanopartículas)

El método 3 se llevó a cabo utilizando una dispersión concentrada de nanopartículas que contenían el agente reticulante Desmodur N100. Para ello, la dispersión obtenida tras la reacción de reticulación (apartado 3.2.4) se sometió al mismo procedimiento descrito en el subapartado anterior (método 2 de incorporación al tejido), manteniendo asimismo igual relación entre el tejido de algodón, la cantidad de EC presente en la dispersión y el peso total de dispersión. Se sumergió un tejido de algodón de dimensiones 5x5 cm, que había sido tratado previamente con una disolución del 5% de Desmodur N100 mediante el método descrito en el apartado 3.2.6. La impregnación se llevó a cabo colocando la dispersión de nanopartículas con el tejido sumergido en un baño termostatzado con agitación vaivén Memmert Waterbath WNB 7-45 a una velocidad de vaivén aproximada de 70 ciclos/min (1 ciclo ~ 15 mm). El proceso se realizó durante 24h a 50°C, para promover la reacción de reticulación entre el tejido y las nanopartículas. A continuación, el tejido se sometió a tres ciclos de “Foulard” de laboratorio Mathis a una presión de 3 bar y una velocidad de 2 m/min. Finalmente, el tejido se dejó secar horizontalmente a temperatura ambiente.

Método 4: Reticulación de nanopartículas y aplicación al tejido en una sola etapa “One pot” (alta concentración de nanopartículas)

El método 4, así como el método 3, se emplea para sistemas que incorporan el agente reticulante Desmodur N100 en las nanopartículas y con tejidos que han sido tratados previamente con Desmodur N100 según se describe en el apartado 3.2.6. En este método se unifican en una sola etapa la reacción de reticulación de las nanopartículas y la incorporación de éstas en el tejido pretratado, y se disminuye la concentración de nanopartículas de la dispersión aplicada al tejido. Para ello, tras la evaporación del solvente de la nano-emulsión, se repusieron las pérdidas por evaporación con agua y se introdujo un tejido pretratado de dimensiones 5x5 cm (relación en peso “tejido: EC: dispersión de NPs” = 1:1:200). A continuación se calentó la mezcla hasta 50°C,

manteniendo dicha temperatura durante 24 h bajo agitación constante a una velocidad de 500 rpm. El sistema se mantuvo cerrado para evitar pérdidas por evaporación. El proceso de foulardado y secado se llevó a cabo en las condiciones descritas en el subapartado anterior.

3.2.8. Lavado de los tejidos tratados

Para estudiar la resistencia al lavado de los tejidos tratados, se llevaron a cabo dos procesos de lavado distintos, uno en condiciones suaves (método de lavado 1) y otro imitando las condiciones de un lavado doméstico (método de lavado 2). Para ambos métodos se utilizó el mismo baño de lavado y las mismas condiciones de temperatura y tiempo ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t=30$ min). El baño de lavado consiste en una solución de Ariel (detergente comercial de uso doméstico con un 15% de tensioactivos) en agua destilada, con una concentración de tensioactivos correspondiente al 0,1%. Posteriormente, se realizan dos aclarados consecutivos con agua destilada y por último el tejido se secó horizontalmente a temperatura ambiente. Las diferencias entre ambos métodos radican, principalmente, en la agitación mecánica, la relación carga/baño y el tiempo en los ciclos de aclarado.

Método de lavado 1: agitación mecánica suave

Los lavados en condiciones de agitación mecánica suave se realizaron en un baño termostatzado con agitación vaivén Memmert Waterbath WNB 7-45, a una velocidad de 135 ciclos/min (1 ciclo \sim 15 mm, movimiento de vaivén). Cada ciclo de lavado constó de un lavado (25°C , 30 min) y dos aclarados posteriores con agua destilada (25°C , 10 min cada aclarado). La relación carga/baño fue de 1/100 (p/v) para el lavado y 1/200 (p/v) para los aclarados.

Método de lavado 2: agitación mecánica doméstica

Para lograr una agitación mecánica de mayor intensidad y asimilar el proceso a un lavado doméstico, se empleó el aparato Mathis Labomat, modelo BFA-12. Este aparato dispone de vasijas de acero inoxidable, que acopladas a un eje realizan un movimiento rotatorio similar al que tiene lugar en las lavadoras domésticas. El lavado se realizó a

una velocidad de 40 rpm (25°C, 30 min) y los dos aclarados posteriores a una velocidad de 80 rpm (25°C, 5 min cada aclarado). La relación carga/baño fue de 1/10 (p/v) para el lavado y 1/15 (p/v) para los aclarados (relaciones carga/baño más próximas a las empleadas en los procesos de lavado convencionales). Para cumplir dichas relaciones, se añadió como tejido de carga algodón no tratado.

3.2.9. Determinación de la inversión de fases

La inversión de fases de sistemas agua en aceite (W/O) a sistemas aceite en agua (O/W) durante la preparación de las nano-emulsiones se determinó mediante medidas de conductividad. Para ello, se utilizó un Conductímetro Crison modelo GLP31. Las medidas se llevaron a cabo en mezclas aceite/tensioactivo con contenidos de agua desde 0% hasta 90% en peso, en intervalos crecientes del 10%. Las medidas se realizaron sobre 4 gramos de muestra, en agitación constante a 1400 rpm, a una temperatura de 25°C durante un minuto.

3.2.10. Dispersión dinámica y estática de luz (DLS y SLS)

Las medidas de dispersión dinámica de luz se realizaron para determinar el radio hidrodinámico, tanto de las nano-emulsiones como de las dispersiones obtenidas después de la evaporación del solvente. Esta técnica se basa en la medida de las fluctuaciones de la intensidad de la luz dispersada por las partículas o gotas de un sistema coloidal debido a su movimiento browniano. El movimiento browniano se debe a la energía térmica inducida por la interacción de las partículas o gotas en suspensión con el solvente. La fluctuación de la intensidad de la luz dispersada depende de varios factores, tales como el tamaño de partícula, los índices de refracción, la forma de la partícula, etc. y está relacionada con el movimiento browniano mediante el coeficiente de difusión translacional (D) de las partículas con el solvente. Dicho coeficiente de difusión se relaciona a su vez con el radio hidrodinámico de las gotas o partículas mediante la ecuación de Stokes-Einstein (Ecuación 5).

$$D = \frac{\kappa_B T}{6 \pi \eta R_h}$$

Ecuación 5

Donde R_h es el radio hidrodinámico, D es el coeficiente translacional de difusión, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η es la viscosidad. Los resultados se expresan como un promedio de tres muestras, cada una de ellas medidas por triplicado.

Las medidas se llevaron a cabo con un espectrofotómetro de correlación cruzada de fotones 3D (LS Instruments), provisto de un láser de He-Ne con una longitud de onda de 632 nm. Este equipo dispone de la tecnología de correlación cruzada 3D “3D Cross”, que permite minimizar la dispersión múltiple mediante dos experimentos de dispersión de luz simultáneos (incidencia de dos haces de luz láser sobre la muestra), tal y como se representa en el esquema de la Figura 18. En comparación con la técnica convencional de DLS, que sólo puede medir muestras diluidas y transparentes (no se pueden analizar medidas que presentan dispersión múltiple de luz), la correlación cruzada presenta la ventaja de tener capacidad de medida para muestras que presentan mayor turbidez y concentraciones más elevadas (en las que se da dispersión múltiple de luz). Esta ventaja es de gran utilidad en el caso de las nano-emulsiones, ya que suelen presentar aspecto translúcido y típicamente cierto grado de turbidez. El modo de correlación cruzada modulada de fotones “Modulated 3D Cross” ofrece una mejora en la intersección de correlación cruzada, que suprime eficazmente los efectos negativos de la dispersión múltiple (Block, 2010).

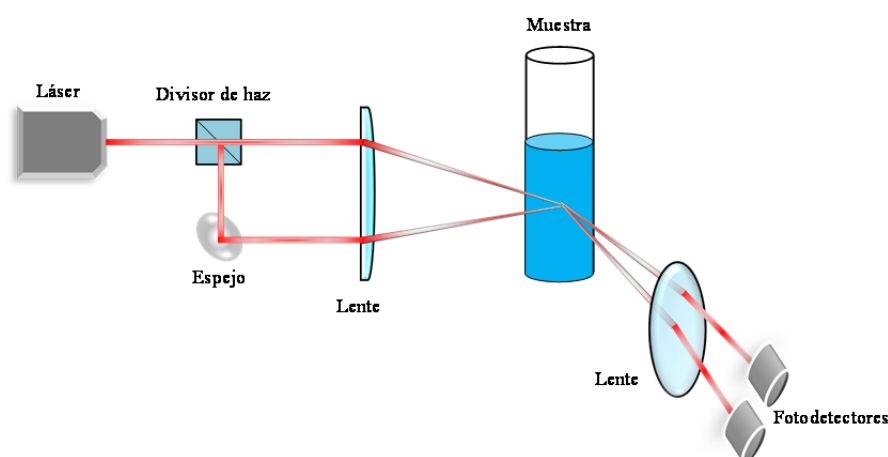


Figura 18. Esquema representativo de un espectrofotómetro de correlación cruzada de fotones 3D.

Las muestras se midieron por triplicado, a una temperatura constante de 25°C y a un ángulo de 90°. La duración de las medidas realizadas mediante el modo “3D Cross” fue de 200 segundos, mientras que la de las medidas realizadas mediante el modo “Modulated 3D Cross” fue de 100 segundos. La variación del modo de medida no implica cambio en los valores del radio hidrodinámico de la muestra. El software utilizado integra todas las operaciones necesarias para el cálculo del radio hidrodinámico, y por tanto, ofrece directamente como dato de salida el valor promedio de Rh.

La dispersión de luz estática (SLS) es una técnica óptica que mide la intensidad de la luz dispersada en función del ángulo de dispersión. La medida de la intensidad de dispersión a ángulos diferentes permite el cálculo del radio de giro (R_g) que consiste en un parámetro estructural definido mediante la Ecuación 6:

$$R_g^2 = \int r^2 g(r) dr \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde r es la distancia desde un punto de referencia y $g(r)$ es la función de distancia par. Dicha función contiene información sobre la forma y tamaño de las partículas. A partir del radio de giro (R_g) se obtiene el radio geométrico de las partículas. Suponiendo geometría esférica, R_g está relacionado con el radio geométrico (R) mediante la Ecuación 7.

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2 \quad \text{Ecuación 7}$$

Las medidas de dispersión estática de luz se llevaron a cabo a una temperatura constante de 25°C, a ángulos entre 60° y 110°, con un espectrofotómetro de correlación cruzada de fotones 3D (LS Instruments).

3.2.11. Análisis acelerado de la estabilidad de las dispersiones mediante análisis óptico

Esta técnica se utilizó para estudiar de manera acelerada la estabilidad de nano-emulsiones y dispersiones de nanopartículas mediante el análisis de los fenómenos de migración y modificación del tamaño de partícula. Para ello se utilizó un instrumento Turbiscan™ Lab (Formulation), colocando 15 mL de la muestra en el vial cilíndrico de medida. La fuente de luz consiste en un diodo electroluminiscente que emite en el infrarrojo cercano ($\lambda = 880 \text{ nm}$). El instrumento consta de dos sensores ópticos, el sensor de transmisión (180° respecto la luz incidente) y el sensor de luz retrodispersada (45° respecto la luz incidente). Es posible examinar la muestra mediante dos modos: posición fija y escaneo de muestra. Las medidas se llevaron a cabo usando el modo de escaneo, en el cual se realiza una lectura a lo largo de la muestra cada $40 \mu\text{m}$ de altura, hasta un máximo de 55 mm. Esta técnica proporciona el porcentaje de luz transmitida y retrodispersada para cada altura de muestra analizada a lo largo de un tiempo determinado. Los datos obtenidos permiten la detección de los fenómenos de migración y cambio de tamaño de partícula que ocurren en la muestra. La transmisión se utiliza para analizar muestras transparentes, translúcidas o ligeramente turbias, mientras que la retrodispersión se aplica en muestras de mayor turbidez y en muestras opacas.

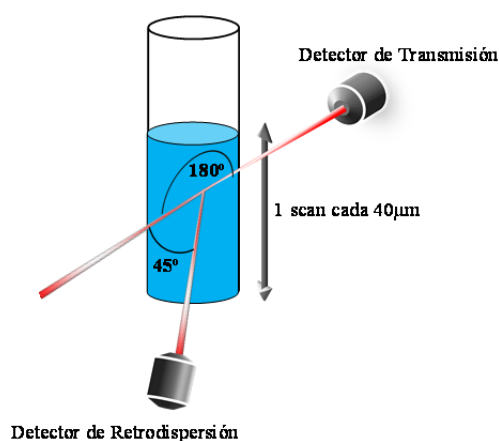


Figura 19. Esquema representativo del sistema de funcionamiento del instrumento Turbiscan™ Lab.

Las medidas para cada muestra se llevaron a cabo en intervalos de 1 hora durante un período de 24 horas, a una temperatura de 25°C .

3.2.12. Movilidad electroforética: determinación del potencial zeta

La repulsión electrostática es un factor que contribuye a la estabilización de sistemas coloidales, y se debe principalmente a la carga superficial de las partículas y a la formación de una nube de contraiones alrededor de éstas. Debido a la atracción que ejerce una partícula coloidal cargada, se origina la formación de una capa rígida de contraiones alrededor de su superficie, conocida como la capa de Stern. La carga superficial del coloide y los contraiones que forman la capa de Stern atraen iones positivos y negativos, que se sitúan alrededor de la capa de Stern formando una capa difusa. La capa de Stern y la capa difusa forman la doble capa eléctrica, cuya carga total compensa la carga superficial de la partícula coloidal. En la capa difusa existe un límite teórico dentro del cual los iones y la partícula coloidal forman una entidad estable. Cuando la partícula se mueve, los iones dentro de este límite se desplazan con ella. Este límite se conoce como superficie de cizalla hidrodinámica o plano de deslizamiento. Cuando las partículas coloidales cargadas son sometidas a un campo eléctrico se observa el fenómeno de electroforesis. La determinación de la movilidad electroforética permite obtener información sobre el potencial eléctrico en el plano de deslizamiento. Este potencial se conoce como potencial electrocinético o potencial zeta (Pyell, 2010). El valor de potencial Z proporciona una estimación de la carga superficial de las entidades dispersas (gotas o nanopartículas) que permite evaluar su contribución a la estabilidad del sistema debido a la repulsión electrostática de cargas entre las partículas o gotas.

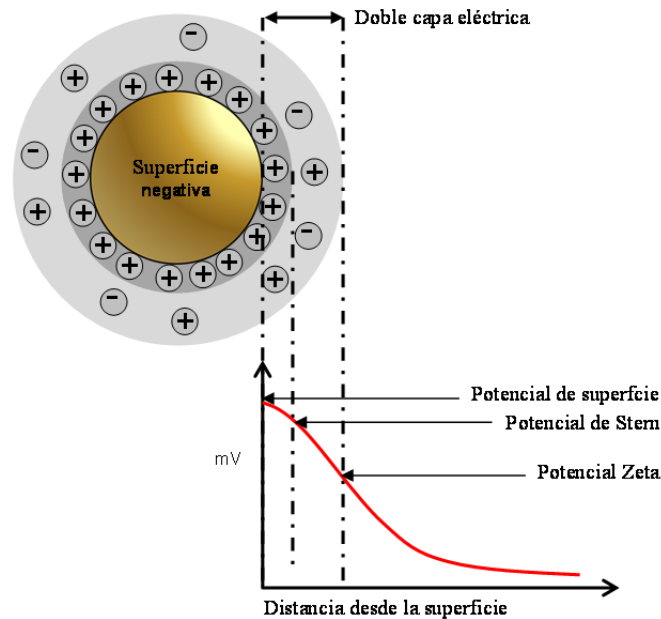


Figura 20. Representación esquemática de una partícula coloidal cargada negativamente y su interacción con las cargas del medio continuo con sus correspondientes potenciales según la distancia a la superficie.

Las medidas de movilidad electroforética se realizaron empleando el instrumento Zetasizer Nano-Z (Malvern), provisto de una fuente de luz láser de longitud de onda de 633 nm. Las muestras se introducen en una celda a través de la cual pasa el láser. Mediante la aplicación de un campo eléctrico alterno se provoca un movimiento de partículas que causa cierta fluctuación de intensidad de luz dispersa, proporcional a la velocidad de partícula. El instrumento, que presenta un detector de luz dispersa a un ángulo de aproximadamente 13°, capta dicha fluctuación. A partir de estos datos se determina la movilidad electroforética (μ). El potencial z (ζ) se calcula mediante la ecuación de Henry (Ecuación 8).

$$\mu = \frac{2 \varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta f(\kappa a)}{3\eta} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde ζ es el potencial zeta, μ es la movilidad electroforética, η es la viscosidad del líquido, ε_r es la constante dieléctrica relativa del agua, ε_0 es la permitividad del vacío y $f(\kappa r)$ es la función de Henry, que generalmente toma dos valores: 1,5 o 1,0.

El valor de $f(\kappa r) = 1,5$ se fija cuando se asumen sistemas con un tamaño de partícula igual o superior a 200 nm en el que las partículas están dispersadas en soluciones de electrolitos de concentración superior a $10^{-3}M$. Este modelo se conoce como aproximación de Smoluchowski, y es el utilizado en este trabajo para la determinación del potencial zeta. El valor de $f(\kappa r) = 1$ se emplea en el caso de partículas más pequeñas dispersadas en un medio de menor constante dieléctrica.

3.2.13. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La cromatografía líquida de alta resolución se empleó para cuantificar el filtro solar contenido en las nanopartículas de los sistemas estudiados, puesto que dicha técnica permite la determinación de concentraciones muy bajas de moléculas no volátiles en mezclas con una alta precisión. Para ello se utilizó un cromatógrafo de alta resolución Waters, provisto de una bomba de gradiente binario (Waters 1525), que permite un flujo máximo de 10 mL/min y una presión máxima de trabajo de 6000 psi. El instrumento también está equipado con un detector UV con un rango de longitud de onda de 190 a 700 nm, un refractómetro con un rango de flujo de 0,01 a 10 mL/min, un autoinyector (Waters 2707) y un sistema de adquisición y tratamiento de datos (Breeze® 2).

La técnica se basa en la inyección de una pequeña cantidad de muestra líquida en una corriente de líquido en movimiento (fase móvil) que pasa a través de una columna empaquetada con partículas de fase estacionaria. La separación de una mezcla en sus componentes depende de los diferentes grados de retención de cada componente en la columna. Puesto que los compuestos tienen diferentes movilidades, eluyen de la columna a tiempos diferentes, característicos de cada sustancia. Si el compuesto a identificar absorbe en el rango de la luz UV, utilizando el detector UV se obtendrá una lectura de la cantidad de luz absorbida, que será directamente proporcional a la concentración del compuesto. En el cromatograma obtenido, el pico que aparece en el tiempo de retención correspondiente al compuesto a analizar presenta un área que es proporcional a la cantidad de compuesto detectada. A partir de la integración de áreas es posible determinar la concentración del compuesto de interés (Ahuja, 2006).

El contenido en filtro solar de las nanopartículas se determinó mediante una recta de calibrado obtenida en un rango de concentraciones comprendido $2 \cdot 10^{-4}$ y $2,5 \cdot 10^{-3}$ % de filtro solar en etanol. La fase móvil utilizada fue una mezcla etanol/agua/ácido acético

con una relación en volumen 70/29,5/0,5, con un flujo de 1 mL/min y un volumen de inyección de 20 μ L. La determinación de la concentración se llevó a cabo a una longitud de onda de 309 nm ($E(1\%, \lambda=309 \text{ nm}) = 1,2$) (Salvador, 2003).

La determinación de la concentración de filtro solar en las nanopartículas se realizó de manera indirecta, midiendo el contenido de filtro solar presente en la fase externa. Para ello se utilizaron los filtros de centrifuga Ultracel[®]- 50 K de Amicon[®] Ultra, con una capacidad de muestra de 4 mL y un peso molecular de exclusión de 50 kDa, inferior al peso molecular de la etilcelulosa empleada para la preparación de las nanopartículas. El proceso de filtración se llevó a cabo mediante centrifugación, empleando una centrifuga Eppendorf, modelo 5804 R a 2150 g durante 1 hora a una temperatura de 25°C, usando las velocidades mínimas de aceleración y frenado. Las muestras empleadas corresponden a las dispersiones de nanopartículas obtenidas tras la evaporación del solvente o la reacción de entrecruzamiento de las nanopartículas. Se utilizaron 8 gramos para cada muestra (fraccionados en dos filtros). Tras el filtrado, las nanopartículas quedan retenidas en el filtro, mientras que la fase externa acuosa pasa a través de él. A fin de concentrar la muestra y poder utilizar etanol como solvente (más adecuado para realizar las medidas de HPLC), se unieron las dos fracciones de líquido filtrado (fase externa) correspondientes a la misma muestra y se eliminó el agua mediante liofilización. Para ello, se empleó una liofilizadora modelo Alpha 2-4 LD Plus, de Christ. Las muestras se congelaron con CO₂ sólido (-78°C) y a continuación se mantuvieron en la liofilizadora durante 48 horas (0,23 mbar, -35°C). El sólido recuperado se redisolvió en 2 gramos de etanol, y se obtuvo una solución de concentración cuatro veces mayor a la inicial. Posteriormente, las muestras se inyectaron en el cromatógrafo en volúmenes de 20 μ L, realizando las medidas por triplicado, bajo las mismas condiciones empleadas para la recta de calibrado. La concentración del filtro solar se determinó por interpolación del área obtenida mediante el análisis de HPLC en la recta de calibrado.

3.2.14. Espectrofotometría UV-Visible

La técnica de espectrofotometría UV-Visible se utilizó para determinar la región de absorción del filtro solar orgánico empleado. Para ello, se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible Cary 400. Las medidas se llevaron a cabo mediante dilución del filtro solar

en etanol, utilizando etanol puro como referencia (blanco) a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$). Las muestras se colocaron en cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico. El espectro de absorbancia se determinó en el intervalo de radiación del UV-Visible (250-800 nm).

3.2.15. Espectrofotometría de fluorescencia

La técnica de espectrofotometría de fluorescencia se utilizó para determinar la presencia de blanqueantes ópticos en el detergente empleado en los ensayos de resistencia al lavado de los tejidos tratados. Para ello, se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse. Las medidas se llevaron a cabo mediante dilución del detergente en agua, colocando la muestra en una cubeta de cuarzo de 1 cm de camino óptico, con las cuatro caras transparentes. El análisis se realizó a partir de los espectros de emisión de la muestra en el intervalo de radiación del visible (400 – 900 nm), obtenidos debido a la excitación de la muestra a diferentes longitudes de onda (315 – 375 nm), comprendidas en el intervalo de radiación típico en el que se produce la excitación de las moléculas clasificadas como blanqueantes ópticos.

3.2.16. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

La espectroscopia infrarroja se utilizó para evaluar la composición de la superficie de los tejidos pretratados. Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja. El espectro IR de un compuesto suele representar los valores del % de transmitancia (%T) en función del número de onda (cm^{-1}), que corresponde al inverso de la longitud de onda. La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de una banda de absorción. La energía particular a la que aparece cada banda en un espectro está relacionada con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula (Smith, 2011 (cap.1)).

La técnica de ATR (*Attenuated Total Reflectance*) se utilizó para analizar las muestras textiles. En esta técnica, el haz de infrarrojo incide con un cierto ángulo en un cristal

ópticamente denso con un alto índice de refracción. La reflectancia interna del cristal crea una onda evanescente que se extiende más allá de su superficie (sólo unas pocas micras), penetrando en la muestra, que se coloca en íntimo contacto con la superficie del cristal (Figura 21). La onda evanescente se atenúa en las regiones del espectro de infrarrojo en las que la muestra absorbe energía. Dichas atenuaciones se ponen de manifiesto en el espectro de infrarrojo en forma de bandas de absorción (Smith, 2011(cap.4)).

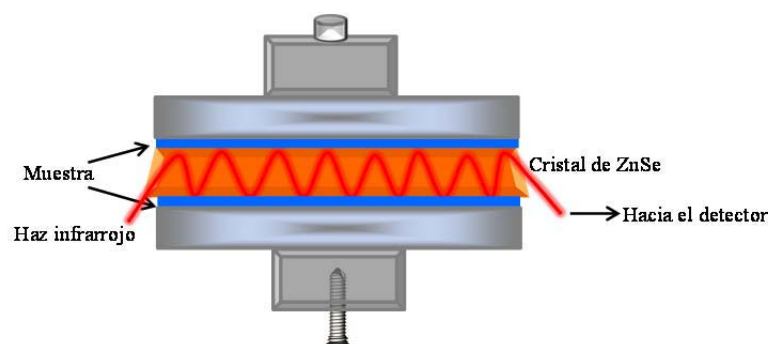


Figura 21. Representación esquemática de un sistema de ATR con muestra textil.

Las medidas de ATR se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR (ThermoScientific), que incorpora el método de transformada de Fourier (FT-IR) (Smith, 2011(cap.2)), utilizando un cristal de ZnSe. Para obtener los espectros se utilizó el software Omnic.

Se realizó previamente un blanco haciendo pasar el haz IR a través del cristal sin muestra. Las muestras textiles se midieron colocando tejido a cada lado del cristal, para lograr una mayor intensidad de señal. Asimismo, se determinó el espectro FT-IR del agente reticulante Desmodur N100 empleando como soporte una pastilla de NaCl, transparente al intervalo de radiación IR cercano.

3.2.17. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Las modificaciones químicas producidas en la superficie (hasta aprox. 10 nm de profundidad) de los tejidos pretratados con Desmodur N100 con concentraciones del 0,005% y 0,0005% (3.2.6) se analizaron mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*). En esta técnica, la

muestra se irradia con un haz de rayos X, que excita los electrones de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que se cuantifican en función de su energía cinética, proporcionando información sobre la energía de enlace de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza y el entorno químico de cada átomo emisor. Los picos que aparecen en los espectros de XPS corresponden a la configuración electrónica de los átomos, por ejemplo, 1s, 2s, 2p, 3s, etc. El número de electrones detectado en cada uno de los picos está directamente relacionado con la cantidad del elemento presente en la superficie irradiada (Leng, 2008).

Las medidas de XPS se realizaron en un Sistema de 5500 Multitécnica PHI (Physical Electronics) con una fuente de rayos X monocromática (Al K α line de 1.486,6 eV de energía y 350 W de potencia) perpendicular al analizador, y un ángulo entre el analizador y la muestra de 45°. Se analizó un área circular de 0,8 mm de diámetro. La resolución seleccionada para los espectros generales fue de 187,5eV de energía de paso y 0,8 eV/paso. Los espectros de alta resolución para los diferentes elementos se tomaron a 23,5 eV de energía de paso y 0,1 eV/paso. Todas las medidas se realizaron en una cámara de ultra alto vacío (UHV, *ultra high vacuum*), entre $7 \cdot 10^{-9}$ y $3 \cdot 10^{-8}$ mbar.

3.2.18. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) se empleó para estudiar las transiciones térmicas de los materiales poliméricos de partida (EC y tejido de algodón).

La calorimetría diferencial de barrido registra la diferencia en la cantidad de calor entre la muestra y una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando ambas están sometidas a un programa controlado de temperatura. En general, se puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido ($\leq -195,8^{\circ}\text{C}$) hasta unos 600°C . Los materiales poliméricos presentan sus transiciones térmicas (transición vítrea, cristalización/fusión y degradación) en dicho intervalo de temperatura, razón por la cual el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de polímeros.

La muestra y la referencia se alojan en dos pocillos idénticos que se calientan mediante resistencias independientes. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura. Cuando en la muestra se produce una transición térmica, se adiciona

energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia, con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición. El calorímetro consta de un horno calorimétrico, un sistema de gas de purga y un procesador para el control del instrumento y la adquisición de datos. El termograma que se obtiene representa la diferencia de energía (ΔE) requerida para mantener las dos cápsulas a la misma temperatura, en función de la temperatura (Brown, 2001 (cap.4)).

Los análisis se llevaron a cabo en un calorímetro diferencial de barrido DSC 823 Mettler Toledo, en atmósfera controlada de nitrógeno (a fin de evitar procesos de oxidación). En todos ellos, se empleó una cantidad de muestra entre 5 y 10 mg. Todas las medidas se llevaron a cabo colocando las muestras en cápsulas de aluminio utilizando una velocidad de calentamiento y/o enfriamiento de 10°C/min. Las medidas se realizaron a diferentes rangos de temperatura en función de los fenómenos a estudiar, empleando una temperatura mínima de -50°C y máxima de 250°C.

3.2.19. Análisis termogravimétrico (TGA)

La técnica de termogravimetría se empleó para determinar el contenido en sustancias volátiles (principalmente el contenido en agua) y la temperatura de descomposición de la EC, el tejido de algodón y las nanopartículas obtenidas.

El análisis termogravimétrico consiste en registrar de manera continua la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, bien en función de la temperatura (experimento dinámico), o bien en función del tiempo manteniendo la temperatura constante (experimento isoterma). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. En el presente estudio se llevaron a cabo experimentos dinámicos, presentando los resultados mediante la expresión del porcentaje de masa en función de la temperatura. Esta técnica requiere una instrumentación que consta básicamente de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y un procesador para el control del instrumento y la adquisición de datos (Brown, 2001 (cap.3)).

Los análisis se llevaron a cabo en la termobalanza TGA/SDTA 851 Mettler Toledo, en atmósfera controlada de nitrógeno. Se utilizaron aproximadamente 5 mg de muestra, colocados en una cápsula perforada de aluminio. El rango de temperatura estudiado varió desde un mínimo de 25°C hasta un máximo de 550°C, aplicando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

3.2.20. Sorción dinámica de vapor (DVS): isotermas de sorción

La técnica de sorción dinámica de vapor (DVS, *Dynamic Vapour Sorption*) se empleó para estudiar la sorción de vapor de agua del tejido de algodón utilizado en este estudio. El comportamiento del textil frente a la humedad relativa del ambiente es una propiedad física característica de cada tejido.

El instrumento empleado para realizar un análisis de sorción dinámica de vapor consiste en una microbalanza que registra los cambios en el peso de la muestra en función de la humedad relativa (HR) del ambiente, que se modula de manera controlada. Para ello, se realiza un barrido a diferentes HR a una temperatura dada, en el que se pasa de un valor de HR al siguiente una vez la muestra ha alcanzado el estado de equilibrio (Driemeier, 2012).

Las medidas de DVS se llevaron a cabo mediante el instrumento TGA Q5000 (TA Instruments), empleando una cantidad de muestra de algodón no tratado de 6 mg. El método utilizado para el análisis de la muestra consistió en un acondicionamiento a 60°C para eliminar el contenido de humedad del tejido, iniciando las medidas a un 0% HR. El experimento se llevó a cabo a una temperatura de 25°C, aumentando la HR del sistema en intervalos del 10%, a partir de un 5% HR y hasta un 95% HR, una vez alcanzado el equilibrio en cada punto. Se consideró que la muestra había alcanzado el equilibrio cuando la variación de peso de muestra detectada por la microblanza no superara el 0,02% durante un tiempo de 18 minutos. En caso de no llegar a cumplirse dicha condición, la muestra se mantuvo a la determinada HR durante 500 minutos antes de aumentar el valor de HR del sistema. Una vez alcanzado el 95% HR, se inició el descenso hasta el 5% HR, en las mismas condiciones.

3.2.21. Determinación del ángulo de contacto (θ) de films de EC y tejido de algodón y trabajo de adhesión (W_A) entre ambos sustratos

La determinación del ángulo de contacto de films de EC y tejido de algodón con diferentes líquidos de mojado se llevó a cabo para calcular las componentes de energía libre superficial (SFE, *surface free energy*) de ambos sustratos y así poder realizar una estimación del trabajo de adhesión (W_A) entre la EC y el tejido de algodón.

El ángulo de contacto (θ) es el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. Dicho ángulo viene determinado por la competición entre las fuerzas moleculares del propio líquido (fuerzas de cohesión) y las fuerzas entre el líquido y el sólido (fuerzas de adhesión). A partir de los valores de ángulo de contacto de un sólido con determinados líquidos se pueden calcular las componentes SFE del sólido mediante diversos métodos (Molina, 2010). En este trabajo se han llevado a cabo dos métodos diferentes para la determinación de las componentes SFE de los films de EC y del tejido de algodón, en función de las características de cada uno de los sustratos. En el caso de los films de EC se aplicó un procedimiento basado en el método de Wilhelmy (Di Mundo, 2011), en el que se midió la fuerza de mojado existente entre el film de EC y determinados líquidos. En el caso del tejido de algodón, tratándose de un material poroso, el ángulo de contacto se determinó mediante el método de ascenso capilar, que permite el cálculo del ángulo de contacto aplicando la ecuación de Washburn (Washburn, 1921).

Los ángulos de contacto del film de EC se determinaron utilizando como líquidos agua, diyodometano y formamida, a partir de la fuerza de mojado registrada con una electrobalanza KSV Sigma 700 (Ecuación 9). Para ello, se suspendió un film de EC de aproximadamente 1 cm de ancho por 3 cm de alto, considerando espesor menoscupable (<1 mm). El perímetro de mojado para cada film se determinó con pie de rey. Los ciclos de histéresis de mojado se realizaron a una temperatura de 20°C, una velocidad de 0,5 mm/minuto y 5 mm de profundidad de inmersión. Las medidas se realizaron por triplicado.

$$F = F_W - F_b = \gamma_L L \cos\theta - \rho g A h \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde F es la fuerza registrada por la electrobalanza, F_W la fuerza de mojado, F_b la fuerza de flotación, γ_L la tensión superficial del líquido, L el perímetro de mojado, θ el

ángulo de contacto sólido/líquido, ρ densidad del líquido, g la aceleración de la gravedad, A el área de la sección transversal del sólido sumergido y h la profundidad de inmersión.

Los ángulos de contacto del tejido de algodón se determinaron mediante el método de ascensión capilar, a partir de la fuerza de mojado registrada por la electrobalanza KSV Sigma 700. Para ello, se prepararon muestras textiles de dimensiones de 1 cm de ancho y 2 cm de alto y se emplearon como líquidos de mojado decano, diyodometano y formamida. Mediante la electrobalanza, se registró la fuerza ejercida por el tejido de algodón antes de entrar en contacto con el líquido (peso del tejido), la variación de la fuerza durante el ascenso de líquido a través de los capilares del tejido y una vez alcanzada la capacidad máxima de retención de líquido, la fuerza correspondiente al tejido justo después de separarlo del líquido de mojado. Las medidas para cada líquido se realizaron por triplicado. La ecuación de Washburn modificada (Zenkiewicz, 2007) (Ecuación 10), que relaciona la ganancia de masa en función del tiempo, se utilizó para el cálculo del ángulo de contacto.

$$m^2 = \frac{C \rho^2 \gamma \cos \theta}{\eta} t \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde m es la masa del líquido, C es un parámetro estructural relacionado con los capilares de la muestra, ρ es la densidad del líquido, γ es la tensión superficial del líquido, θ es el ángulo de contacto, η es la viscosidad del líquido y t representa el tiempo.

La determinación de las componentes SFE para los sustratos sólidos se realizó a partir de los valores de ángulo de contacto, aplicando la aproximación propuesta por Fowkes (Fowkes, 1962) para calcular las componentes dispersivas (Ecuación 11) y el modelo propuesto por Owens y Wendt (Owens y Wendt, 1969) para el cálculo de las componentes polares (Ecuación 12).

$$\gamma_L (1 + \cos\theta) = 2 \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)}{2} = \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde γ_L es la tensión superficial del líquido, θ es el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido, γ_S^d y γ_L^d son respectivamente las componentes dispersivas del sólido y del líquido y γ_S^p y γ_L^p son respectivamente las componentes polares del sólido y del líquido.

El trabajo de adhesión (W_A) representa el trabajo que se debe aplicar para superar la suma de todas las interacciones que mantienen unidos dos sustratos determinados. Para calcular el trabajo de adhesión entre la EC y el tejido de algodón se aplicó la Ecuación 13, que relaciona las componentes de SFE dispersivas y polares de dos sustratos en contacto. Esta aproximación no tiene en cuenta todas las posibles fuerzas que interactúan entre ambos sustratos, sólo las de naturaleza físico-química.

$$W_A = 2 \sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} + 2 \sqrt{\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde W_A es el trabajo de adhesión entre dos sustratos (1 y 2), γ^d es la componente dispersiva de la energía libre superficial para 1 y 2 y γ^p la componente polar de energía libre superficial de los sustratos 1 y 2.

Tabla II. Componentes de tensión superficial (mN/m) según van Oss (van Oss, 1990).

Líquidos	γ	γ^d	γ^p
Agua	72,8	21,8	51
Decano	23,8	23,8	0
Diyodometano	50,8	50,8	0
Formamida	58	39	19

3.2.22. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión se empleó para evaluar la morfología de las nanopartículas obtenidas y determinar su tamaño. Asimismo, los análisis de imagen correspondientes a las micrografías de TEM se emplearon para obtener una distribución del tamaño de nanopartícula.

Esta técnica microscópica se basa en la irradiación de una muestra con un haz de electrones. Una fracción de dichos electrones son transmitidos, otra parte dispersados y otros dan lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. El microscopio emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes (Williams & Carter, 1996).

Para la observación de nanopartículas se empleó el microscopio electrónico Jeol JEM 1010. La preparación de las muestras se realizó sobre rejillas de cobre con recubrimiento de Formvar®. La muestra se depositó durante 2 minutos sobre la rejilla, y a continuación se tiñó durante un minuto con una solución acuosa del 2% en peso de ácido fosfotúngstico para conseguir la tinción negativa de las nanopartículas. La distribución de tamaños se determinó por análisis directo de las imágenes obtenidas de TEM utilizando el software “ImageJ”, mediante un recuento total superior a 1000 nanopartículas. El tratamiento numérico de los datos se llevó a cabo mediante análisis estadístico, utilizando el programa “Origin”.

3.2.23. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se empleó para evaluar la morfología y superficie de las nanopartículas, así como para estudiar de forma cualitativa la deposición de éstas sobre las fibras de algodón tras los diversos métodos de aplicación sobre el tejido.

La técnica de microscopía electrónica de barrido también utiliza un haz de electrones que se irradia sobre la muestra. Sin embargo, a diferencia de la técnica de microscopía electrónica de transmisión, las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente (Eckelt, 2007).

Para la observación de muestras por microscopía electrónica de barrido se emplearon dos instrumentos: el microscopio FE-SEM Hitachi S-4100 y el microscopio HITACHI S-3500N. La observación de muestras en el microscopio FE-SEM Hitachi S-4100 se llevó a cabo bajo un voltaje de aceleración de 30 kV. Para ello, las muestras se recubrieron previamente con carbono empleando el Evaporador Emitech K950X en condiciones de vacío, con una presión correspondiente a $4 \cdot 10^{-4}$ mbar. El grosor aproximado del recubrimiento fue de 10 nm. La observación de muestras en el microscopio HITACHI S-3500N se llevó a cabo bajo un voltaje de aceleración de 5 kV. Para ello, las muestras se recubrieron previamente con Au/Pd, aplicado con el instrumento sputtering Polaron SC500, obteniendo un grosor de recubrimiento aproximado de 20 nm. En las muestras textiles, además del recubrimiento descrito, se depositó plata coloidal sobre los extremos de la muestra.

3.2.24. Análisis de la transmitancia de tejidos y determinación del factor de protección ultravioleta (UPF)

Transmitancia

Las medidas de transmitancia de los tejidos se llevaron a cabo para determinar la proporción de radiación UV que atraviesa la muestra textil y así estudiar el efecto producido por la aplicación de nanopartículas sobre los tejidos de algodón mediante los distintos métodos empleados (Figura 22).

La radiación que incide sobre una muestra de tejido puede ser reflejada, absorbida o transmitida. La parte de radiación que atraviesa el tejido se transmite de forma directa a través de los orificios o huecos del tejido y de forma difusa a través del tejido, siendo la proporción de energía transmitida función de la longitud de onda. Esta fracción de radiación transmitida en la zona del ultravioleta es la que afecta directamente sobre la piel, por tanto cuanto menor sea el porcentaje de radiación ultravioleta transmitida a través del tejido menor será el daño que ésta puede causar. El espectro de transmitancia representa el porcentaje de radiación ultravioleta transmitida en función de la longitud de onda (entre 290 y 400 nm). Esta zona de radiación está dividida en las bandas UVB (entre 290 y 315 nm) y UVA (entre 315 y 400 nm).

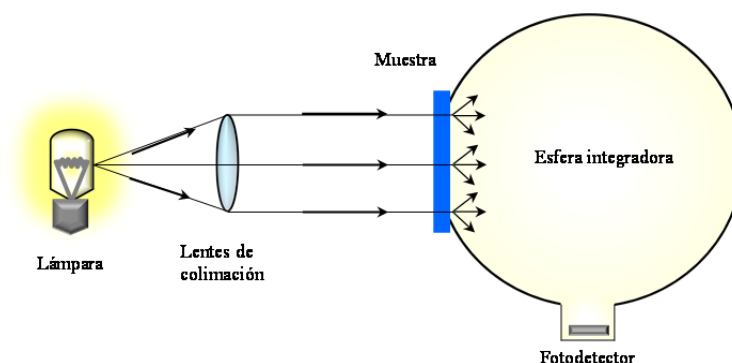


Figura 22. Esquema representativo del sistema de medida de reflectancia con esfera integradora.

Para la obtención de los espectros de transmisión difusa en el ultravioleta se ha utilizado un Analizador de Transmitancia en el Ultravioleta modelo UV-1000F de Labsphere, midiendo la transmitancia en el rango de longitudes de onda entre 290 y 400 nm. Las mediciones se realizaron sobre capa simple del tejido en relajación (sin tensión). Previamente las muestras se acondicionaron durante 24 horas a una temperatura constante de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa del $65\% \pm 4\%$. Los espectros mostrados corresponden a un promedio de cuatro mediciones. Dichas condiciones de medida cumplen con los requerimientos de la norma AS/NZS 4399/1996. Esta norma establece los requisitos para la determinación del factor de protección ultravioleta de textiles de uso personal y especifica el tipo de etiquetado.

Determinación del UPF

El factor de protección ultravioleta (UPF) es un parámetro que expresa de manera cuantitativa la efectividad que posee un tejido para proteger la piel frente a la radiación UV, y se determina a partir de técnicas *in vitro* mediante espectrofotometría. Cabe distinguir el concepto de UPF de un tejido del concepto de factor de protección solar (SPF), que se define como el tiempo de exposición solar necesario para producir eritema mínimo detectable en la piel y se determina mediante técnicas *in vivo*, utilizando aplicaciones tópicas. El UPF de los tejidos se calculó a partir de la transmitancia medida la norma AS/NZS 4399/1996 (Ecuación 14).

$$UPF = \frac{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta\lambda} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde E_{λ} es el espectro eritemal según CIE (Comité Internacional de Iluminación) (CIE, 1998), S_{λ} es la irradiancia espectral solar, T_{λ} es la transmitancia espectral del tejido, $\Delta\lambda$ es la anchura de banda (nm) y λ es la longitud de onda (nm).

El grado de UPF se calculó según la fórmula mostrada en la Ecuación 15, redondeando el resultado por debajo al múltiple de cinco más cercano.

$$\text{Grado UPF} = \text{UPF medio} - E \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde E es el error estándar de la media del UPF, correspondiente a una corrección estadística calculada para un nivel de confianza del 99 % a partir de la Ecuación 16.

$$E = t_{k,\alpha} \times SD/\sqrt{N} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde $t_{k,\alpha}$ es la t variante (distribución t de Student) correspondiente a unos valores de $\alpha=0,005$ y $k=N-1$, SD es la desviación estándar y N es el número de probetas.

Si el grado de UPF calculado de esta manera es menor que el valor UPF individual más bajo medido para la muestra, se tomará como grado de UPF el valor UPF individual más bajo redondeado por debajo al múltiple de cinco más cercano. En el etiquetado, la ropa protectora del sol se clasifica según el grado UPF (determinado de acuerdo con el Anexo A de la Norma AS/NZS 4399/1996) en diferentes categorías de protección UVR (total del espectro ultravioleta, UVA + UVB) tal y como se muestra en la Tabla III.

Tabla III. Clasificación de la ropa protectora del sol según el grado de UPF determinado de acuerdo con el Anexo A de la Norma AS/NZS 4399/1996

Rango de UPF	Categoría de protección UVR	Transmisión UVR (%)	Grado UPF
15 a 24	Protección buena	6,7-4,2	15, 20
25 a 39	Protección muy buena	4,1-2,6	25, 30, 35
40 a 50, 50+	Protección excelente	$\leq 2,5$	40, 45, 50, 50+

4. Resultados y Discusión

4.1. Formación y caracterización de nano-emulsiones

Uno de los objetivos de esta investigación es la obtención de nanopartículas poliméricas con principios activos o compuestos liposolubles incorporados, mediante la utilización de nano-emulsiones como plantilla. Atendiendo a dicha finalidad, se ha estudiado la formación de nano-emulsiones de tipo O/W en sistemas agua /tensioactivo no-iónico etoxilado / [solución de polímero y filtro solar] a 25°C.

En lo que respecta al tensioactivo, según la norma de Bancroft (Bancroft, 1912), la fase en la que el tensioactivo es más soluble constituye la fase continua. Debido a ello, para la formación de emulsiones de tipo O/W, se seleccionaron tensioactivos no-iónicos etoxilados con mayor afinidad por la fase acuosa que por la fase oleosa, es decir, con un número $HLB \geq 10$ (Griffin, 1949). Con la finalidad de obtener posteriormente nanopartículas mediante el método de evaporación del solvente, el solvente orgánico de las nano-emulsiones debe ser volátil. Además debe presentar la capacidad de disolver el polímero y el filtro solar. Por ello, se seleccionó como solvente orgánico el acetato de etilo, ya que su punto de ebullición ($T=77^\circ\text{C}$) facilita su posterior eliminación mediante evaporación. Asimismo, este solvente presenta menor toxicidad que los solventes orgánicos comúnmente utilizados en la formación de emulsiones tipo O/W empleadas para la preparación de partículas por evaporación de solvente, como son el diclorometano, el tolueno o el benceno (André-Abrant, 2001; Spornath & Magdassi, 2007; Morales, 2007). El polímero seleccionado para preparar las nano-emulsiones fue la etilcelulosa. Este polímero es soluble en acetato de etilo a temperatura ambiente y forma soluciones transparentes e incoloras hasta concentraciones de al menos un 12%. La etilcelulosa es un derivado semisintético de la celulosa, diferenciándose de ésta por una sustitución parcial de los grupos hidroxilo de las cadenas celulósicas por grupos etilo (Werzt, 2010). Por tanto, es un polisacárido hidrofóbicamente modificado, biocompatible y con una estructura muy similar a la de la celulosa. Como principio activo liposoluble se seleccionó el filtro solar etilhexil dimetil PABA (nombre INCI), debido a su solubilidad en solventes orgánicos tales como etanol, acetona o acetato de etilo y su elevada absorción en el intervalo de radiación UVB (en etanol, presenta una longitud de onda de máxima absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) de 311 nm y un coeficiente de absorción molar (ϵ) de $27.300 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Agrapidis-Paloympis, 1987).

La selección de los componentes del sistema de nano-emulsión se apoya en la experiencia previa del grupo de investigación de Química Coloidal Interfacial (QCI), que estudió con anterioridad la formación de nano-emulsiones O/W en sistemas agua/tensioactivo/[etilcelulosa + acetato de etilo] (Montes, 2009; Calderó, 2010; Calderó, 2011).

4.1.1. Estudio preliminar de la formación de nano-emulsiones

La composición inicial del sistema de nano-emulsión parte de estudios anteriores (Montes, 2009), en los que se investigó la formación de nano-emulsiones en el sistema Agua/Brij96v/[Acetato de etilo+4% EC] a 25°C. Se observó que una concentración del 4% de etilcelulosa en acetato de etilo era la máxima concentración de polímero que permitía la formación de nano-emulsiones en el sistema mencionado con el tensioactivo Brij 96v. Dicho tensioactivo es no-iónico etoxilado (HLB = 12,4), presenta una longitud de cadena de 18 carbonos con una insaturación y 10 moles de óxido de etileno. Como se ha mencionado anteriormente, en el presente trabajo se incorporó un filtro solar en el componente oleoso. La concentración de filtro solar (FS) en la fase oleosa del sistema corresponde a una relación EC:FS=3:1 (p/p). Esta proporción polímero/filtro solar permite una buena miscibilidad del filtro solar (que consiste en un líquido liposoluble de densidad 0,990 – 1,000 g/cm³ a 25°C) con la solución de etilcelulosa en acetato de etilo. La solución de etilcelulosa y filtro solar en acetato de etilo en las proporciones mencionadas da lugar a un líquido incoloro, transparente y poco viscoso. Dicha composición forma una mezcla homogénea con el tensioactivo. Por lo tanto, el sistema seleccionado para el estudio inicial de la formación de nano-emulsiones fue el sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + 4%EC + 1,3%FS]. Como composición de referencia se escogió un contenido en agua del 90% p/p y una relación aceite/tensioactivo (O/S) correspondiente a 70/30, que típicamente permite formar nano-emulsiones (Calderó, 2010; Calderó, 2011).

La formación de nano-emulsiones se evaluó en una primera etapa mediante valoración visual. Siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.2.1, se obtuvo una nano-emulsión de aspecto blanquecino translúcido, que presentaba efecto Tyndall. Con el objetivo de obtener nano-emulsiones con tamaños de gota mínimos y estabilidad óptima, se estudió la incorporación de un cotensioactivo. Diversos estudios han puesto

de manifiesto que el uso de mezclas de tensioactivos contribuye a la mejora de la estabilidad de las emulsiones (Trotta, 2002; Bertilla, 2004). Se seleccionaron los siguientes tensioactivos no-iónicos: Cremophor EL, Cremophor RH 40, Tween 20, Tween 80 y Solutol HS15. Todos los tensioactivos seleccionados presentan números $HLB \geq 12$, iguales o mayores que el del tensioactivo de partida ($HLB_{Brij\ 96v} = 12,4$), es decir, con un carácter hidrófilo similar o superior. El estudio se realizó mediante la preparación de emulsiones de 4 gramos, utilizando mezclas Brij 96v/Tensioactivo no-iónico = 8/2 (p/p), considerando como referencia el sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + 4%EC + 1,3%FS] (O/S = 70/30, 90% p/p agua). El aspecto visual de los sistemas estudiados se presenta en la Figura 23.

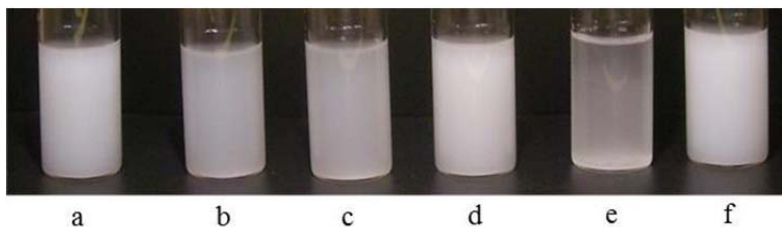


Figura 23. Dispersiones con una relación O/S=70/30 y un 90% p/p de agua de los sistemas Agua/[Brij 96v/cotensioactivo no-iónico]/[Acetato de etilo + 4%EC + 1,3%FS], sin cotensioactivo (a) y con una relación Brij 96v/cotensioactivo no-iónico = 8/2, siendo el cotensioactivo: Cremophor EL (b), Cremophor RH 40 (c), Tween 20 (d), Tween 80 (e) y Solutol HS15 (f).

La imagen presentada en la Figura 23 muestra que las mezclas de Brij 96v con los tensioactivos Cremophor EL, Cremophor RH 40, Tween 20 y Tween 80 (muestras b-e) no permiten una mejora del aspecto visual de la nano-emulsión respecto a la de referencia. Además se observa la formación de agregados. Los sistemas con mezclas con Cremophor presentan un aspecto grisáceo (muestras b y c), siendo muy similar el aspecto entre ambos tipos de Cremophor empleados. En cambio, sí se observan diferencias entre la utilización de Tween 20 y Tween 80 (muestras d y e, respectivamente). En las dispersiones obtenidas con la mezcla Brij 96v/Tween 20, el aspecto es blanco y opaco. Sin embargo, cuando el tensioactivo empleado es Tween 80, se observa un aspecto grisáceo translúcido y cierta formación de precipitado fino y blanco. Por tanto, el aspecto de las muestras obtenidas a partir de las mezclas con los tensioactivos Cremophor y Tween (muestras b-e) sugiere que en caso de haberse formado nano-emulsiones, éstas se desestabilizan rápidamente, ya que las características que presentan después de completar la adición de agua (aspecto grisáceo, opacidad), no son propias de una nano-emulsión, y la formación de agregados indica la inestabilidad

de dichos sistemas. Sin embargo, la utilización de Solutol HS15 como cotensioactivo (muestra f) da lugar a una dispersión cuyas características, evaluadas mediante observación visual, son muy similares a las de la nano-emulsión de referencia, en la que sólo se emplea Brij 96v como tensioactivo (muestra a). Por consiguiente, se considera que la mezcla Brij96v/Solutol HS15=8/2 en el sistema empleado da lugar a la formación de una nano-emulsión. A partir de los resultados obtenidos se seleccionó el tensioactivo Solutol HS15 para la preparación de una nano-emulsión de composición Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 4%EC + 1,3%FS] (O/S = 70/30, 90% p/p agua), cuyo aspecto se muestra en la Figura 24.



Figura 24. Nano-emulsión del sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 4%EC + 1,3%FS] (O/S = 70/30, 90% p/p agua).

La nano-emulsión que contiene como tensioactivo únicamente Solutol HS15 muestra un aspecto blanquecino translúcido. El aspecto de la muestra es homogéneo, no se observan signos de desestabilización como sedimentación o cremado y tampoco se detecta la formación de agregados sólidos. Cualitativamente, el grado de translucidez que presenta esta composición es mayor que el de la nano-emulsión que contiene como tensioactivo solamente Brij 96v.

En resumen, las nano-emulsiones preparadas con un solo tensioactivo (Brij 96v o bien Solutol HS15) mostraron, expuestas frente a luz natural, un aspecto translúcido con reflejos rojizos (efecto Tyndall). Los resultados obtenidos con las mezclas de Brij 96v con otros tensioactivos se presentan en la Tabla IV.

Tabla IV. Formación de nano-emulsiones según el tensioactivo no-iónico empleado en la mezcla “Brij 96v/tensioactivo no-iónico” del sistema Agua/[Brij 96v/Cotensioactivo]/[Acetato de etilo + 4%EC + 1,3%FS] (O/S = 70/30, 90% p/p agua).

Cotensioactivo	Número HLB	Formación de nano-emulsión
Cremophor EL	12-14	×
Cremophor RH 40	14-16	×
Tween 20	16,7	×
Tween 80	15	×

Solutol HS15	14-16	✓
--------------	-------	---

Si bien los tensioactivos Cremophor RH40 y Solutol HS15 presentan ambos valores de HLB comprendidos entre 14 y 16, el aspecto visual de las dispersiones obtenidas es muy distinto (Tabla IV). Los resultados obtenidos sugieren que las diferencias encontradas entre los sistemas se basan en las distintas estructuras que presentan los tensioactivos empleados en las mezclas con Brij 96v (Figura 17, apartado 0). A fin de evaluar la influencia de las estructuras de los compuestos escogidos como cotensioactivos, se considerará por un lado la influencia que podría tener la estructura de la cadena apolar y por otro la influencia de la cabeza polar. A excepción del tensioactivo Tween 20, que presenta una longitud de cadena de 12 átomos de carbono, todos los demás tensioactivos seleccionados presentan la misma longitud de cadena que Brij 96v (18 átomos de carbono). Por consiguiente, aunque su grado de saturación sea distinto, no se espera que la estructura de la cola apolar dificulte el empaquetamiento de las mezclas de tensioactivo. En lo que se refiere a la parte hidrófila de los tensioactivos sí que se encuentran mayores diferencias entre ellos, principalmente en el número de moles de óxido de etileno y en el volumen de la cabeza polar. Según Israelachvili (Israelachvili, 1994), las emulsiones O/W se encuentran favorecidas a mayor longitud de cadena apolar y mayor volumen de cabeza polar. Por lo tanto, para una misma longitud de cadena, se esperaría que la formación de emulsiones O/W estuviera favorecida cuanto mayor fuera el volumen de la cabeza polar. Sin embargo, los resultados obtenidos parecen indicar que los cotensioactivos con grupos polares más voluminosos (Cremophor y Tween) dan lugar a nano-emulsiones inestables, tal y como se comenta anteriormente, y el tensioactivo con el grupo polar menos voluminoso (Solutol HS15), da lugar a nano-emulsiones que a corto plazo presentan mayor estabilidad que las restantes ensayadas. Asimismo, el número de moles de óxido de etileno de Solutol HS15 (15 moles EO) es más similar al de Brij 96v (10 moles EO) que el de los demás tensioactivos empleados (moles $EO \geq 20$). Por consiguiente, se sugiere que en las mezclas Brij 96v/cotensioactivo, para el sistema estudiado, a mayor similitud entre las estructuras de ambos tensioactivos, mejor empaquetamiento en la interfase aceite/agua y por tanto mayor estabilidad del sistema. No obstante, la utilización de mezclas de tensioactivos no aporta una mejora significativa en la obtención de nano-emulsiones más estables. Por ello, en base a la observación visual del aspecto y estabilidad de las nano-emulsiones obtenidas, se seleccionaron los sistemas con los

tensioactivos Brij 96v y Solutol HS15 para la realización de estudios a mayor profundidad.

4.1.2. Sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + 4% EC + 1,3% FS] a 25°C

Se estudiaron relaciones componente oleoso/tensioactivo (O/S) superiores a 50/50. Por debajo de la relación O/S=50/50, no se obtienen mezclas homogéneas de la fase oleosa con el tensioactivo, debido a que el tensioactivo forma fases sólidas a 25°C. Por lo tanto, los resultados presentados corresponden a las líneas de dilución de relaciones O/S desde 50/50 hasta 90/10.

El primer criterio que se aplicó para considerar si se ha formado una nano-emulsión fue la evaluación visual. Esta evaluación consiste en la observación de la muestra, situando a ésta frente a un haz de luz incidente, ya sea luz blanca artificial o luz natural. Las nano-emulsiones se caracterizan por ser transparentes, translúcidas o lechosas y presentan una elevada fluidez. En cambio, las macroemulsiones son generalmente opacas, y por tanto no dejan pasar la luz. Otra característica de las nano-emulsiones y en general de los sistemas dispersos con tamaños de partícula pequeños es el llamado “efecto Tyndall”. Dicho efecto es característico de las dispersiones de pequeño tamaño de gota o partícula, las cuales son capaces de dispersar la luz incidente (Prince, 1977), y es por tanto otro aspecto que se considera para diferenciar las nano-emulsiones de las macroemulsiones. En el diagrama pseudo-ternario de la Figura 25 se indican las nano-emulsiones formadas en el sistema estudiado a 25°C, según la evaluación visual realizada. Se obtuvieron nano-emulsiones a relaciones O/S comprendidas entre 50/50 y 90/10 y contenidos de agua superiores al 50%. Las líneas discontinuas en el diagrama indican el camino de dilución seguido para cada relación O/S, y los puntos marcados en negro señalan aquellas composiciones en las que se forman nano-emulsiones. La zona gris corresponde a las composiciones no estudiadas, por debajo de la relación O/S=50/50.

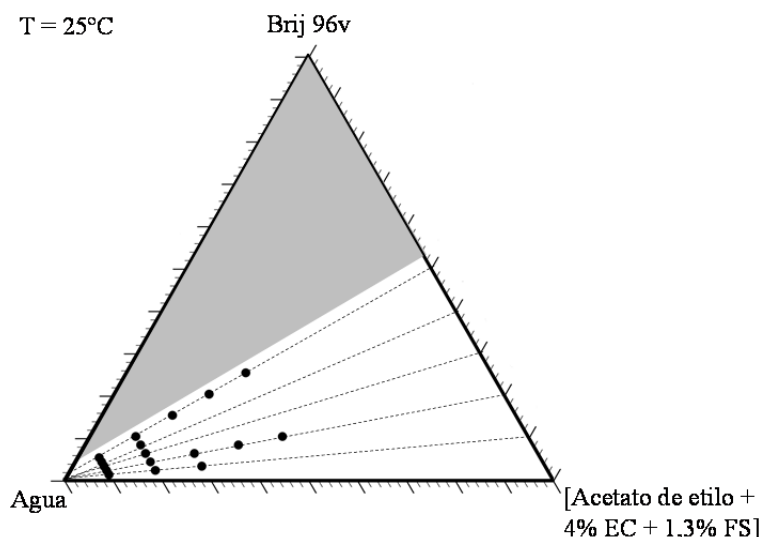


Figura 25. Diagrama pseudo-ternario del sistema Agua/Brij96v/[Acetato de etilo + 4% EC + 1,3%FS] en el que se indican las nano-emulsiones formadas a relaciones O/S superiores a 50/50 a 25°C.

A bajos contenidos de agua (50-70% p/p) las nano-emulsiones presentan un aspecto más opaco, mientras que a medida que aumenta el contenido de agua adquieren un aspecto más translúcido. Las composiciones que ofrecen un aspecto más translúcido son aquellas con un contenido del 90% p/p de agua, para todas las relaciones O/S. De entre todas las composiciones estudiadas, la relación O/S=70/30 con un 90% p/p de agua es la que presenta cualitativamente un mayor grado visual de translucidez y un efecto Tyndall más destacado. El aspecto de las nano-emulsiones obtenidas con un 90% p/p de agua, para todas las relaciones O/S estudiadas, se muestra en la Figura 26.

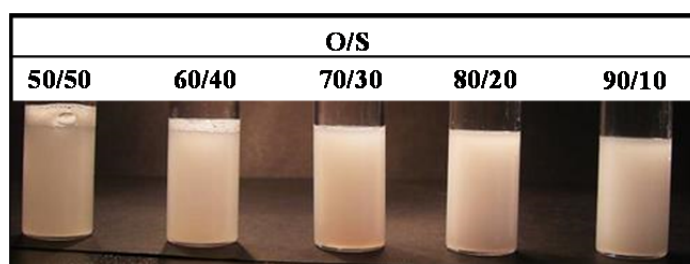


Figura 26. Nano-emulsiones correspondientes al sistema Agua/Brij96v/[Acetato de etilo + 4% EC+ 1,3%FS] con un 90% p/p de agua, a diferentes relaciones O/S.

La concentración de filtro solar presente en las nano-emulsiones correspondientes al sistema Agua/Brij96v/[Acetato de etilo + 4% EC+ 1,3%FS] con un 90% p/p de agua está comprendida entre 0,07 y 0,12%, para las relaciones O/S estudiadas (desde 50/50 hasta 90/10). Estos valores cumplen con la regulación de la FDA (*Food and Drug Administration*), que estableció en 1999 que la concentración de filtro solar etilhexil

dimetil PABA en una formulación de uso cosmético debía ser inferior al 8% (FDA, 1999). Esta regulación, revisada por última vez en abril de 2013, se mantiene actualmente vigente (FDA databases, 2013).

Para determinar si la formación de nano-emulsiones se produce por el fenómeno de inversión de fases (de agua en aceite a aceite en agua) se llevaron a cabo medidas de conductividad a 25°C, a lo largo del camino de dilución para las diferentes relaciones O/S (de 50/50 hasta 90/10, respectivamente). La técnica de conductividad eléctrica es utilizada comúnmente para la determinación de la inversión de fases en los métodos PIC (*Phase Inversion Composition*) y PIT (*Phase Inversion Temperature*) (Lehnert, 1994; Izquierdo, 2002; Spornath, 2009; Calderó 2011; Heunemann, 2011; Mayer, 2013). En el estudio de sistemas con tensioactivos no-iónicos es frecuente la adición de electrolitos en la fase acuosa, como por ejemplo el cloruro de sodio, para determinar la inversión de fases mediante medidas de conductividad (Forgiarini, 2001; Marfisi, 2005). Cabe comentar que las medidas de conductividad, representadas en la Figura 27, en función del contenido de agua (% p/p), se llevaron a cabo sin adición de electrolitos. Por tanto, los valores de conductividad medidos se atribuyen a la presencia de electrolitos procedentes de las impurezas de la etilcelulosa y el tensioactivo (Brij 96v), los cuales presentan suficiente conductividad para permitir este tipo de medidas.

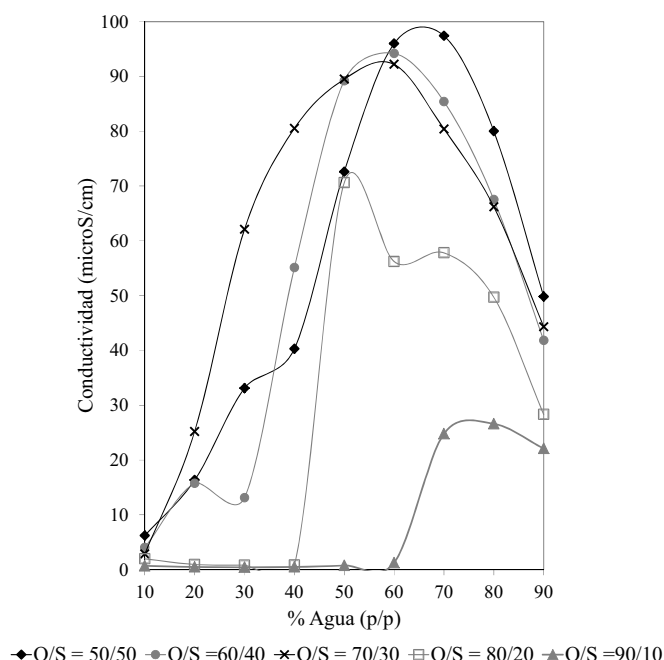


Figura 27. Conductividad versus contenido de agua en función de la relación O/S en el sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + 4% EC+ 1,3%FS] a 25°C.

Tal como se muestra en la Figura 27, para las relaciones O/S más altas (80/20 y 90/10), a concentraciones de agua de hasta al menos el 40%, el valor de conductividad es próximo a cero, sugiriendo que los sistemas son del tipo W/O. Para las relaciones O/S inferiores a 80/20 y contenidos de agua por debajo del 30% las conductividades son más elevadas, pero sus valores son inferiores a 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. No obstante, en todas las relaciones O/S se observa que a medida que aumenta la concentración de agua, la conductividad presenta valores cada vez más elevados, hasta llegar a un máximo, cuyo valor se alcanza a diferentes proporciones de agua según la relación O/S. En este punto se considera culminado el proceso de inversión de fases, obteniendo sistemas del tipo O/W. En el intervalo de composiciones en las que se observa un incremento de conductividad, la adición de agua contribuye a la mayor movilidad de las especies conductoras presentes en el sistema. Sin embargo, una vez superado el máximo de conductividad, el incremento de concentración de agua produce un efecto de dilución de las especies conductoras en la fase continua de la emulsión, causando una caída en el valor de conductividad del sistema. Como se ha mencionado anteriormente, las medidas se llevaron a cabo sin adición de electrolitos, hecho que justifica los bajos valores de conductividad obtenidos y que explica el fenómeno de dilución de las especies conductoras, ya que en las medidas en las que se emplean electrolitos en la fase acuosa, los valores de conductividad son mucho mayores, y aumentan a medida que el contenido de fase acuosa aumenta (Forgiarini, 2001; Marfisi, 2005).

Como se puede observar en la Figura 27, el proceso de inversión de fases de sistemas W/O (agua en aceite) a sistemas O/W (aceite en agua) tiene lugar en un intervalo de contenido de agua del 30% al 70%. En el valor máximo de conductividad, se considera que el sistema obtenido es de tipo O/W. En la Tabla V se presenta la concentración de agua correspondiente al máximo de conductividad para cada una de las relaciones O/S.

Tabla V. Valores de concentración de agua correspondientes al máximo de conductividad en función de la relación O/S del sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + 4% EC+ 1,3%FS] a 25°C.

Relación O/S	Valor máximo de conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Concentración de agua (% p/p)
50/50	97	70
60/40	94	60
70/30	92	60
80/20	71	50
90/10	27	80

El descenso del máximo de conductividad a medida que aumenta la proporción de fase oleosa en la muestra sugiere que el tensioactivo es el que aporta la mayor concentración de especies conductoras. Por lo tanto, para la relación O/S=90/10, los bajos valores de conductividad (inferiores a $30 \mu\text{S}/\text{cm}$) se atribuyen a la baja proporción de tensioactivo. No obstante, pese a estos bajos valores, el salto de conductividad es claramente identificable. Como se comentó anteriormente, la relación O/S=70/30 es la que presenta visualmente un mayor grado de translucidez. Por ello, fue seleccionada para evaluar el tamaño de gota mediante medidas de dispersión estática y dinámica de luz a diversos ángulos, tal y como se describe en el apartado 3.2.10. Los radios hidrodinámicos obtenidos a partir de las medidas de dispersión dinámica de luz (DLS), realizadas en ángulos entre 60° y 110° , se representan en la Figura 28.

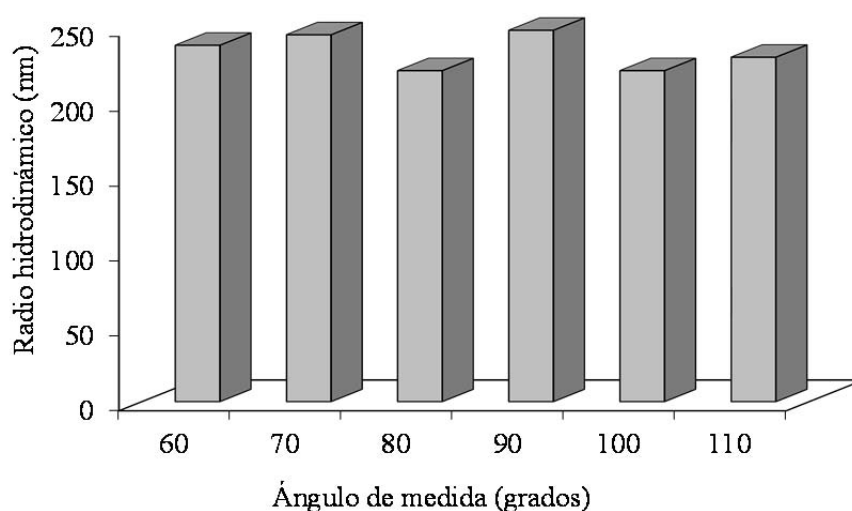


Figura 28. Radio hidrodinámico (nm) de la nano-emulsión del sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + 4%EC + 1,3%FS] con una relación O/S = 70/30, y un contenido de agua del 90% p/p a 25°C en función del ángulo de medida.

Como se puede observar en la gráfica, los valores de radio hidrodinámico según el ángulo de medida no presentan diferencias destacables, manteniéndose en un intervalo de valores entre 200 nm y 250 nm. Este hecho indica que la forma de las gotas de fase dispersa de la nano-emulsión presentan una geometría próxima a la esférica, ya que la magnitud del radio no se modifica en exceso en función del ángulo de medida. El valor medio de radio hidrodinámico es 222 ± 20 nm.

A partir de la dispersión estática de luz se pueden estudiar principalmente las propiedades de estructura de las dispersiones coloidales. La forma más simplificada de la dispersión estática de luz se basa en la disociación de la radiación dispersada en dos componentes, una de ellas depende de la dispersión de una partícula de manera individual (factor de forma, $P(q)$) y la otra se basa en la dispersión colectiva, la cual depende de la interacción entre partículas (factor de estructura, $S(q)$) (Pirie, 1995). Con la finalidad de evaluar el factor de forma ($P(q)$) de las gotas, se asumió un factor de estructura $S(q) = 1$, que corresponde a una aproximación en la cual las interacciones entre gotas se consideran despreciables, y por tanto la dependencia angular de la intensidad dispersada medida ($I(q)$) está relacionada únicamente con las propiedades de la partícula (factor de forma). Por otro lado, el factor de forma $P(q)$ depende de la geometría de partícula o gota. Por este motivo, según la geometría (esferas, discos o cilindros) se definen diferentes modelos para calcular el factor de forma (Schärftl, 2007). En este trabajo se utilizó el modelo de esferas rígidas para la determinación del factor de forma (LSInstruments, 2009). En la Figura 29 se representa el factor de forma $P(q)$ experimental (serie de puntos) junto con el modelo teórico (línea continua).

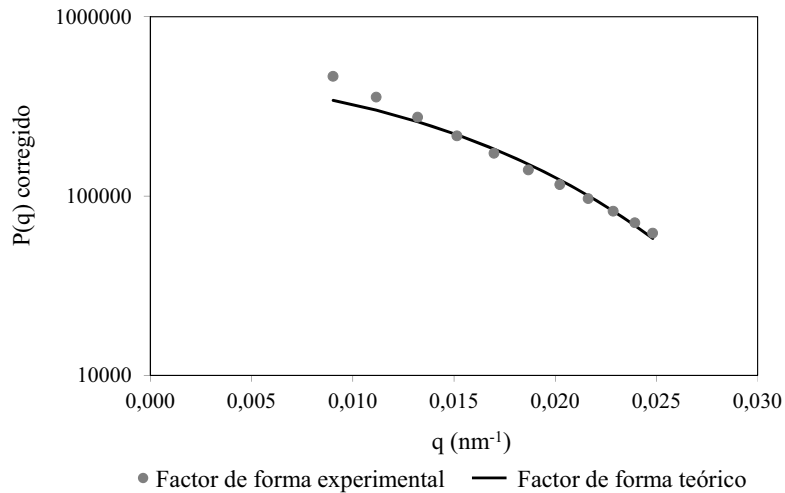


Figura 29. Factor de forma teórico y experimental correspondiente al modelo de esferas rígidas para el sistema de nano-emulsión Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + 4%EC + 1,3%FS] (O/S = 70/30, 90% p/p agua).

Como se puede observar, el modelo teórico se aproxima bastante bien a los datos experimentales. Sin embargo, existe cierta desviación en los tres primeros valores del vector q (vector de dispersión) que puede atribuirse principalmente a dos factores: interacciones entre las gotas y/o presencia de gotas de mayor tamaño.

Partiendo de las aproximaciones realizadas mediante el modelo de esferas rígidas, se determinó el radio geométrico de las gotas de la nano-emulsión (apartado 3.2.10), que es de 118 nm. Este valor es bastante menor al radio hidrodinámico encontrado mediante medidas de dispersión dinámica de luz. Esta diferencia se debe principalmente a que el radio hidrodinámico no sólo se toma en cuenta el espacio que ocupa la gota, sino también la capa de solvatación que rodea la gota, interaccionando con ésta y desplazándose a su misma vez. En cambio, el radio geométrico resulta del cálculo realizado en la aproximación del modelo de esferas rígidas, y se corresponde con el radio que tendría la gota considerando a ésta como una esfera rígida en el seno de una fase continua. El valor exacto del tamaño de gota, por tanto, no se obtiene por ninguna de las dos aproximaciones. El radio hidrodinámico no permite discernir entre la gota y la capa de solvatación, mientras que en la aproximación de esferas rígidas, cabe tener en cuenta que las gotas de la nano-emulsión, aunque presenten morfología esférica, no pueden considerarse como estructuras totalmente rígidas. Asimismo, es posible que exista cierta interacción entre gotas, con lo cual $S(q) \neq 1$, motivo por el cual, como se comenta anteriormente, se puede observar cierta desviación del modelo teórico respecto a los puntos experimentales.

A partir de las medidas de movilidad electroforética, se realizó una estimación del potencial zeta de las nano-emulsiones con un contenido de agua del 90% p/p correspondientes al sistema Agua/Brij96v/[Acetato de etilo + 4% EC+ 1,3%FS]. Se estudió el intervalo de relaciones O/S desde 50/50 hasta 90/10 a 25°C, tal y como se describe en el apartado 3.2.12. Los valores de potencial zeta permiten determinar la carga superficial de las gotas que constituyen el sistema disperso. Cuanto mayor es el potencial zeta, mayor es la densidad de carga, y, por tanto, mayor es la fuerza de repulsión electrostática mutua que mantiene separadas las gotas de la emulsión, dificultándose así la floculación y favoreciendo su estabilidad. En la gráfica de la Figura 30 se representan los valores de potencial zeta (eje de ordenadas izquierdo) y movilidad electroforética (eje de ordenadas derecho) para cada una de las relaciones O/S estudiadas. Dichos valores se encuentran detallados en la Tabla VI.

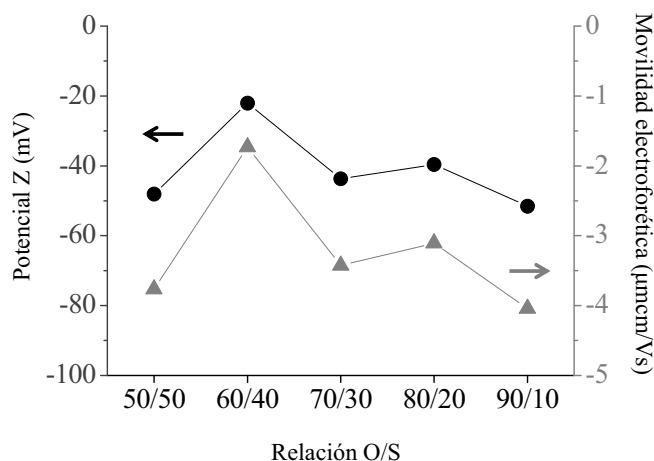


Figura 30. Potencial zeta y movilidad electroforética en función de las relación O/S de las nano-emulsiones con un 90% p/p de agua del el sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + 4%EC+1,3%FS] a 25°C.

Tabla VI. Valores de potencial zeta y movilidad electroforética de las nano-emulsiones del sistema agua/Brij 96v/[Acetato de etilo +4% EC + 1,3%FS] a 25°C, 90% p/p de agua según la relación O/S (el error estimado corresponde a la desviación estándar).

Sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo +4% EC + 1,3%FS], 90% p/p de agua		
O/S	Potencial zeta (mV)	Movilidad electroforética (μm·cm/V·s)
50/50	-48,11 ± 0,2	-3,77 ± 0,01
60/40	-22,09 ± 0,45	-1,73 ± 0,03
70/30	-43,70 ± 0,23	-3,43 ± 0,02
80/20	-39,61 ± 0,39	-3,11 ± 0,03
90/10	-51,56 ± 0,1,21	-4,04 ± 0,09

Pese a la utilización de un polímero no-iónico (etilcelulosa) y un tensioactivo no-iónico como estabilizante de la nano-emulsión (Brij 96v), las nanogotas del sistema estudiado presentan cierta densidad de carga, atribuida a las impurezas existentes en la etilcelulosa y el tensioactivo. En cuanto a la etilcelulosa, ésta puede contener impurezas de naturaleza iónica debido a su proceso de producción (descrito en el apartado 0), en el que se utiliza como materia de partida celulosa alcalina. Comúnmente, el contenido en cloruros es de un máximo del 0,05%. Los valores de conductividad eléctrica en función de la relación O/S y el contenido de agua sugieren que la mayor aportación de carga proviene de las impurezas del tensioactivo, puesto que a mayor proporción de tensioactivo, más elevado es el valor máximo de conductividad (Tabla V).

Con respecto a la movilidad electroforética, los valores obtenidos son negativos y se encuentran en un rango entre $-4 \mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{V}\cdot\text{s}$ y $-1,5 \mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{V}\cdot\text{s}$, indicando que las gotas de los sistemas de nano-emulsión poseen carga negativa, y por tanto bajo el campo eléctrico aplicado se dirigen hacia el ánodo. Como cabe esperar, el potencial zeta de los sistemas estudiados también es negativo, presentando una tendencia igual que la encontrada para los valores de movilidad. Exceptuando la relación O/S = 60/40, todas las composiciones se hallan en un intervalo estrecho de valores, entre -40 mV y -50 mV . Según la literatura (Lieberman, 1989), cuando el valor absoluto de potencial zeta es mayor o igual a 25 mV , las fuerzas repulsivas exceden las fuerzas atractivas de London-van der Waals, y por tanto los sistemas presentan suficiente repulsión electrostática entre las gotas o partículas que forman la fase dispersa para evitar su floculación y coalescencia. Por lo tanto, en las muestras estudiadas el efecto de repulsión electrostática contribuye a la estabilidad de los sistemas. Sin embargo, la nano-emulsión correspondiente a la relación O/S = 60/40 presenta una menor repulsión electrostática entre gotas y por tanto mayor probabilidad de experimentar fenómenos de floculación y/o coalescencia. Por otro lado, los valores de potencial zeta sugieren que puede haber interacción repulsiva electrostática entre gotas cuando éstas se acercan a cierta distancia. Por lo tanto, este factor contribuiría en la desviación del modelo teórico respecto a los puntos experimentales obtenidos mediante SLS en la representación del factor de forma (Figura 29), en el que las interacciones entre gotas se consideran despreciables.

Las nano-emulsiones con relaciones O/S de 50/50 y 60/40 se descartaron para posteriores estudios, puesto que dichas composiciones requieren una mayor concentración de tensioactivo y presentan menor proporción de polímero. A partir de la observación del aspecto visual de las nano-emulsiones del sistema Agua/Brij

96v/[Acetato de etilo + 4% EC+ 1,3%FS], se seleccionaron aquellas con un contenido en agua del 90% p/p, debido a que a este contenido de agua todas las relaciones O/S presentan un aspecto más translúcido, que es indicativo de un menor tamaño de gota (Solans, 2005). Se evaluó la estabilidad de las nano-emulsiones con relación $O/S \geq 70/30$ mediante observación visual transcurridas 24 horas desde su preparación a 25°C. La relación $O/S = 90/10$, después de 24 horas presentó un aspecto un tanto lechoso, adquiriendo una mayor opacidad con el paso del tiempo. Este efecto se puede atribuir a una cantidad insuficiente de tensioactivo en la nano-emulsión para estabilizarla frente a fenómenos de floculación o coalescencia, que dan lugar a tamaños de gota mayores. Las composiciones con relación O/S de 70/30 y 80/20, respectivamente, no modifican su aspecto visual macroscópico 24 horas después de su preparación a 25°C. Por lo tanto, a nivel macroscópico no presentan signos de desestabilización. Dadas las características de aspecto y estabilidad visual, se seleccionó la nano-emulsión con la relación $O/S=70/30$ para realizar un estudio de estabilidad mediante análisis óptico, a fin de conocer los posibles mecanismos de desestabilización.

La estabilidad de la nano-emulsión a 25°C fue evaluada a partir de los espectros de retrodispersión de luz en función del tiempo a lo largo de la altura de muestra, tal y como se describe en el apartado 3.2.11, durante un periodo de tiempo de 24h. Para ello, se preparó la cantidad de muestra mínima requerida para realizar dichas medidas, que corresponde a 15 gramos. Atendiendo a la finalidad de utilizar estas nano-emulsiones como plantilla para la obtención de nanopartículas, se preparó la misma nano-emulsión siguiendo el procedimiento para la preparación de 100 gramos (apartado 3.2.1). Los perfiles de retrodispersión de luz de las nano-emulsiones correspondientes a una preparación de 15 gramos y otra de 100 gramos se presentan en la Figura 31a y 31b, respectivamente. En la Figura 31c se representa para ambas muestras la variación de la intensidad de la luz retrodispersada (DeltaBS) en función del tiempo correspondiente a la zona inferior de la muestra.

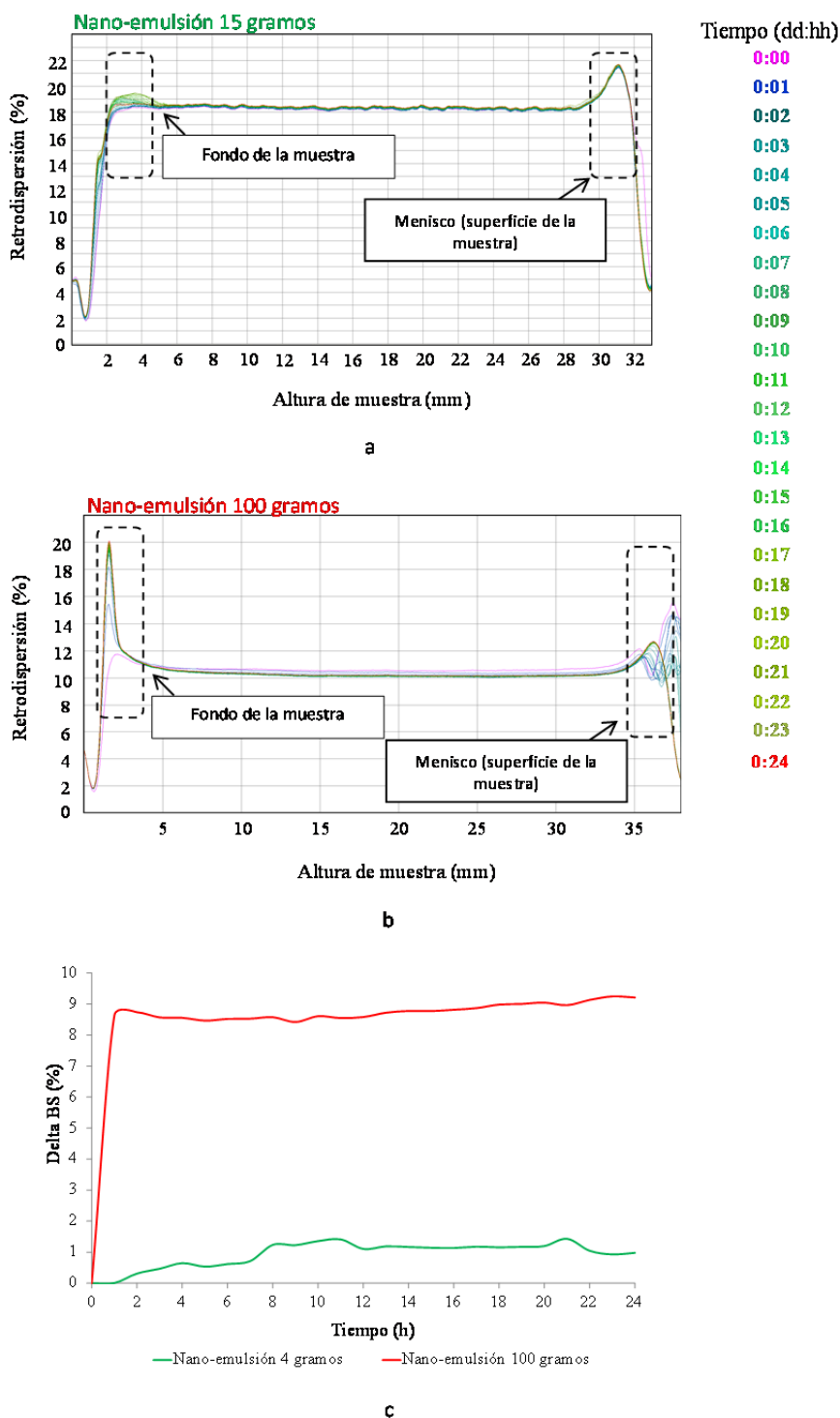


Figura 31. Espectros de retrodispersión de luz (intensidad en función de la altura de la muestra y el tiempo) de la nano-emulsión del sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + 4%EC + 1,3%FS] con una relación O/S = 70/30 y un 90% p/p agua a 25°C: a) preparación de 15 gramos de muestra; b) preparación de 100 gramos de muestra y c) variación de luz retrodispersada en la zona inferior de las muestras (fondo) en función del tiempo correspondientes a una preparación de 15 gramos y de 100 gramos de nano-emulsión.

El espectro correspondiente a la preparación de nano-emulsión de 15 gramos (Figura 31a) presenta valores prácticamente constantes, tanto en función del tiempo como en función de la altura de muestra, exceptuando la zona inferior de la muestra, de forma

que los perfiles de retrodispersión medidos a cada hora se superponen. Únicamente se observa un pequeño incremento en el valor de la intensidad de la luz retrodispersada en la sección de muestra correspondiente al fondo del vial (zona izquierda del espectro) a partir de 6 horas. Este aumento de la intensidad de luz retrodispersada es compatible con un proceso de sedimentación, el cual se podría considerar prácticamente insignificante, ya que supone solamente un incremento del 1% en el valor de retrodispersión. A nivel visual, el sistema no presenta cambios transcurridas 24 horas desde su preparación, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por análisis óptico, ya que la evaluación mediante esta técnica ofrece un análisis de estabilidad acelerado debido a la resolución óptica del instrumento, y por tanto la desestabilización del sistema que puede detectar el instrumento no corresponde a tiempo real.

El aspecto presentado por la nano-emulsión para una preparación de 100 gramos es blanco y opaco. Una vez finalizada la adición de agua, se observó la formación de agregados, indicativo de inestabilidad en el sistema. Como ya es sabido, al ser las nano-emulsiones sistemas termodinámicamente inestables, sus propiedades no sólo dependen del método de preparación, sino también de otras condiciones experimentales. Factores tales como la velocidad de agitación y el flujo volumétrico de adición de agua pueden afectar al proceso de emulsificación (Solè, 2010). Por consiguiente, es posible que la formación de agregados para la preparación de 100 gramos se deba a que las modificaciones en las variables mencionadas no permitan una incorporación de la fase dispersa (aceite) en la fase continua (agua) tan eficaz como para la preparación de cantidades inferiores de nano-emulsión, dando lugar a una aparición más temprana de los procesos de desestabilización. Cabe mencionar que las variaciones de intensidad que se aprecian en el menisco (Figura 31b), con presencia de un doble pico en las primeras horas, se pueden atribuir a la presencia de burbujas en la superficie de la muestra, desapareciendo con el transcurso del tiempo para mostrar un perfil similar al que presenta la nano-emulsión preparada en 15g.

A fin de detectar posibles cambios correspondientes a procesos de cinética rápida, las medidas de retrodispersión de luz se llevaron a cabo de forma más frecuente durante las dos primeras horas (en intervalos de 15 minutos). Debido a la observación de agregados en la muestra, cabría esperar que la primera medida (a tiempo cero) presentara un pico más agudo de intensidad en la zona inferior, correspondiente a la mayor dispersión de luz causada por dichos agregados. No obstante, la muestra depositada en la celda de medida no contiene agregados, ya que la alícuota de 15 gramos trasvasada al vial de

medida procede de la zona central de la nano-emulsión de partida. Por consiguiente, el aumento de intensidad de luz retrodispersada en la zona inferior de la muestra se atribuye a un proceso de sedimentación que evoluciona con el tiempo. Los perfiles de luz retrodispersada en función de la altura de la muestra (Figura 31b) y la variación de luz retrodispersada en función del tiempo (Figura 31c) para la muestra de 100 gramos son muy similares a otros perfiles de retrodispersión presentados en diversos estudios en los que tienen lugar procesos de sedimentación (Bongono, 2008; Govind, 2010; Maciej, 2013). Este efecto es debido a un incremento en la concentración de gotas, causado por un proceso de migración hacia el fondo de la muestra. En general, los procesos de sedimentación son reversibles. Sin embargo, una vez finalizada la medida (transcurridas 24 horas) se detectó la presencia de agregados sólidos en el fondo de la celda de medida por observación directa. Este hecho señala que el aumento de luz retrodispersada en la zona inferior de la muestra corresponde no sólo a un proceso de sedimentación, sino a la precipitación de agregados macroscópicos formados durante el tiempo de medida. En consecuencia, una vez formados los agregados, no se puede recuperar la emulsión, por lo que se considera que el sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + 4%EC + 1,3%FS] (O/S = 70/30, 90% p/p agua) no es adecuado para la formación de nano-emulsiones de 100 gramos en las condiciones de preparación empleadas.

En la Figura 31c se presenta para ambas muestras (15 gramos y 100 gramos) la variación de luz retrodispersada en función del tiempo correspondiente a la zona inferior de la muestra (en el primer milímetro de altura). Como era de esperar, la muestra de 15 gramos apenas presenta fluctuaciones en la intensidad de luz retrodispersada en función del tiempo. La variación observada indica que el aumento en la intensidad de luz retrodispersada no excede el 1%. En cambio, la muestra correspondiente a 100 gramos de preparación presenta un cambio brusco en la intensidad de luz retrodispersada durante las primeras dos horas de medida, aumentando aproximadamente un 9% respecto al valor inicial. A partir de este momento, los valores se mantienen estables, indicando que los procesos de sedimentación y precipitación tienen lugar principalmente durante las dos primeras horas.

Resumiendo, las condiciones de preparación de nano-emulsiones del sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + 4%EC + 1,3%FS] (O/S = 70/30, 90% p/p agua) correspondientes a pequeñas cantidades de muestra (4 y 15 gramos) permiten la formación de nano-emulsiones de aspecto blanco translúcido, estables durante un periodo de tiempo de al menos 24 horas. Las gotas que forman la fase dispersa de la

nano-emulsión con una relación O/S de 70/30 y un contenido de agua del 90% p/p (4 gramos de preparación) son aproximadamente esféricas, con un radio hidrodinámico de 222 ± 20 nm y un radio geométrico de 118 nm, determinados por DLS y SLS respectivamente. Estos datos, sugieren que la nano-emulsión seleccionada es apropiada para la formación de nano-emulsiones y su posterior uso como plantilla para la preparación de nanopartículas. La preparación de 100 gramos de nano-emulsión se llevó a cabo con la finalidad de permitir la obtención de una cantidad suficiente de nanopartículas para su posterior aplicación sobre sustratos textiles de mayor superficie. Sin embargo, la rápida desestabilización del sistema de 100 gramos puso de manifiesto que la composición seleccionada no es adecuada para la preparación de nano-emulsiones en las condiciones experimentales planteadas. Por consiguiente, se seleccionó el tensioactivo Solutol HS15, que también presentó buenos resultados en el estudio preliminar de la formación de nano-emulsiones (apartado 4.1.1).

4.1.3. Sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + EC + FS] a 25°C

4.1.3.1. Efecto de la concentración de etilcelulosa en la nano-emulsión

En base a los resultados obtenidos en el estudio preliminar de la formación de nano-emulsiones, se decidió investigar el sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + EC + FS]. Se estudiaron las composiciones con un 90% p/p en agua variando la relación O/S y el porcentaje de etilcelulosa en la fase oleosa a 25°C. El porcentaje de filtro solar se fijó en función de la concentración de etilcelulosa, manteniendo constante la relación EC:FS = 3:1. Se seleccionaron concentraciones de EC del 4%, 7% y 10% en el componente oleoso y relaciones O/S superiores a 50/50. Este estudio se llevó a cabo mediante preparaciones de muestra de 4 gramos, evaluando el aspecto visual y midiendo el tamaño de gota (mediante dispersión dinámica de la luz) de las emulsiones obtenidas. En la Tabla VII se describe el aspecto visual de las diferentes composiciones estudiadas.

Tabla VII. Aspecto visual de los sistemas Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + EC + FS], 90% p/p de agua según el porcentaje de etilcelulosa en la fase oleosa a 25°C.

O/S	% p/p de Etilcelulosa (EC) en la fase oleosa		
	4	7	10
50/50	Translúcida, opalescente	Translúcida, opalescente	Blanca, viscosa
60/40	Translúcida, opalescente	Translúcida, opalescente	Blanca/grisácea, formación de agregados
70/30	Translúcida, opalescente	Translúcida, opalescente	Blanca, prácticamente opaca
80/20	Translúcida, opalescente	Translúcida, opalescente	Totalmente blanca y opaca
90/10	Translúcida, formación de agregados	Translúcida, formación de agregados	Blanca, formación de agregados

Las composiciones con un 4% y un 7% de etilcelulosa en la fase oleosa dan lugar a la formación de nano-emulsiones a relaciones O/S superiores a 50/50, excepto para la relación O/S = 90/10, en la que se forman agregados. A la concentración de un 10% de etilcelulosa en la fase oleosa, sin embargo, se forman dispersiones opacas en las que no se observan las características típicas de una nano-emulsión. Las composiciones que muestran un mayor grado de translucidez y efecto Tyndall, son las correspondientes al 4% y 7% de etilcelulosa en la fase oleosa, con relación O/S = 70/30 (resaltadas en negrita en la Tabla VII). Esto parece indicar que la relación O/S más favorable para la formación de nano-emulsiones con menor tamaño de gota es la 70/30, independientemente de la concentración de etilcelulosa en la fase oleosa.

A partir de estos resultados, se seleccionó la relación O/S = 70/30 para realizar un estudio más detallado de la influencia de la concentración de etilcelulosa en la fase oleosa. Para ello, se evaluaron sistemas Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + EC + FS], con un 90% p/p de agua y una relación O/S = 70/30 en un intervalo de concentraciones de etilcelulosa en la fase oleosa del 4% al 9%. El sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 9% EC + 3% FS] (O/S = 70/30, 90% p/p agua) ofrece un aspecto blanco y opaco, prácticamente igual al observado anteriormente para un 10% EC en la fase oleosa de la nano-emulsión. Por lo tanto, fue descartado para su caracterización por DLS. Los demás sistemas estudiados presentan un aspecto

translúcido opalescente, todos ellos con un marcado efecto Tyndall. El aspecto visual de las nano-emulsiones en este intervalo de composiciones es bastante similar. A modo de ejemplo, en la Figura 32 se presenta una imagen de la nano-emulsión con un 5% p/p de EC en la fase oleosa (en el fondo del vial se observa el imán de agitación). El radio hidrodinámico de las nano-emulsiones se presenta en la Tabla VIII.



Figura 32. Nano-emulsión del sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 5% EC + 1,7% FS] (O/S = 70/30, 90% p/p agua).

Tabla VIII. Radio hidrodinámico medio y desviación estándar de las nano-emulsiones del sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + EC + FS], (O/S = 70/30, 90% agua) en función de la concentración de EC en la fase oleosa determinado mediante DLS a un ángulo de 90° a 25°C.

Concentración EC en la fase oleosa (% p/p)	Rh (nm)
4	90 ±1
5	93±2
6	102±2
7	103±1
8	116±5

Como se puede observar, el tamaño de gota de las nano-emulsiones está comprendido entre los 90 y los 120 nm de radio hidrodinámico. Por consiguiente, las diferencias de tamaño no son muy destacables. No obstante, se observa cierta tendencia al aumento del tamaño de gota a medida que incrementa la concentración de etilcelulosa en la fase oleosa de la nano-emulsión. Comparativamente, dicho aumento se observa en mayor grado al pasar de un 7% a un 8% de polímero en la fase oleosa del sistema.

Todas las nano-emulsiones analizadas presentan un tamaño de gota dentro del rango de interés. Se seleccionó el sistema de nano-emulsión con un 7% de etilcelulosa en la fase oleosa: Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 2,3% FS] (O/S = 70/30, 90% p/p agua) a fin de aumentar la concentración de polímero en el sistema de nano-emulsión, pasando de un 4% EC (sistema establecido anteriormente con Brij 96v) a un

7% EC en la fase dispersa del sistema. La estabilidad del sistema seleccionado fue evaluada mediante observación visual. Después de un periodo de 24 horas a 25°C de temperatura, la nano-emulsión no presentó cambios en su aspecto visual; es decir, no se observaron signos de desestabilización a nivel macroscópico. La composición con un 8% EC en la fase oleosa de la nano-emulsión, pese a tener una mayor concentración de polímero, se descartó debido a la fluctuación presentada en el tamaño de gota tras la preparación de réplicas de dicho sistema (menor reproducibilidad).

4.1.3.2. Sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 2,3% FS]

Los estudios realizados anteriormente han permitido concluir que generalmente en los sistemas estudiados, las nano-emulsiones con una relación O/S de 70/30 y un 90% de agua presentan un aspecto visual, tamaño de gota y estabilidad óptimos. Por este motivo, en el sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 2,3% FS] se optó por estudiar específicamente la nano-emulsión con la composición O/S=70/30, 90% p/p agua, que para mayor simplicidad se identificará como “EC:FS”. En este estudio se prepararon muestras de 100 gramos. Para evaluar la influencia del filtro solar en las propiedades de la nano-emulsión, se comparó con una nano-emulsión de la misma composición pero sin filtro solar (nano-emulsión del sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC] con una relación O/S = 70/30 y un 90% p/p de agua, que para mayor simplicidad se identificará como “EC”).

Los tamaños de gota determinados mediante DLS y los valores de potencial zeta de los sistemas de nano-emulsión “EC” y “EC:FS” se muestran en la Tabla IX.

Tabla IX. Radio hidrodinámico medio (determinado mediante DLS a un ángulo de 90° a 25°C) y potencial zeta (determinado a 25°C) de las nano-emulsiones “EC” y “EC:FS” (Los valores medios se acompañan de la correspondiente desviación estándar).

Muestra	Rh (nm)	Potencial zeta (mV)
Nano-emulsión EC	98±2	-22±1
Nano-emulsión EC:FS	95±2	-21±1

Los tamaños de gota de los sistemas de nano-emulsión “EC” y “EC:FS” son bastante similares, mostrando ambos un valor de radio hidrodinámico entre 90 y 100 nm. Este resultado sugiere que el filtro solar no ejerce ninguna influencia en el tamaño de gota. Asimismo, el sistema “EC:FS” presenta cierta diferencia en el tamaño de gota en función de la cantidad de muestra preparada (4 gramos o 100 gramos). El radio hidrodinámico promedio correspondiente a la preparación de 4 gramos es de 103 nm (Tabla VIII), por lo tanto, la diferencia en el radio hidrodinámico respecto a la preparación de 100 gramos es de 8 nm. Esta diferencia se puede atribuir al procedimiento de preparación de las nano-emulsiones, principalmente al caudal de adición de agua y a la velocidad de agitación, (adaptadas a la cantidad de muestra preparada). Se ha descrito anteriormente que estos parámetros pueden influir en el tamaño de gota de las nano-emulsiones (Pey, 2006; Solè, 2010). No obstante, esta ligera variación de tamaño no es crítica para la finalidad del presente trabajo

Los valores de potencial zeta para los sistemas de nano-emulsión “EC” y “EC:FS” (Tabla IX) se determinaron a partir de las medidas de movilidad electroforética, mediante el modelo de Smoluchowski. Del mismo modo que en los sistemas estudiados anteriormente, la densidad de carga negativa de las gotas se atribuye a la contribución de especies iónicas procedentes de impurezas del polímero (EC) y el tensioactivo (Solutol HS15). Como se puede observar en la Tabla IX, los valores de potencial zeta de los sistemas “EC:FS” y “EC” son muy similares, sugiriendo que el filtro solar tampoco influye en la densidad de carga de las gotas de la nano-emulsión. Esto era de esperar, ya que la molécula del filtro solar no presenta grupos ionizables. Los valores de potencial zeta se sitúan ligeramente por debajo del límite a partir del cual se considera que un sistema es estable desde un punto de vista electrostático debido a la repulsión de cargas (± 25 mV). No obstante, debe tenerse en cuenta que la estabilidad de las nano-emulsiones no depende únicamente de la repulsión electrostática entre gotas.

En comparación con los sistemas en los que se utiliza Brij 96v como tensioactivo (Tabla VI), los sistemas con Solutol HS15 presentan valores inferiores (en términos absolutos) de potencial zeta. Por lo tanto, los datos obtenidos indican que el tensioactivo Brij 96v aporta una mayor concentración de especies cargadas (procedentes de impurezas) que el tensioactivo Solutol HS15.

La estabilidad de las emulsiones a una temperatura de 25°C durante un periodo de tiempo de 24 horas se evaluó visualmente y mediante análisis óptico. Las nano-emulsiones de los sistemas “EC” y “EC:FS” muestran un aspecto muy similar. Ambas

son de tonalidad blanca, translúcidas y presentan la capacidad de dispersar la luz incidente. El aspecto es homogéneo en la totalidad de ambas muestras, no se observaron visualmente indicios de sedimentación o cremado y después de 24 horas no se detectó ningún cambio respecto a la apariencia inicial de ambos sistemas. Asimismo, se evaluaron los espectros de transmisión de luz en función del tiempo a lo largo de la altura de muestra, tal y como se describe en el apartado 3.2.11. En la Figura 33 se presentan los perfiles de transmisión de los sistemas de nano-emulsión “EC” (Figura 33a) y “EC:FS” (Figura 33b). A fin de observar con mayor claridad las variaciones en la intensidad de luz transmitida, los espectros se muestran en escala de incremento de transmisión (ΔT (%)). Para ello, el primer perfil se substrahe de todos los demás perfiles. En consecuencia, los espectros presentados en la Figura 33 representan la variación de la intensidad de luz transmitida (ΔT (%)) respecto los valores obtenidos en la primera medida en función de la altura de muestra durante un periodo de 24 horas.

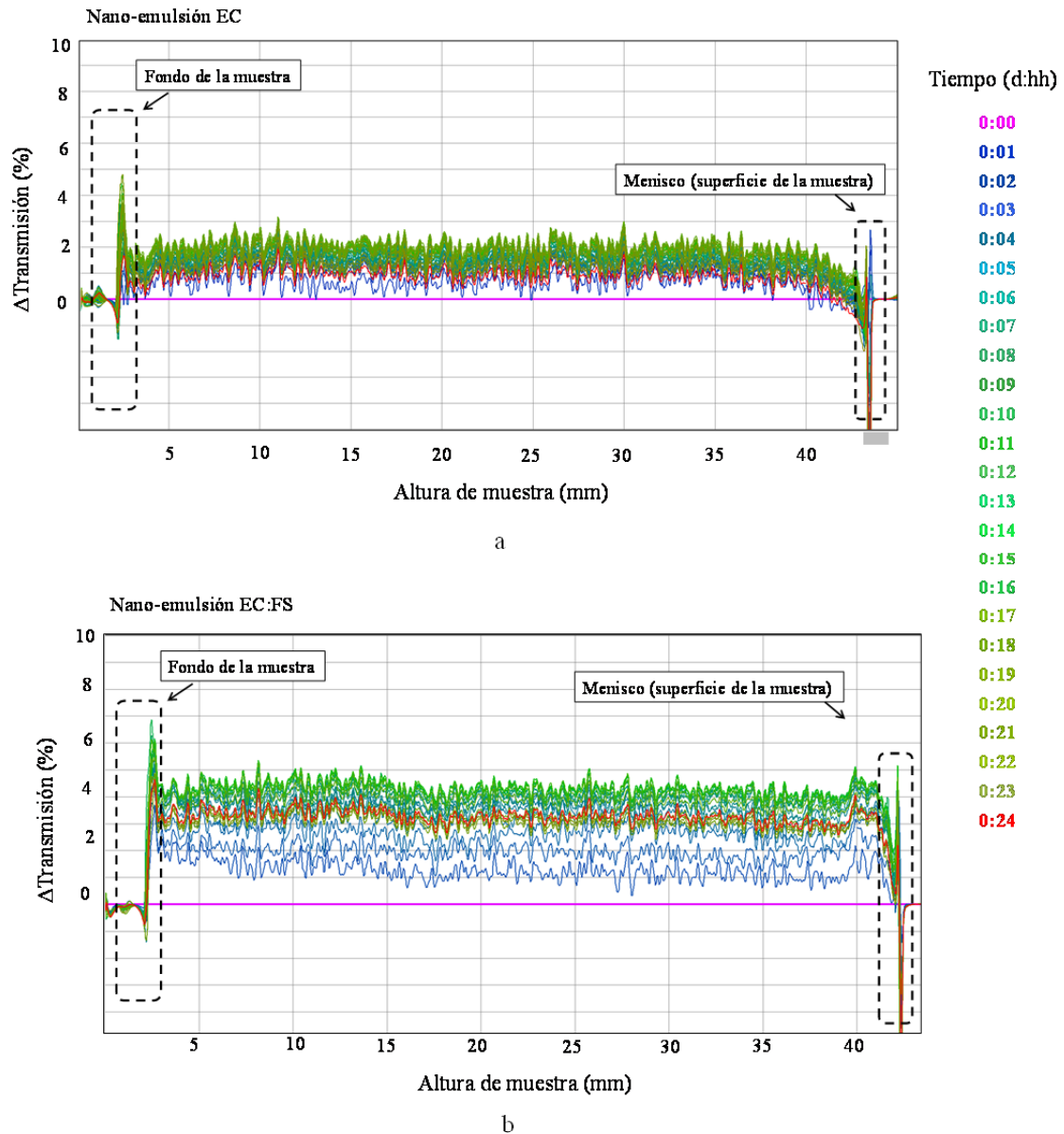


Figura 33. Incremento de la intensidad de transmisión en función de la altura de muestra y del tiempo ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t=24\text{h}$): a) Nano-emulsión “EC”; b) Nano-emulsión “EC:FS”.

Como se menciona anteriormente, el eje de ordenadas representa la variación de la intensidad de luz transmitida (ΔT (%)). En el eje de abscisas se representa la altura de la muestra, de manera que la zona izquierda corresponde al fondo de la muestra y la derecha al menisco. Los picos de intensidad que aparecen en el fondo y la superficie de la muestra son debidos, respectivamente, a la forma convexa del fondo de la celda de medida y al menisco. Cada perfil de transmisión se representa mediante una tonalidad diferente, tal y como se indica en la leyenda. Como se puede observar, ambas muestras presentan un comportamiento muy similar.

La línea horizontal rosa (ΔT (%) = 0) representada en el diagrama corresponde a la medida tomada como referencia. Los cambios ocurridos en ambos sistemas, que se manifiestan mediante la variación de los perfiles de transmisión a lo largo del tiempo, parecen afectar a todo el volumen de muestra. A medida que avanza el tiempo se aprecia un aumento gradual del incremento de la transmisión de luz en toda la altura de muestra en ambos sistemas. Este fenómeno sugiere que durante el tiempo de medida, parte del acetato de etilo (que es parcialmente soluble en agua) contenido en las gotas de la nano-emulsión difunde hacia la fase continua, de manera que las gotas experimentan cierta reducción de tamaño que permite una mayor transmisión de luz. Posteriormente, los espectros de incremento transmisión de luz en función del tiempo se muestran prácticamente solapados, lo cual podría atribuirse a que se alcanza un equilibrio en la concentración del acetato de etilo en la fase dispersa y continua. En la nano-emulsión del sistema “EC”, dicho equilibrio parece alcanzarse más rápidamente, puesto que los perfiles se muestran solapados transcurrido un intervalo de tiempo de 2 horas. En cambio, la nano-emulsión del sistema “EC:FS” presenta un aumento más progresivo de los perfiles de incremento de transmisión hasta que éstos se superponen, transcurridas aproximadamente unas 5 horas. Esta diferencia entre los sistemas “EC” y “EC:FS” sugiere que en el sistema “EC”, en el que no hay filtro solar, el acetato de etilo difunde con mayor facilidad, dando lugar a una cinética de difusión más rápida. En cambio, en el sistema “EC:FS”, la presencia de filtro solar ralentiza el proceso de difusión hacia la fase continua de la nano-emulsión, siguiendo una cinética más lenta. Cabe tener en cuenta que ambos sistemas presentan un tamaño de gota muy similar (Tabla IX), y por tanto, se espera que el volumen de gota sea prácticamente equivalente. En comparación con el sistema “EC”, para un mismo volumen de gota, la concentración de acetato de etilo es menor en el sistema “EC:FS”, lo cual implica que exista un menor gradiente de concentración (respecto a la fase continua), que, según la ley de Fick (Fick, 1855), induce a la disminución de la velocidad de difusión.

Los últimos perfiles de transmisión (a partir de las 21 horas de medida) de ambos sistemas muestran cierto descenso de transmisión de luz. En el diagrama, la línea de color rojo representa la medida a las 24 horas. Si las muestras presentaran solamente un aumento de porcentaje de luz transmitida y luego alcanzaran un equilibrio, el perfil de color rojo debería estar ubicado a un mayor porcentaje de transmisión. El descenso en la cantidad de luz transmitida sugiere que puede haber cierta agregación de gotas, que puede estar relacionada con posibles fenómenos de desestabilización como floculación,

maduración de Ostwald o coalescencia. No obstante, dicho descenso en la transmisión de luz de la muestra es prácticamente menospreciable, puesto que representa una diferencia respecto a los espectros solapados de solamente el 1%. Por consiguiente, mediante análisis óptico, se sugiere que en ambos sistemas el fenómeno que predomina es la difusión durante las primeras horas de cierta cantidad de solvente desde la fase dispersa hacia la fase continua, la cual conlleva una disminución del tamaño de gota de la nano-emulsión.

4.1.3.3.

4.1.3.4. Sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 2,3% FS + Desmodur N100])

Se estudió la influencia de la incorporación de un reticulante (Desmodur N100) en el componente oleoso de la nano-emulsión con la finalidad de conferir mayor consistencia y resistencia frente a solventes orgánicos a las nanopartículas preparadas a partir de la nano-emulsión. Cabe mencionar que la cinética de reacción del reticulante con el polímero es muy lenta a la temperatura de preparación de las nano-emulsiones (25°C) por lo que su efecto durante el proceso de preparación se considera despreciable. El producto comercial Desmodur N100 consiste en polihexametildiisocianato, cuyos grupos isocianato pueden reaccionar bajo condiciones experimentales adecuadas con los grupos hidroxilo de las cadenas de etilcelulosa (Figura 34). En un principio, no se espera que tenga lugar ninguna reacción entre el agente reticulante (Desmodur N100) y el filtro solar, puesto que el grupo amino presente en la molécula del filtro solar corresponde a una amina terciaria. Sin embargo, el poliisocianato Desmodur N100 (electrófilo) sí que reaccionaría con aminas secundarias o primarias (nucleófilas).

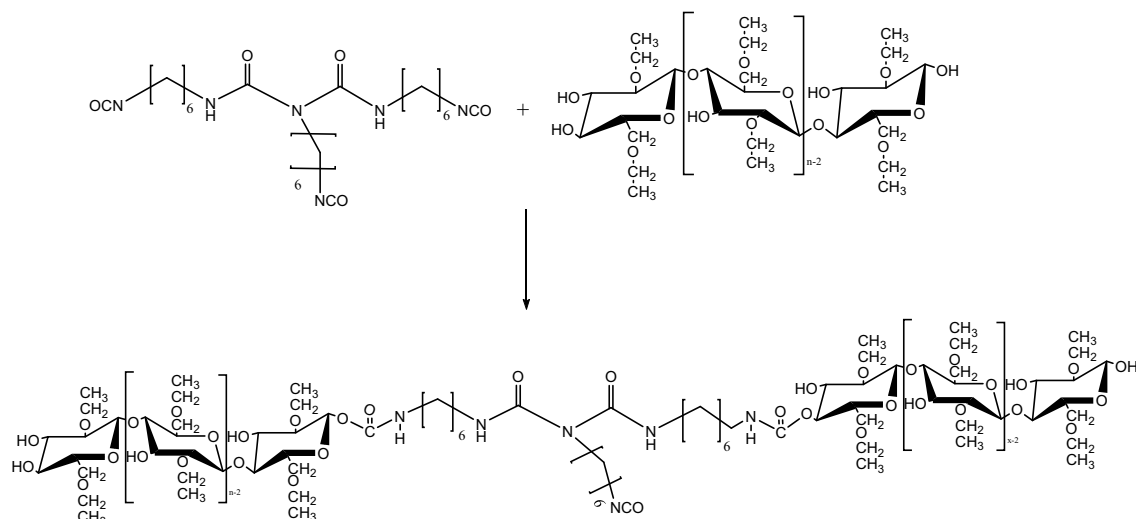


Figura 34. Esquema de reacción de reticulación entre la etilcelulosa y el Desmodur N100.

El agente reticulante se adicionó a la fase oleosa del sistema, previamente a la formación de la nano-emulsión. La incorporación de Desmodur N100 no provocó ningún cambio en el aspecto de la fase oleosa del sistema obteniéndose mezclas “fase oleosa/tensioactivo” homogéneas y transparentes. La proporción de Desmodur N100 adicionada en la fase oleosa se estudió teniendo en cuenta la relación molar OH(Etilcelulosa):NCO(Desmodur N100) y se desarrolla de forma detallada en el apartado 4.2.2. A partir de los resultados obtenidos en dicho estudio, se estableció una relación molar OH(Etilcelulosa):NCO(Desmodur N100) = 10:1, que corresponde a una concentración del 1% p/p de Desmodur N100 en la fase oleosa de la nano-emulsión. En el presente apartado se caracteriza la nano-emulsión del sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 2,3% FS + 1%NCO] (O/S = 70/30, 90% p/p agua), que para mayor simplicidad se identificará como “EC:FS:NCO”. Para evaluar la influencia del agente reticulante sobre la etilcelulosa evitando la interacción del filtro solar, se estudió a su vez la nano-emulsión con la misma composición pero en ausencia del filtro solar, es decir, del sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 1% NCO] (O/S = 70/30, 90% p/p agua), que para mayor simplicidad se identificará como “EC:NCO”.

Los tamaños de gota determinados mediante DLS y los valores de potencial zeta de los sistemas de nano-emulsión “EC:NCO” y “EC:FS:NCO” se muestran en la Tabla X.

Tabla X. Radio hidrodinámico medio (determinado mediante DLS a un ángulo de 90° a 25°C) y potencial zeta (determinado a 25°C) de las nano-emulsiones “EC:NCO” y “EC:FS:NCO” (Los valores medios se acompañan de las correspondientes desviaciones estándar).

Muestra	Rh (nm)	Potencial zeta (mV)
Nano-emulsión EC:NCO	86±1	-19±1
Nano-emulsión EC:FS:NCO	91±2	-18±2

Los tamaños de gota de los sistemas con agente reticulante (Tabla X) son ligeramente inferiores a los tamaños de gota de los sistemas de nano-emulsión sin agente reticulante (“EC” y “EC:FS”), los cuales se encuentran más próximos a los 100 nm de Rh (Tabla IX). Esta diferencia podría ser consecuencia de la interacción entre la etilcelulosa y el poliisocianato. Aunque la reacción de reticulación está favorecida por un aumento de temperatura, a temperatura ambiente también tiene lugar, si bien la cinética de reacción es mucho más lenta. Por tanto, el hecho de encontrar un menor tamaño de gota en los sistemas con agente reticulante podría relacionarse con una conformación espacial de la etilcelulosa en la que las cadenas se encuentran más replegadas debido a la formación de enlaces intercatenarios. En presencia del filtro solar el tamaño de gota es mayor que el del sistema “EC:NCO”, debido probablemente a que la presencia del filtro solar permite una mayor extensión de las cadenas del polímero.

Los valores de potencial zeta de los sistemas de nano-emulsión con agente reticulante presentan signo negativo y son similares a los valores de potencial zeta de los sistemas de nano-emulsión “EC” y “EC:FS”, que se encuentran alrededor de -21 mV (Tabla IX). Estos resultados sugieren que el agente reticulante Desmodur N100 no aporta especies iónicas a la fase oleosa de la nano-emulsión, y por tanto para una misma concentración de polímero y tensioactivo en el sistema, la densidad de carga de la gota no presenta variaciones destacables.

La estabilidad de las emulsiones “EC:NCO” y “EC:FS:NCO” a una temperatura de 25°C durante un periodo de tiempo de 24 horas se evaluó visualmente y mediante análisis óptico. Visualmente, las nano-emulsiones presentan un aspecto muy similar entre sí y con las nano-emulsiones “EC” y “EC:FS”, puesto que todas son de tonalidad blanca, translúcidas y presentan la capacidad de dispersar la luz incidente. Asimismo, transcurridas 24 horas, no se detectaron cambios en el aspecto de las muestras, manteniéndose éstas homogéneas. Por tanto, a nivel macroscópico mediante observación visual no se observaron signos de desestabilización, considerando que las

nano-emulsiones de los sistemas “EC:NCO” y “EC:FS:NCO” son estables a 25°C durante un periodo de al menos 24 horas.

En la evaluación de estabilidad de los sistemas “EC:NCO” y “EC:FS:NCO” mediante análisis óptico los datos obtenidos se examinaron siguiendo los mismos criterios aplicados para los sistemas “EC” y “EC:FS”. Por lo tanto, en la Figura 35a y 13b se presentan, respectivamente, los perfiles de transmisión de los sistemas de nano-emulsión “EC:NCO” y “EC:FS:NCO” referenciados al perfil de intensidad de transmisión de la primera medida.

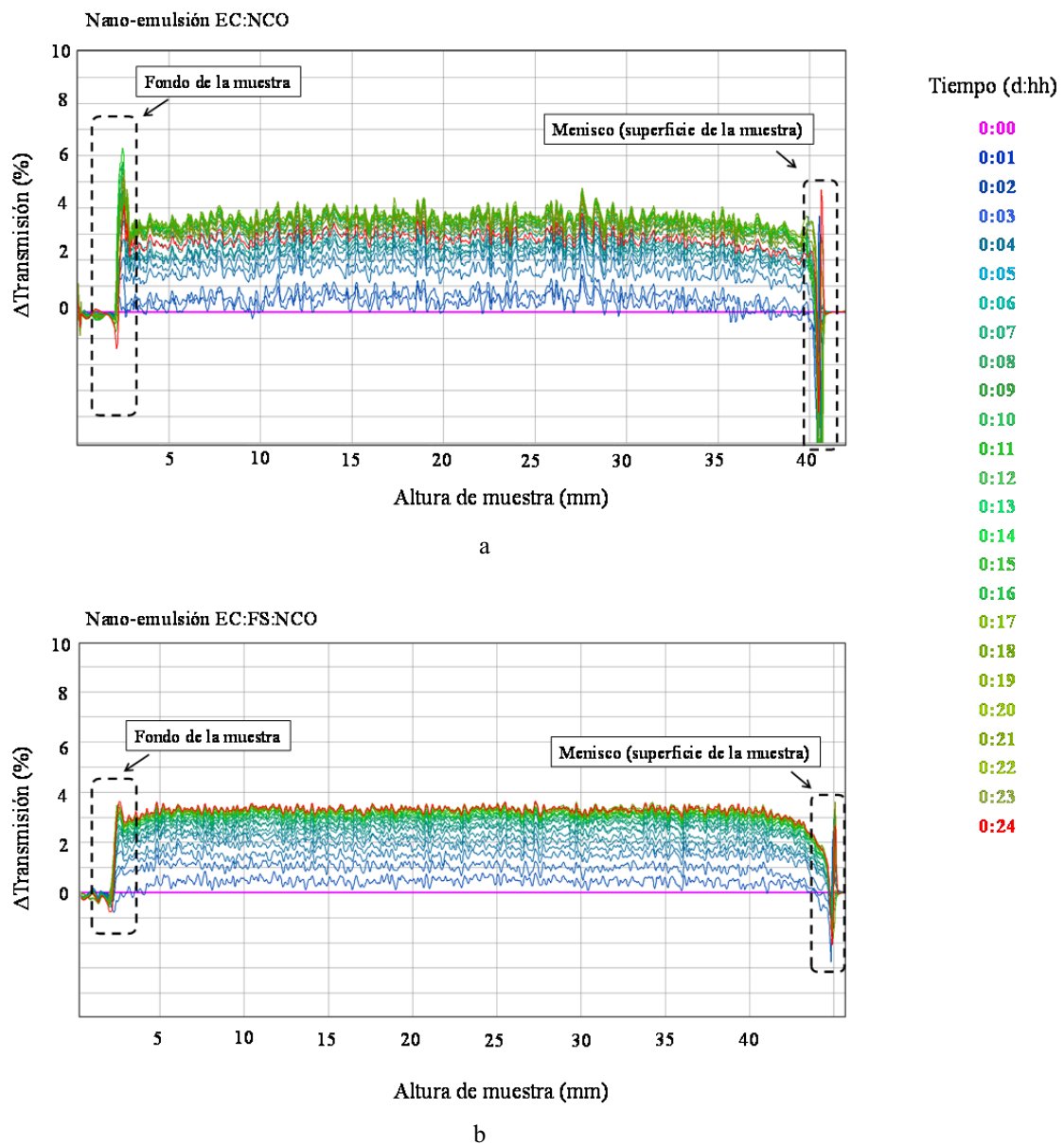


Figura 35. Incremento de la intensidad de transmisión en función de la altura de muestra y del tiempo ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t=24\text{h}$): a) Nano-emulsión “EC:NCO”; b) Nano-emulsión “EC:FS:NCO”.

Los perfiles de incremento de la transmisión de luz de las nano-emulsiones “EC:NCO” y “EC:FS:NCO” presentan un comportamiento muy similar, mostrando un aumento progresivo del porcentaje de incremento de luz transmitida con el tiempo a lo largo de toda la altura de muestra. Estos resultados se atribuyen a la difusión del acetato de etilo hacia la fase dispersa del sistema, hasta que una vez alcanzado el equilibrio, los perfiles se muestran solapados. Según la evolución con el tiempo mostrada en ambas muestras, parece que la cinética de difusión es bastante similar en ambos sistemas. En comparación con los sistemas de nano-emulsión “EC” y “EC:FS” (Figura 33), se aprecia que el aumento en el incremento de la transmisión de luz en las muestras se da de manera más progresiva, puesto que el número de perfiles de transmisión solapados es menor. Este resultado se atribuye a una menor velocidad de difusión del solvente, la cual parece darse durante al menos las primeras 8 horas en ambos casos, hasta alcanzar el equilibrio. Por lo tanto, los datos obtenidos sugieren que el Desmodur N100 juega un papel importante en el proceso de difusión del solvente. El Desmodur N100 es un polímero líquido, con una viscosidad de 10000 mPa·s a 23°C. Este valor de viscosidad es mucho mayor que el que se espera que presente la fase dispersa de las nano-emulsiones sin poliisocianato. Se sabe que la viscosidad de una solución de etilcelulosa en acetato de etilo (15% p/v) corresponde a 360 mPa·s a 25°C (Dow Cellulosics, 2005). Esta viscosidad (tomada como dato de referencia) es mayor que la viscosidad de la fase dispersa de las nano-emulsiones, ya que la concentración de EC en el componente oleoso de la nano-emulsiones es del 7%. Por lo tanto, se asume que la incorporación de Desmodur N100 en la fase oleosa de la nano-emulsión causará un incremento de la viscosidad en la fase dispersa de las nano-emulsiones. Se sabe que la velocidad de difusión es inversamente proporcional a la viscosidad, por tanto, un aumento de la viscosidad de la fase dispersa de la nano-emulsión daría lugar a un descenso de la velocidad de difusión (Arnold, 1930). Por consiguiente, se sugiere que una de las posibles causas de los cambios observados en los perfiles de transmisión (entre los sistemas con y sin agente reticulante) podrían estar relacionadas con una disminución en la velocidad de difusión debido a un aumento en la viscosidad de la fase dispersa. Asimismo, la adición del agente reticulante (soluto) reduce la concentración del acetato de etilo (solvente), dando lugar a una disminución del gradiente de concentración entre la fase dispersa (en el interior de las gotas) y la fase continua del sistema de nano-emulsión. Por tanto, según la ley de Fick (Fick, 1855), el descenso en la concentración

de acetato de etilo debido a la incorporación del agente reticulante también favorecería un disminución de la velocidad de difusión.

En resumen, se han estudiado diferentes sistemas de nano-emulsión Agua/Tensioactivo/[EC + Acetato de etilo] variando la composición de la fase oleosa mediante la incorporación de un filtro solar (etilhexil dimetil PABA) y un agente reticulante (Desmodur N100). Dichas nano-emulsiones se prepararon con la finalidad de ser utilizadas como plantilla en la preparación de nanopartículas poliméricas mediante el método de evaporación del solvente. Por consiguiente, la incorporación del filtro solar y el agente reticulante se llevó a cabo con el objetivo de conseguir nanopartículas funcionales de etilcelulosa con protección frente a la radiación UV resistentes a solventes orgánicos. En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de las nanopartículas obtenidas después del proceso de evaporación del solvente. De todas las composiciones estudiadas, se seleccionaron aquellas nano-emulsiones que se consideraron más adecuadas para su uso como plantilla.

4.2. Formación y caracterización de nanopartículas

4.2.1. Formación de nanopartículas a partir de las nano-emulsiones seleccionadas

La obtención de nanopartículas a partir de las nano-emulsiones se llevó a cabo mediante el procedimiento de evaporación de solvente a temperatura y presión ambiente. Las nano-emulsiones seleccionadas para la preparación de las nanopartículas fueron las del sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + EC + FS] y del sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 2,3% FS] con diferentes relaciones O/S y un contenido de agua del 90% p/p. Las propiedades de las dispersiones obtenidas después de la evaporación del acetato de etilo de las nano-emulsiones o bien las nanopartículas aisladas se caracterizaron mediante diversas técnicas.

Nanopartículas obtenidas a partir de nano-emulsiones del sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + EC + FS]

La obtención de nanopartículas a partir de nano-emulsiones del sistema Agua/Brij 96v/[Acetato de etilo + EC + FS] se llevó a cabo por evaporación de solvente a temperatura ambiente y presión atmosférica bajo agitación constante. Para la preparación de las nanopartículas se seleccionaron las nano-emulsiones del sistema con menor tamaño de gota y mayor estabilidad (O/S = 70/30 y O/S = 80/20, 90% p/p agua). Estudios previos realizados en el grupo pusieron de manifiesto que en las condiciones de evaporación de solvente empleadas, el tamaño de partícula, determinado mediante dispersión dinámica de la luz, alcanza un valor constante tras aproximadamente 7 horas, lo cual se atribuyó a la evaporación completa del acetato de etilo (Obiols, 2010). Para la caracterización de las nanopartículas poliméricas obtenidas, se procedió al aislamiento de las nanopartículas formadas después de la evaporación del solvente mediante repetidos ciclos de ultracentrifugación y lavado con agua MilliQ. Las nanopartículas obtenidas a partir de las dos nano-emulsiones seleccionadas se observaron mediante microscopía electrónica de transmisión previa tinción negativa con una solución de ácido fosfotúngstico. En la Figura 36 se presentan las imágenes de TEM para ambas composiciones.

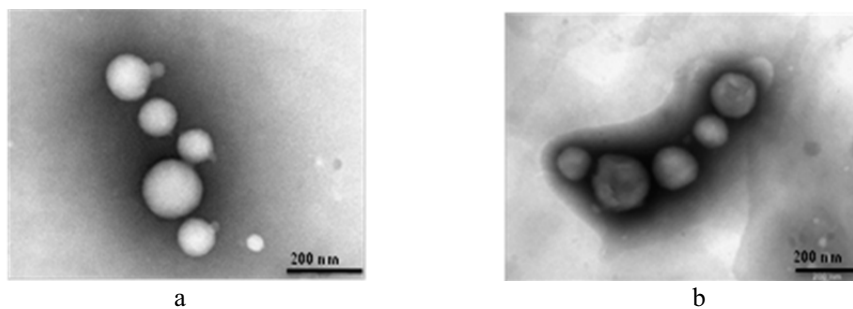


Figura 36. Micrografías de TEM de las nanopartículas obtenidas a partir de las nano-emulsiones del sistema Agua/Brij96v/[Acetato de etilo + 4% EC+ 1,3%FS]: a) O/S=70/30 y b) O/S=80/20. (Aisladas, lavadas y teñidas negativamente con solución de ácido fosfotúngstico).

Las imágenes de TEM muestran que ambas composiciones dan lugar a nanopartículas de forma esférica de similar apariencia y tamaño. No obstante, las nanopartículas con una relación O/S de 70/30 presentan una superficie lisa, mientras que las nanopartículas con una relación O/S de 80/20 muestran una ligera rugosidad en su superficie. A partir del análisis de las imágenes de TEM de cada una de las muestras, se obtuvieron las distribuciones de tamaño mostradas en la Figura 37.

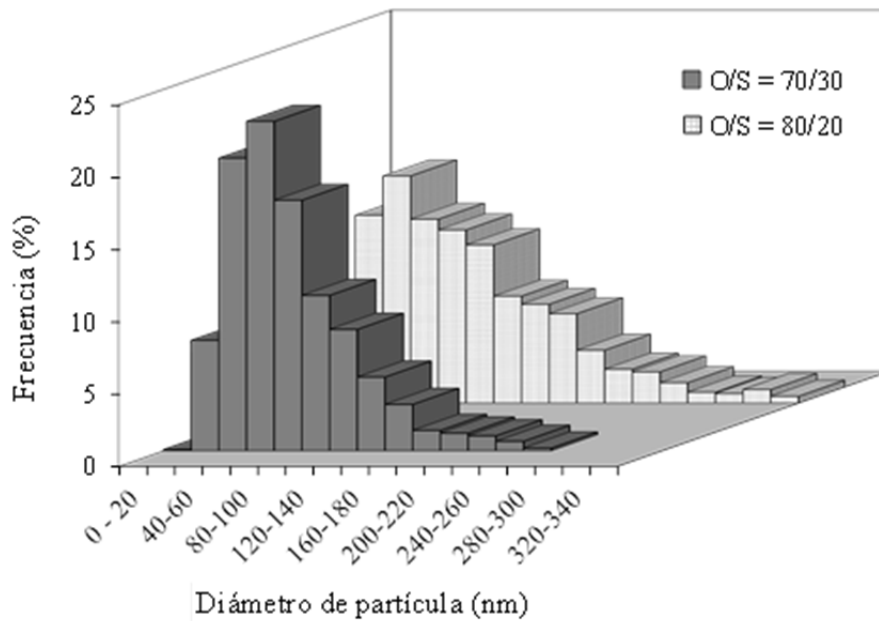


Figura 37. Distribución del tamaño de partícula del sistema Agua/Brij96v/[Acetato de etilo + 4% EC+ 1,3%FS] según la relación O/S y sus correspondientes imágenes de TEM.

Los datos obtenidos a partir del análisis de imagen evidenciaron una menor polidispersidad en las nanopartículas de la composición O/S=70/30 y también un menor tamaño medio. Sin embargo, la distribución de tamaño de ambas composiciones muestra una ancha población monomodal asimétrica con desviación positiva (hacia la derecha). La anchura de la distribución es indicativa de la polidispersidad de la muestra, por lo tanto, es de esperar un índice de polidispersidad (PDI) elevado. En la situación ideal, que consiste en una población monodispersa de partículas, el PDI sería igual a 1. Sin embargo, generalmente las poblaciones de partículas presentan índices de polidispersidad mayores, puesto que un PDI = 1 supondría que todas las partículas son exactamente del mismo tamaño. Por convenio, se definen como poblaciones monodispersas aquellas con un valor de PDI entre 1 y 1,05 (Tsaur, 1987). En los sistemas estudiados, el tamaño medio de la composición O/S = 70/30 es de 91 nm (PDI = 1,63) y el de la composición O/S = 80/20 de 123 nm (PDI=2). Estos datos revelan que las nanopartículas obtenidas a partir de la nano-emulsión con una relación O/S de 70/30 presentan un tamaño medio menor y una menor polidispersidad, por lo que se considera más idónea para su aplicación sobre tejido. Las diferencias de tamaño promedio de partícula y polidispersidad entre las dos relaciones O/S podría atribuirse a la mayor concentración de tensioactivo en el sistema, el cual podría favorecer la formación de gotas más pequeñas y contribuir a una mayor estabilidad. Asimismo, el tamaño medio de partícula de la composición O/S=70/30 determinado por análisis de imagen de TEM

(91 nm) es bastante menor que el tamaño medio de gota de la correspondiente nano-emulsión, determinado mediante DLS ($D_h \approx 400$ nm). Por consiguiente, la evaporación del acetato de etilo y el proceso de secado de las nanopartículas da lugar a una reducción destacable del tamaño. No obstante, cabe tener en cuenta que el tamaño de gota medido es el hidrodinámico, y el tamaño de partícula corresponde al de las partículas aisladas y secas. A pesar de la determinación de tamaño de gota y partícula mediante diferentes técnicas, se puede deducir que las nanopartículas presentan un tamaño promedio menor que el de las gotas, sugiriendo que no han tenido lugar fenómenos de coalescencia, los cuales podrían dar lugar a tamaños de partícula mayores al tamaño de gota.

La topografía de las nanopartículas obtenidas a partir de esta composición de nano-emulsión fue evaluada también mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 38).

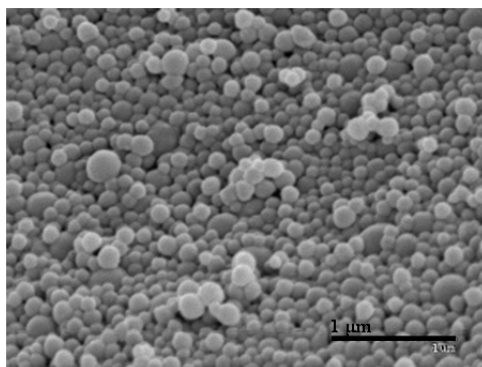


Figura 38. Imagen de SEM de las nanopartículas obtenidas a partir de la nano-emulsión del sistema Agua/Brij96v/[Acetato de etilo + 4% EC+ 1,3%FS] con una relación O/S=70/30 y un 90% p/p de agua.

La observación por SEM confirma la esfericidad de las partículas, mostrando asimismo una superficie lisa. Esta técnica permitió también confirmar la polidispersidad de la muestra y la desviación positiva de la distribución monomodal. Las partículas observadas por SEM presentan un diámetro aproximadamente 20 nm mayor que el encontrado a partir de TEM debido al recubrimiento superficial de Au/Pd que requiere la técnica.

Nanopartículas obtenidas a partir de nano-emulsiones del sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 2,3% FS] (O/S = 70/30, 90% p/p agua)

Para la obtención de nanopartículas del sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 2,3% FS] (abreviado como sistema “EC:FS”) se seleccionó la nano-emulsión con una relación O/S = 70/30 y un 90% p/p agua. Siguiendo el criterio aplicado para el estudio de nano-emulsiones, las nanopartículas obtenidas se compararon con las nanopartículas obtenidas a partir de nano-emulsiones sin filtro solar (sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC] (O/S = 70/30, 90% p/p agua), abreviado como sistema “EC”). La evaporación del solvente se llevó a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica bajo agitación constante.

Una vez finalizada la evaporación del solvente, las dispersiones de nanopartículas obtenidas presentan un aspecto translúcido, con tonalidades rojizas (efecto Tyndall), que concuerda con la formación de un sistema coloidal en el que las partículas suspendidas en el medio continuo son de pequeño tamaño. El tamaño de partícula se evaluó mediante medidas de DLS y análisis de imagen de las micrografías de TEM (correspondientes a las nanopartículas secas y aisladas). En la Tabla XI se presentan los valores de tamaño de partícula obtenidos mediante los distintos métodos mencionados.

Tabla XI. Diámetros hidrodinámicos medios (D_h (nm)) obtenidos por DLS y diámetros medios de partícula obtenidos por análisis de imagen de TEM con sus correspondientes desviaciones estándar de las NPs de los sistemas “EC” y “EC:FS”.

Muestra	D_h DLS (nm)	Diámetro TEM (nm)
Dispersión EC	170±4	53±19
Dispersión EC:FS	170±2	54±15

En lo que respecta al estudio por DLS, no se encontraron diferencias destacables entre los sistemas de dispersión de nanopartículas con o sin filtro solar. Estos datos sugieren que la mayor contribución en el tamaño de partícula procede de la etilcelulosa, y que el filtro solar no muestra una influencia destacable en las dimensiones de las nanopartículas. En comparación con el tamaño de partícula determinado por DLS, el tamaño obtenido a partir del análisis directo de imagen (TEM) es mucho menor. Mediante DLS se obtiene un tamaño medio de diámetro hidrodinámico de aproximadamente 170 nm para ambos sistemas de dispersión (“EC” y “EC:FS”), en

cambio a partir de las medidas realizadas sobre las micrografías de TEM se obtienen diámetros con un valor promedio entre 50 y 55 nm (aproximadamente 3 veces menor). Esta diferencia de tamaño se atribuye a las distintas condiciones en las que se encuentran las nanopartículas y a la diferencia entre el concepto de radio hidrodinámico y radio de esfera rígida. En las medidas de DLS, como se ha comentado anteriormente, las nanopartículas se encuentran en el seno de una dispersión acuosa. En estas condiciones, se espera cierto hinchamiento del polímero (Barrer, 1958), con las cadenas poliméricas más extendidas y espaciadas entre sí. Asimismo, a partir de la técnica de DLS se calcula el radio hidrodinámico, que engloba la capa de solvatación que se desplaza con la partícula en el seno de la dispersión. Sin embargo, a partir de las imágenes de TEM se realiza la medida del diámetro de la partícula en estado seco (sin capa de solvatación). Por consiguiente, se sugiere que la eliminación de la capa de solvatación y del agua adsorbida por las cadenas poliméricas en el medio acuoso son los efectos que contribuirían principalmente en la reducción del tamaño de partícula. En la Figura 39 se representa esquemáticamente las diferencias entre las nanopartículas que se encuentran en la dispersión acuosa (medidas DLS) y las que se encuentran aisladas, en estado seco (medidas TEM).

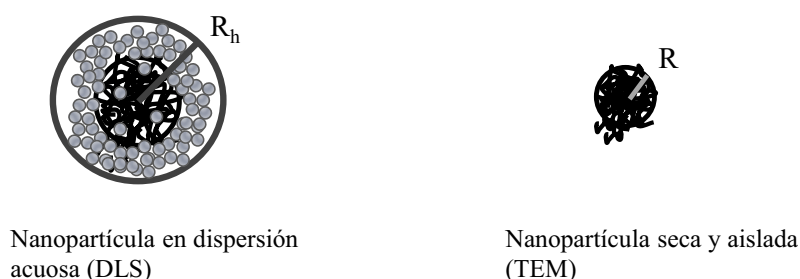


Figura 39. Esquema representativo de las nanopartículas poliméricas en dispersión acuosa (izquierda) y aisladas y secas (derecha).

La técnica de TEM también fue empleada para evaluar la morfología de las partículas y obtener una distribución de tamaño a partir del análisis directo de las micrografías. En la Figura 40 se muestra la morfología de las NPs EC y NPs EC:FS observada por TEM.

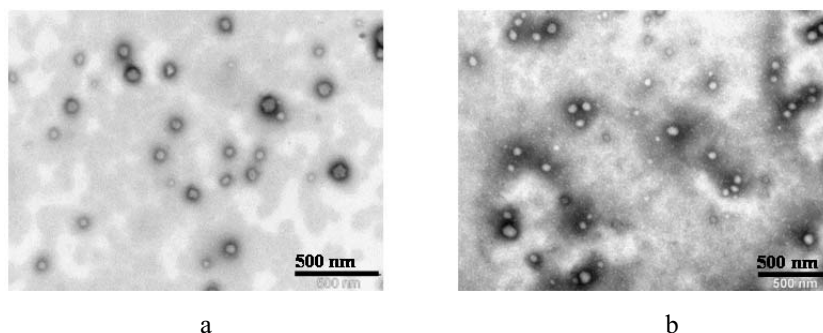


Figura 40. Micrografías de TEM de las nanopartículas aisladas, lavadas y teñidas negativamente con solución de ácido fosfotúngstico: a) sistema “EC”, b) sistema “EC:FS”.

Como se puede apreciar, las nanopartículas presentan morfología esférica y superficie lisa. No se encontraron diferencias destacables entre ambos sistemas. Por otro lado, tal y como muestran los datos de la Tabla XI, el diámetro medio de partícula es muy similar. No obstante, a partir del análisis de la distribución de población se encuentran ligeras diferencias entre ambos sistemas. En la Figura 41 se presentan las distribuciones de población de nanopartículas de los sistemas “EC” y “EC:FS”.

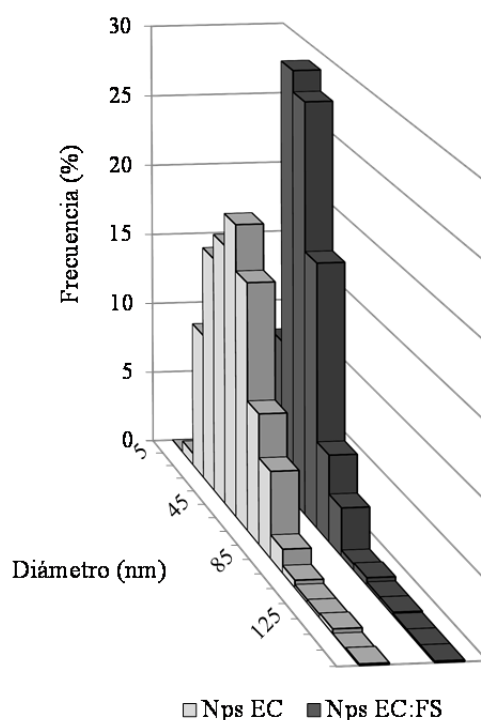


Figura 41. Distribución de tamaño de partícula obtenida a partir del análisis de imagen de TEM de los sistemas “EC” y “EC:FS”.

Tal y como se muestra en la Figura 41, las NPs EC y las NPs EC:FS presentan una distribución de población ancha, con desviación positiva (hacia la derecha). No obstante, la población de NPs EC:FS muestra una distribución ligeramente más

estrecha, indicando una menor polidispersidad. A partir de los cálculos del índice de polidispersidad para cada sistema, se obtiene un $PDI = 1,39$ para el sistema “EC” y un $PDI = 1,28$ para el sistema “EC:FS”, lo cual concuerda con la diferencia de anchura de población (Figura 41). Por consiguiente, a partir de los datos obtenidos y la observación por TEM se deduce que ambos sistemas presentan una morfología y tamaño de partícula muy similar y, mediante esta técnica, la diferencia entre ambos se aprecia únicamente en un descenso de la polidispersidad de la población de NPs EC:FS con respecto a la polidispersidad de la población de NPs EC.

A fin de completar la evaluación de la morfología y topografía de las nanopartículas, se realizaron observaciones por SEM (Figura 42).

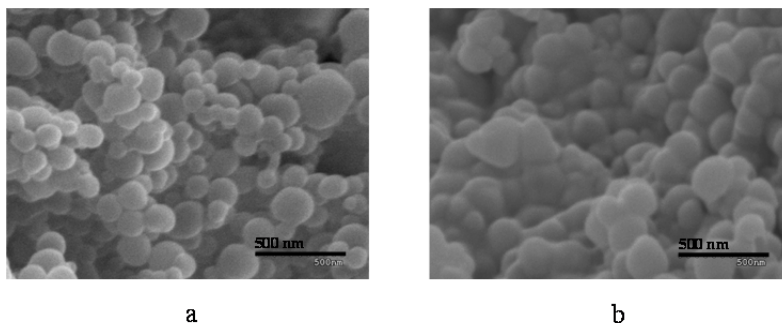


Figura 42. Imágenes de SEM de las nanopartículas aisladas y liofilizadas. a) sistema “EC”, b) sistema “EC:FS”.

Las imágenes obtenidas mostraron, como era de esperar, nanopartículas de morfología esférica y superficie lisa. Se observó un tamaño de partícula mayor que el determinado por TEM, atribuido al grosor del recubrimiento que conlleva la técnica, el cual supone un aumento en el diámetro de partícula de unos 20 nm. Las muestras observadas por SEM corresponden a nanopartículas liofilizadas, las cuales fueron previamente lavadas y aisladas del medio de dispersión mediante centrifugación. Por consiguiente, las imágenes de SEM ponen de manifiesto que los procesos de centrifugación y liofilización no afectan a la integridad de la nanopartícula. Sin embargo, se observa aglomeración de partículas en ambos casos, que fue atribuida al proceso de centrifugación.

Los valores de potencial zeta estimados, correspondientes a las dispersiones de nanopartículas se presentan en la Tabla XII.

Tabla XII. Potencial zeta de las dispersiones de NPs de los sistemas “EC” y “EC:FS” (el error es la desviación estándar).

Muestra	Potencial zeta (mV)
Dispersión EC	-29±1
Dispersión EC:FS	-27±1

Puesto que las nano-emulsiones utilizadas como plantilla para la obtención de nanopartículas presentaron valores de potencial zeta negativo (Tabla IX) era de esperar que el potencial zeta de las respectivas dispersiones también mostrara signo negativo. Asimismo, se sugiere que el aumento (en valor absoluto) del potencial zeta de la dispersión respecto a su correspondiente nano-emulsión es debido a un incremento en la densidad de carga del sistema coloidal causado por la evaporación del solvente. Por consiguiente, la contribución a la estabilización del sistema por repulsión de cargas parece mayor en la dispersión de nanopartículas que en la nano-emulsión. La escasa diferencia entre los valores de potencial zeta del sistema de interés (con filtro solar) respecto al sistema de referencia (sin filtro solar), sugiere que el filtro solar no influye en la densidad de carga de las nanopartículas, tal y como se observó en los respectivos sistemas de nano-emulsión.

La estabilidad de las dispersiones de NPs a una temperatura de 25°C durante un periodo de tiempo de 24 horas se evaluó visualmente y mediante análisis óptico. Las dispersiones de nanopartículas mantienen prácticamente el mismo aspecto que sus correspondientes nano-emulsiones empleadas como plantilla. Mediante valoración visual es difícil distinguir las nano-emulsiones de las dispersiones de NPs obtenidas una vez evaporado el solvente. Asimismo, se comprobó mediante observación directa de las muestras que a nivel macroscópico no se detectan cambios en su aspecto, y por consiguiente éstas se consideran estables en un periodo mínimo de 24 horas, a una temperatura de 25°C. El análisis óptico de las muestras se llevó a cabo del mismo modo que para las nano-emulsiones estudiadas en el apartado anterior (3.2.11). Por tanto, los espectros de transmisión de luz fueron referenciados a la primera medida. Los perfiles de incremento de transmisión de luz de las dispersiones de NPs “EC” y “EC:FS” se muestran en la Figura 43. Conjuntamente, también se presenta una ampliación de la zona correspondiente a la superficie de la muestra, donde se forma el menisco.

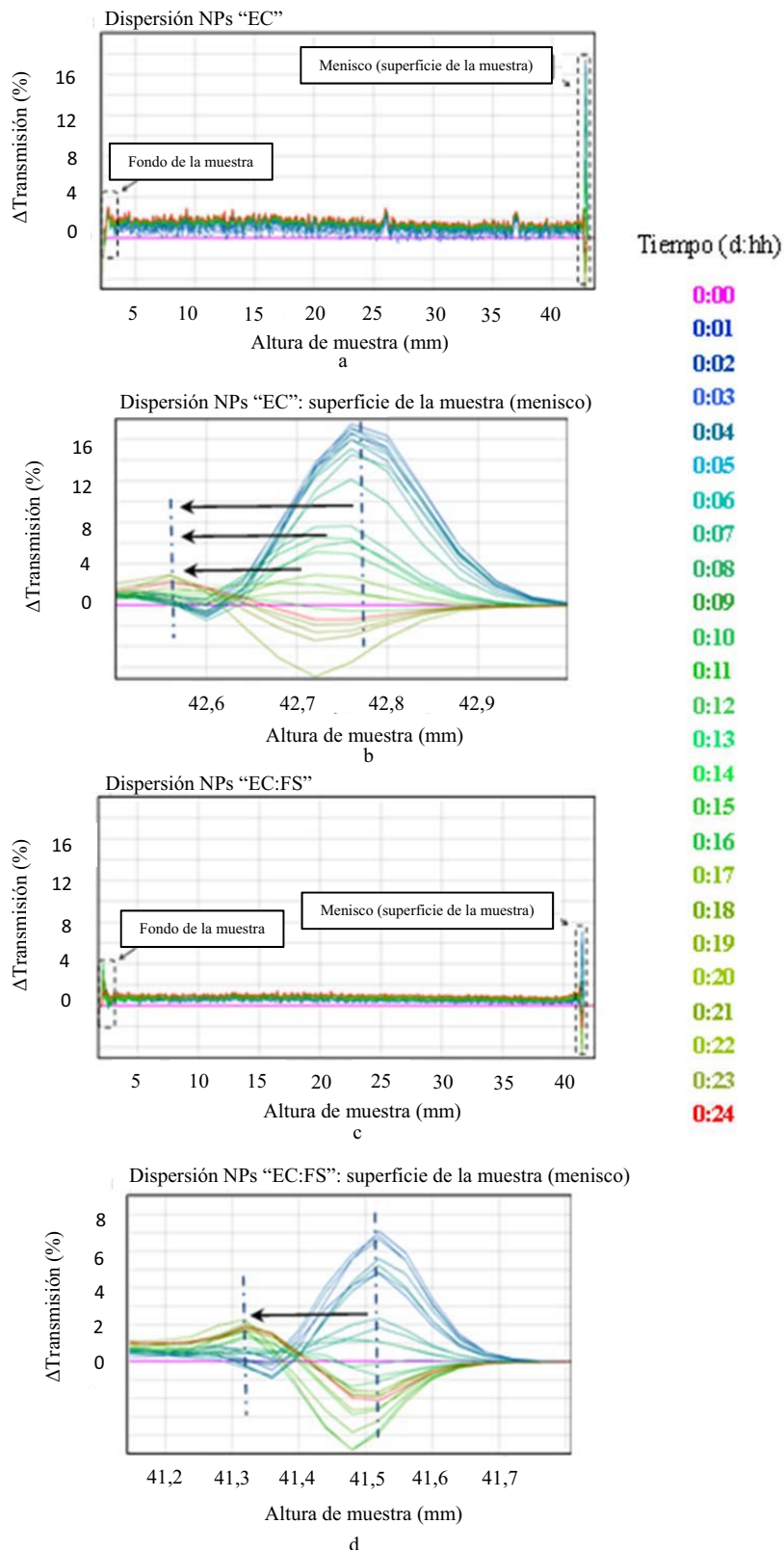


Figura 43. Incremento de la intensidad de transmisión en función de la altura de muestra y el tiempo ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t=24\text{h}$): a) dispersión de NPs "EC"; b) ampliación de la zona superior (menisco) de la dispersión de NPs "EC", c) dispersión de NPs "EC:FS", d) ampliación de la zona superior (menisco) de la dispersión de NPs "EC:FS".

Como se puede observar, los perfiles de transmisión de los sistemas de dispersión de nanopartículas “EC” y “EC:FS” son muy similares (Figura 43a y 43c, respectivamente). En ambos, apenas se aprecian variaciones en la intensidad de transmisión de luz en función del tiempo, por lo que los perfiles de transmisión para cada una de las muestras se mantienen muy próximos entre ellos. No obstante, en la superficie de la muestra (menisco) se observa cierta fluctuación en ambos sistemas (Figura 43b y 43d, respectivamente), con cierto desplazamiento hacia la izquierda en las curvas de medida en esta región de la muestra, lo cual sugiere que se debe a la formación de burbujas en la superficie (Formulation, 2009). Por lo que respecta al resto de la altura de muestra, ambos sistemas presentan el mismo comportamiento, manteniéndose el incremento de transmisión prácticamente constante en función del tiempo. En un periodo de 24 horas, las diversas medidas no superan el 2% de diferencia en la proporción de luz transmitida. Por lo tanto, se considera que los perfiles de transmisión de luz no experimentan cambios destacables. Estos datos sugieren que las dispersiones de nanopartículas evaluadas no presentan signos de desestabilización en un periodo de al menos 24 horas. La dispersión EC:FS, en comparación con la dispersión EC muestra un mayor solapamiento de los perfiles de transmisión de luz. No obstante, las diferencias entre ambos sistemas no se consideran relevantes.

Nanopartículas obtenidas a partir de nano-emulsiones del sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 2,3% FS + 1% NCO] (O/S = 70/30, 90% p/p agua)

Las nanopartículas obtenidas a partir de nano-emulsiones del sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 2,3% FS + 1% NCO] (O/S = 70/30, 90% p/p agua), abreviado como sistema “EC:FS:NCO”, se obtuvieron mediante evaporación del solvente de la nano-emulsión a temperatura ambiente y presión atmosférica, bajo agitación constante. Con la finalidad de estudiar la posible interacción del agente reticulante (Desmodur N100) con del filtro solar, se evaluaron en paralelo (a modo de referencia) las nanopartículas obtenidas a partir de nano-emulsiones del sistema Agua/Solutol HS15/[Acetato de etilo + 7% EC + 1% NCO] (O/S = 70/30, 90% p/p agua (abreviado como sistema “EC:NCO”).

Las dispersiones de nanopartículas de ambos sistemas presentan un aspecto muy similar al de las respectivas nano-emulsiones. La translucidez y las tonalidades rojizas observadas, sugieren que las partículas dispersadas son de pequeño tamaño. En la Tabla

XIII se muestran los valores de tamaño de partícula, evaluado mediante medidas de DLS y análisis de imagen de las micrografías de TEM (correspondientes a las nanopartículas secas y aisladas).

Tabla XIII. Diámetros hidrodinámicos medios (D_h (nm)) obtenidos por DLS y diámetros medios de partícula obtenidos por análisis de imagen de TEM con sus correspondientes desviaciones estándar de las NPs de los sistemas “EC:NCO” y “EC:FS:NCO”.

Muestra	D_h DLS (nm)	Diámetro TEM (nm)
Dispersión EC:NCO	144±4	57±12
Dispersión EC:FS:NCO	156±2	48±13

Como se puede observar, el diámetro hidrodinámico de las dispersiones se encuentra entre 140 y 160 nm. Las diferencias de tamaño entre las nanopartículas de ambas dispersiones ya se observaron anteriormente en el tamaño de gota entre las correspondientes nano-emulsiones. Por consiguiente, se piensa que tanto en las nanogotas como en las nanopartículas en dispersión, la presencia de filtro solar permite una mayor extensión de las cadenas poliméricas.

A partir del análisis de imagen de TEM, se obtuvo un diámetro promedio de las NPs “EC:FS:NCO” de 48 nm, con una desviación estándar (SD) de 13 nm y un índice de polidispersidad (PDI) de 1,22. En cambio, el sistema de nanopartículas con agente reticulante pero sin filtro solar (NPs EC:NCO) presenta un valor de diámetro promedio superior, siendo éste de 57 nm, con una desviación estándar (SD) de 12 nm y un índice de polidispersidad (PDI) de 1,14. Ambos sistemas muestran una desviación estándar y un valor de índice de polidispersidad similar. Sin embargo, no era de esperar un valor de diámetro promedio de las NPs “EC:NCO” superior al de las NPs “EC:FS:NCO”, puesto que el D_h de las partículas en el medio de dispersión, determinado mediante DLS, es mayor en el sistema “EC:FS:NCO” que en el sistema “EC:NCO”. Por lo tanto, los datos obtenidos sugieren que durante el proceso de secado de las nanopartículas, las cadenas de EC del sistema con filtro solar y agente reticulante han experimentado un mayor encogimiento. Asimismo, el tamaño de partícula determinado por DLS y por TEM presenta valores muy diferentes, siendo mucho mayores los tamaños de diámetro hidrodinámico determinados por DLS (alrededor de 150 nm para ambos sistemas) que los determinados por TEM. Tal y como se argumenta en el subapartado anterior, las diferencias de tamaño se atribuyen principalmente a las distintas condiciones en las que

se encuentran las nanopartículas y a la diferencia entre el concepto de radio hidrodinámico (que incluye la capa de solvatación) y radio de la esfera rígida.

La morfología de las nanopartículas fue evaluada mediante TEM. En la Figura 44 se muestran micrografías representativas de las NPs correspondientes a los sistemas “EC:NCO” y “EC:FS:NCO”.

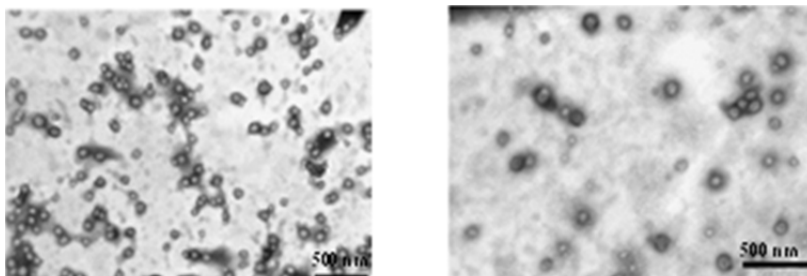


Figura 44. Micrografías de TEM de las nanopartículas aisladas, lavadas y teñidas negativamente con solución de ácido fosfotúngstico: a) sistema “EC:NCO” y b) sistema “EC:FS:NCO”.

Tal y como muestran las micrografías de TEM, las NPs “EC:NCO” y “EC:FS:NCO” presentan morfología esférica y superficie lisa. Mediante la observación por microscopía, no se apreciaron diferencias destacables entre los dos sistemas. No obstante, el análisis directo de imagen, a partir del cual se determinó la distribución de tamaño de partícula (Figura 45), permite obtener una mayor información sobre el tipo de población de ambos sistemas.

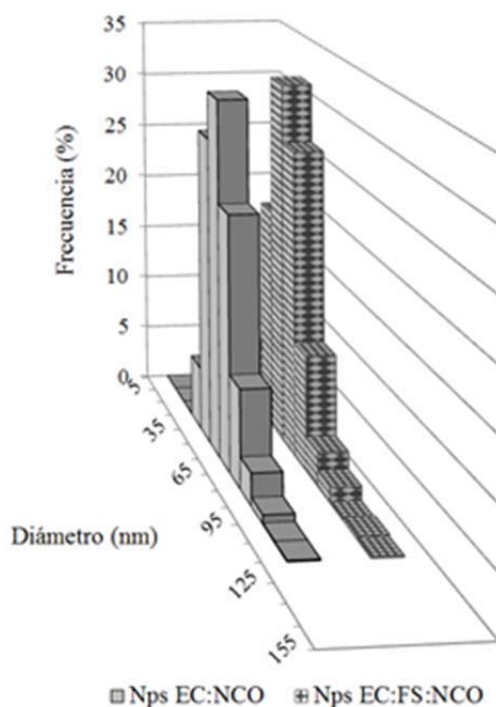


Figura 45. Distribución de tamaño de partícula obtenida a partir del análisis de imagen de TEM de los sistemas “EC:NCO” y “EC:FS:NCO”.

De acuerdo con los datos de la Tabla XIII, las NPs “EC:FS:NCO” presentan un tamaño promedio inferior al de las NPs EC:NCO. Sin embargo, la distribución de tamaño de ambos sistemas es bastante similar. Ambos presentan una población ancha monomodal prácticamente centrada, aunque se observa una ligera desviación positiva (hacia la derecha). La anchura de las poblaciones indica que las muestras son polidispersas, presentando índices de polidispersidad (PDI) de 1,22 para el sistema “EC:FS:NCO” y de 1,14 para el sistema “EC:NCO”. Por consiguiente, las NPs del sistema “EC:FS:NCO” presentan un tamaño promedio de partícula menor, pero mayor polidispersidad que las NPs del sistema “EC:NCO”.

La morfología y topografía de las nanopartículas observadas por SEM (Figura 46) no mostró diferencias respecto a la observación por TEM.

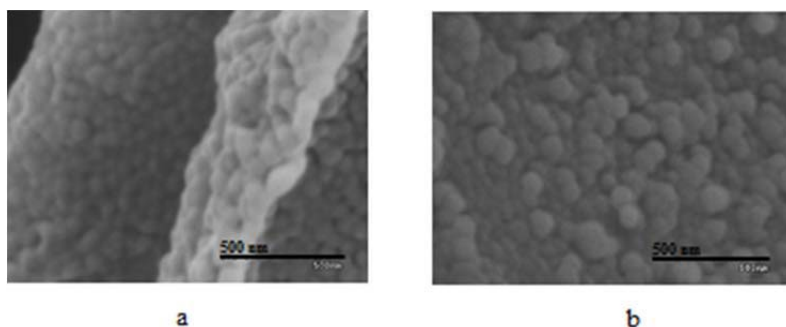


Figura 46. Imágenes de SEM de las nanopartículas aisladas y liofilizadas. a) sistema “EC”, b) Sistema “EC:FS”.

Las NPs de los sistemas “EC:NCO” y “EC:FS:NCO” presentan morfología esférica y superficie lisa, como era de esperar a partir de la observación por TEM. Aunque mantienen su identidad individual se muestran aglomeradas. Este fenómeno, como se comentó anteriormente en referencia a los sistemas “EC” y “EC:FS”, se atribuye al proceso de centrifugación que se lleva a cabo para separar las nanopartículas del medio de dispersión.

Los valores de potencial zeta correspondientes a las dispersiones de nanopartículas “EC:NCO” y “EC:FS:NCO” se muestran en la Tabla XIV.

Tabla XIV. Potencial zeta de las dispersiones de NPs de los sistemas “EC:NCO” y “EC:FS:NCO” a 25°C.

Muestra	Potencial zeta (mV)
Dispersión EC:NCO	-26±2
Dispersión EC:FS:NCO	-25±1

Como era de esperar, ambos valores son de signo negativo. Asimismo, el potencial zeta de ambos sistemas es más elevado (en valor absoluto) que el de sus correspondientes nano-emulsiones, sugiriendo, como en las dispersiones de nanopartículas estudiadas anteriormente, que la evaporación del acetato de etilo da lugar a una mayor densidad de carga. No se aprecia diferencia en el valor de potencial zeta entre el sistema “EC:NCO” y “EC:FS:NCO”. Este resultado apoya las suposiciones planteadas anteriormente en el estudio de nano-emulsiones y dispersiones de nanopartículas de los sistemas “EC” y “EC:FS”, las cuales sugieren que el filtro solar no interviene en la densidad de carga.

La estabilidad de las dispersiones de NPs a una temperatura de 25°C durante un periodo de tiempo de 24 horas se evaluó visualmente y mediante análisis óptico. A partir de la observación visual de las dispersiones de nanopartículas después de la evaporación del solvente y una vez transcurridas 24 horas, no se detectaron cambios en el aspecto de las muestras, considerando que a nivel macroscópico las dispersiones de NPs de los sistemas “EC:NCO” y “EC:FS:NCO” se mantienen estables. A fin de evaluar la estabilidad mediante análisis óptico (Figura 47) se siguió el mismo procedimiento de tratamiento de datos que para las dispersiones de nanopartículas descritas anteriormente.

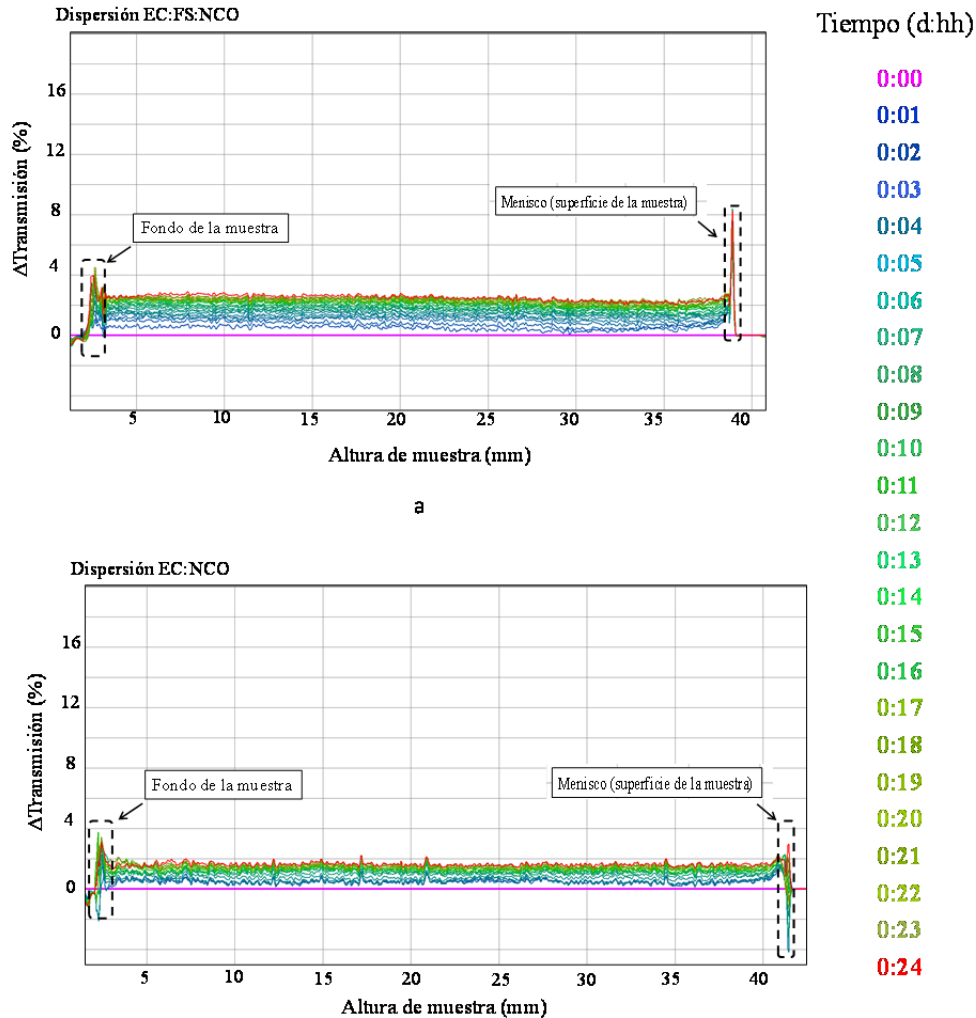


Figura 47. Incremento de la intensidad^b de transmisión en función de la altura de muestra y el tiempo ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t=24\text{h}$) de las dispersiones de nanopartículas: a) sistema “EC:NCO” y b) sistema “EC:FS:NCO”.

Como se puede observar en los perfiles de incremento de transmisión de luz, no se encuentran diferencias destacables entre los sistemas de dispersión de nanopartículas “EC:NCO” y “EC:FS:NCO”. En ambos casos, el incremento de la intensidad de transmisión de luz mantiene valores prácticamente constantes a lo largo de toda la altura de muestra. La diferencia entre la proporción de luz transmitida a tiempo cero y después de 24 horas se encuentra alrededor del 2%, por lo que se considera que no hay cambios destacables en la muestra durante al menos un periodo de 24 horas. Asimismo, la forma de las curvas correspondientes a las zonas inferior y superior de la muestra (fondo y menisco) se mantienen estables, lo cual señala que no hay procesos de sedimentación o cremado al menos durante el período de tiempo estudiado. Asimismo, mediante observación visual no se aprecian diferencias en el aspecto de las muestras en un periodo de tiempo de 24 horas. Éstas mantienen el mismo color y grado de translucidez

en toda la altura de la muestra, y no se observa la formación de capas de sedimentación ni cremado, por tanto las muestras se mantienen homogéneas. Por consiguiente, se sugiere que los sistemas en los que se incorpora el agente reticulante en la fase oleosa de la nano-emulsión dan lugar a dispersiones de nanopartículas que se mantienen estables a 25°C, durante un periodo mínimo de 24 horas.

4.2.2. Estudio de la reticulación de las nanopartículas

4.2.2.1. Establecimiento de las condiciones de reacción para la reticulación de la EC con Desmodur N100 mediante la utilización de films

Con la finalidad de establecer las condiciones de reacción apropiadas para la reticulación de las nanopartículas de EC con Desmodur N100 se llevó a cabo un estudio sobre la formación de films de EC reticulados en función de la concentración de Desmodur N100 y la temperatura. La composición de los films se indica mediante la relación molar entre los grupos OH de la etilcelulosa y los grupos NCO de Desmodur N100. Se ensayaron cuatro relaciones OH/NCO: 1/1, 10/1, 50/1 y 100/1, empleando temperaturas de 65°C, 50°C o temperatura ambiente. Para ello, la etilcelulosa y el Desmodur N100 se disolvieron en acetato de etilo, y las mezclas obtenidas se mantuvieron en agitación a diferentes temperaturas durante 24 horas. Finalmente, las mezclas se depositaron sobre placas de Petri y la formación de los films tuvo lugar mediante la evaporación del solvente a temperatura ambiente. Las características de los films, presentados en la Figura 48, se evaluaron inicialmente por valoración visual de su transparencia, color y rigidez.

Relación molar OH(EC):NCO(Desmodur N100) / Temperatura (°C)

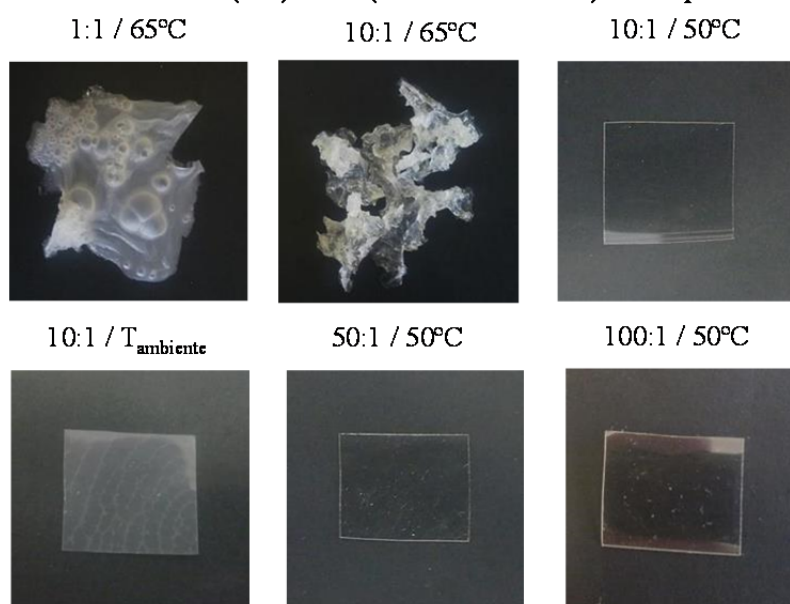


Figura 48. Aspecto de los films EC: Desmodur N100 según la proporción de ambos compuestos y la temperatura de reacción.

Como se puede apreciar en las imágenes de la Figura 48, el aspecto de los films varía en función de las condiciones de preparación y de la proporción entre la etilcelulosa y el agente reticulante. Inicialmente, cuando se mezclan los componentes (EC, Desmodur N100 y acetato de etilo), los cambios observados respecto a la preparación de films que contienen sólo EC se aprecian principalmente en la viscosidad de la mezcla, la cual aumenta a medida que incrementa la concentración de Desmodur N100. Sin embargo, la modificación del color y la transparencia no se producen hasta que no se aplica temperatura al sistema. Los films de EC (sin Desmodur N100), preparados a temperatura ambiente son transparentes, incoloros, y presentan cierta rigidez. Su aspecto es muy similar al presentado por el film OH:NCO=100:1 (T=50°C). El aspecto de los films parece indicar que a mayor temperatura y contenido de agente reticulante, mayor rigidez adquiere el producto obtenido. Las diferencias más destacables se encuentran en los productos obtenidos después de aplicar una temperatura de 65°C, los cuales presentan una elevada rigidez y menor grado de transparencia. Sin embargo, los demás films requieren una evaluación más amplia a fin de determinar las diferencias entre ellos y valorar si se ha producido la reticulación de las cadenas de EC mediante la reacción de los grupos OH con los grupos NCO del poliisocianato. Por consiguiente, se realizó un estudio cualitativo del grado de reticulación mediante la inmersión de los films obtenidos en etanol, solvente en el cual la EC es completamente soluble, y se

evaluó su comportamiento a temperatura ambiente en función del tiempo. En la Tabla XV se detallan las propiedades de los films según las condiciones de preparación y su comportamiento en etanol.

Tabla XV. Características de los films EC: Desmodur N100 según la temperatura de reacción y la proporción de ambos compuestos.

Temperatura de reacción (°C)	Relación molar OH :NCO	Aspecto visual	Comportamiento en etanol (t = 24h)
65	1:1	Aglomerado blanco muy duro	No se modifica
65	10:1	Aglomerado blanco muy duro	Ligero hinchamiento
50	10:1	Film transparente incoloro	Súper-hinchamiento
50	50:1	Film transparente incoloro	Disolución total
50	100:1	Film transparente incoloro	Disolución total
T _{ambiente}	10:1	Film translúcido nacarado	Disolución parcial

Como se describe en la Tabla XV, la aplicación de una temperatura de 65°C no da lugar a la formación de films, sino que se obtienen unos aglomerados muy duros y rígidos, tanto para la relación molar OH:NCO=1:1 como para la relación molar 10:1. En general, a mayor reticulación menor la capacidad de hinchamiento debido a la rigidez de las cadena poliméricas como consecuencia de la introducción de enlaces intercatenarios. El comportamiento de ambos compuestos en etanol indica un grado elevado de reticulación, ya que el material no es capaz de hincharse al introducirlo en etanol. En el caso de la relación molar 1:1 se podría decir que la reticulación producida evita la penetración de las moléculas de etanol en la estructura, sugiriendo la formación de una red tridimensional de cadenas poliméricas reticuladas de elevada rigidez. En cambio, para la relación molar 10:1 (T=65°C), el ligero hinchamiento en etanol sugiere una menor proporción de cadenas reticuladas, que permiten algo más de flexibilidad y

elasticidad que la obtenida para la relación molar 1:1. Estas condiciones no se consideraron las adecuadas para ser aplicadas a las nanopartículas, puesto que se pretende reticular las nanopartículas para conseguir una mayor cohesión entre las cadenas poliméricas y resistencia a los solventes orgánicos pero a su vez una flexibilidad y movilidad suficiente para facilitar la interacción nanopartícula/tejido. Por otro lado, a una temperatura de 50°C, los films correspondientes a las relaciones molares OH:NCO 50:1 y 100:1 presentan total solubilidad en etanol. Este hecho indica que no se ha formado una red tridimensional entrelazada, sugiriendo un insuficiente grado de reticulación para el objetivo planteado. La comparación de estos films y el film preparado a 50°C con una relación molar OH:NCO=10:1, sugiere una posible falta de reticulación a relaciones molares OH:NCO de 50:1 y 100:1, que se atribuye a una insuficiente proporción de Desmodur N100 en los films con estas relaciones molares. El comportamiento del film con la relación molar OH:NCO=10:1 reticulado a 50°C en etanol indica que se ha producido la reticulación de cadenas poliméricas de tal forma que en presencia de etanol, las cadenas de etilcelulosa se extienden pero no llegan a separarse y disolverse gracias a la formación de enlaces covalentes intercatenarios por reacción con el isocianato. Asimismo, se sugiere que la reticulación de las cadenas poliméricas de EC en las condiciones descritas (OH:NCO=10:1, T=50°C) es estable, puesto que después de un periodo de tiempo de un mes, el film sumergido en etanol presenta el mismo aspecto que inicialmente. El estudio de la formación de un film con la misma composición (OH:NCO=10:1) pero a temperatura ambiente, puso de manifiesto la necesidad de aplicar temperatura a fin de favorecer la reacción de reticulación y obtener redes reticuladas de manera homogénea. El film (OH:NCO=10:1) preparado a temperatura ambiente presenta un aspecto translúcido y nacarado, a diferencia de los demás films, que son transparentes e incoloros y a simple vista no se pueden diferenciar. Después de una hora de inmersión en etanol se observa una parte del film súper hinchado, formando una película muy fina, y partes fragmentadas. A lo largo del tiempo, los pequeños segmentos de film se van disolviendo, y en la parte de film menos fragmentada se forman nuevas fracturas. Estas observaciones sugieren que a temperatura ambiente se produce una ligera reticulación que muestra ser insuficiente para mantener la integridad del film. Asimismo, el modo de fragmentación indica que las uniones entre cadenas no se dan de manera homogénea. Estos resultados permiten deducir que la temperatura ambiente no es suficiente para obtener una reticulación satisfactoria.

En base a los resultados obtenidos en el estudio de formación de films de EC reticulados con Desmodur N100 se seleccionó la relación molar OH:NCO=10:1 y la temperatura de reacción de 50°C para llevar a cabo la reacción de reticulación en las dispersiones de nanopartículas obtenidas después de la evaporación del solvente.

4.2.2.2. Reticulación de nanopartículas: estudio de estabilidad e hinchamiento en presencia de etanol

Las nanopartículas de EC se reticularon en el seno de la dispersión acuosa de nanopartículas formada después de la evaporación del solvente, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.2.4, en el que se aplicaron las condiciones determinadas mediante el estudio con films EC/Desmodur N100 (relación molar OH:NCO=10:1, T=50°C, t=24h). Como se puede observar en la Figura 49, el aspecto visual macroscópico de la dispersión de nanopartículas después de la reacción de reticulación no muestra ninguna diferencia respecto al de la dispersión original antes de llevar a cabo la reacción. Esto indica que a nivel macroscópico las condiciones de reacción no provocan desestabilización del sistema.

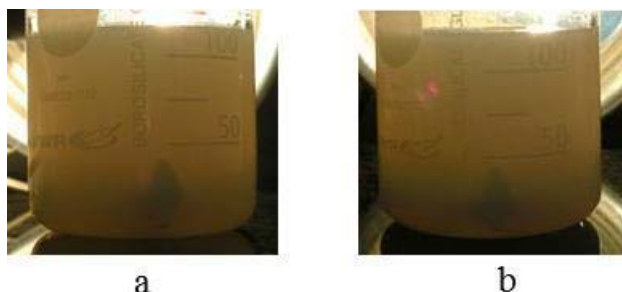


Figura 49. Aspecto visual de una dispersión de nanopartículas correspondiente al sistema EC:FS:NCO: a) antes de la reacción de reticulación, b) después de la reacción de reticulación.

A fin de determinar de forma cualitativa el grado de reticulación se evaluó la capacidad de hinchamiento de las nanopartículas en soluciones de etanol. Para ello se determinó mediante DLS la variación del radio hidrodinámico en función del tiempo. La dispersión de nanopartículas se mezcló con diferentes proporciones de etanol para estudiar el hinchamiento en función de la concentración de etanol. Asimismo, se estudió la estabilidad midiendo el tamaño de partícula de las mezclas [dispersión de nanopartículas/etanol] durante un periodo de tiempo de 2 semanas. En la Figura 50 se muestra la gráfica que representa el radio hidrodinámico de las nanopartículas

reticuladas en función del porcentaje de etanol en la mezcla, a diferentes tiempos de medida. A modo de referencia, se preparó una dispersión de nanopartículas de etilcelulosa sin filtro solar y sin agente reticulante (sistema “EC”). No obstante, las muestras correspondientes a las mezclas de dispersión de nanopartículas “EC” con etanol no generaron medidas válidas de DLS (no presentaron funciones de correlación), indicando que las nanopartículas de EC no reticuladas se disuelven rápidamente en presencia de etanol.

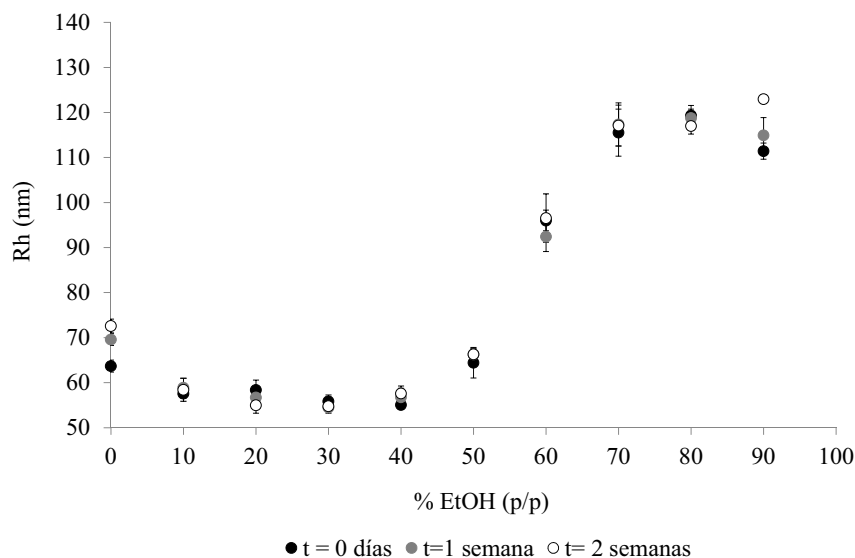


Figura 50. Radio hidrodinámico de las nanopartículas reticuladas EC/Desmodur N100 (OH:NCO = 10:1) según el porcentaje de etanol en la mezcla [dispersión de nanopartículas/etanol] en función del tiempo.

Como se puede observar en la gráfica de la Figura 50, en un intervalo de concentración de etanol entre el 10% y el 40%, el tamaño de las nanopartículas se mantiene constante, siendo éste ligeramente menor al de la dispersión de nanopartículas original, cuando no se encuentra mezclada con etanol (primer punto de la gráfica). La disminución del tamaño de gota de las nanopartículas cuando pasan de un medio acuoso (0% etanol) a mezclas [dispersión de nanopartículas/etanol] con concentración de etanol inferior al 40%, podría atribuirse a un efecto de desolvatación del polímero, favorecido por la interacción entre las moléculas de agua y las moléculas de etanol. Entre el 10% y el 40% de etanol en la mezcla el tamaño de partícula se mantiene constante, indicando que dichas condiciones no son suficientes para causar una expansión de las cadenas poliméricas reticuladas. A partir del 50% de etanol, se produce un notable aumento del tamaño de nanopartícula, llegándose a duplicar el valor del radio hidrodinámico cuando se alcanza el 70% de etanol en la mezcla. Este hecho supone que el volumen de

partícula es ocho veces más grande respecto al original (aproximación considerando las partículas como entidades esféricas). Según la literatura, el hinchamiento del polímero en mezclas agua/etanol es un proceso complejo en el que intervienen diferentes factores, principalmente las fuerzas atractivas entre las moléculas de los líquidos (agua y etanol), la interacción polímero-agua y polímero-etanol y la reestructuración de las moléculas de agua debido a la interacción con las moléculas de etanol (Frank, 1957; Soper, 1993; Chuang, 2000). En la Figura 51 se muestra un esquema representativo del hinchamiento experimentado por las nanopartículas dispersadas en un medio continuo agua/etanol, con una concentración de etanol igual o superior al 70% (p/p).

Nanopartículas EC/Desmodur N100 (OH:NCO = 10:1)

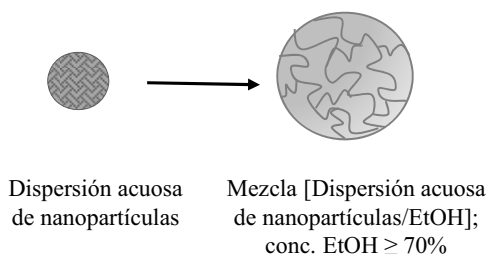


Figura 51. Esquema representativo del hinchamiento que experimenta una nanopartícula reticulada EC/Desmodur N100 (OH:NCO = 10:1) cuando se encuentra en una mezcla [dispersión de nanopartículas/etanol] con una concentración de etanol igual o mayor al 70% (p/p).

Del 70% al 90% p/p de etanol en la mezcla el radio hidrodinámico se mantiene constante, sugiriendo que con un 70% de etanol las nanopartículas alcanzan su capacidad máxima de hinchamiento. Esto produce una máxima extensión de las cadenas, ya que a partir de esta concentración, aunque se aumente la proporción de etanol, las nanopartículas no incrementan su tamaño. El solapamiento de las medidas realizadas al cabo de una y dos semanas con las obtenidas a tiempo cero podría ser indicativo de la estabilidad del sistema. Las medidas a tiempo cero se realizaron después de una hora de preparación de las mezclas [dispersión de nanopartículas/etanol], sugiriendo que el tiempo necesario para que las nanopartículas alcancen un equilibrio conformacional es igual o menor a 1 hora, momento a partir del cual el tamaño adquirido se mantiene constante.

La técnica de TEM también se empleó para el estudio del hinchamiento de nanopartículas con etanol. Para ello se utilizaron las nanopartículas EC:NCO en una

mezcla [dispersión de nanopartículas/etanol] con una concentración del 60% de etanol (p/p) (Figura 52).

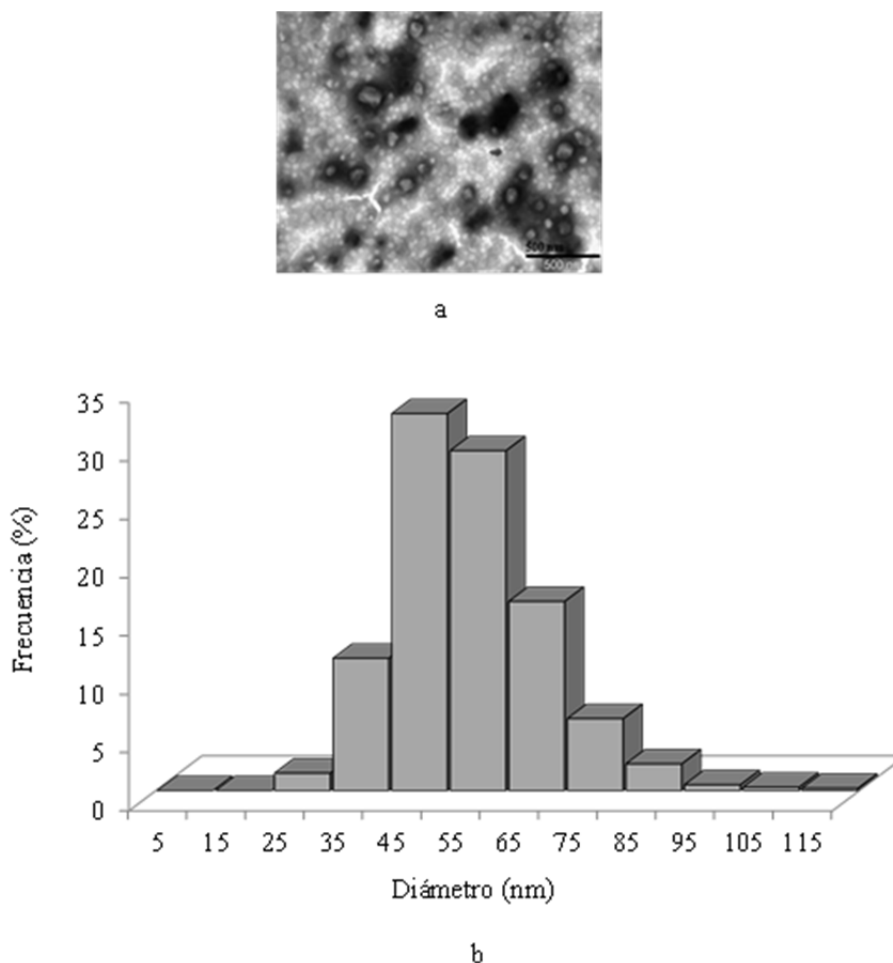


Figura 52. a) Imagen de TEM de nanopartículas EC:NCO obtenidas a partir de una mezcla [dispersión de nanopartículas/etanol] con una concentración del 60% de etanol (p/p), b) distribución de tamaño de partícula.

No se observó ninguna diferencia destacable ni en el tamaño ni en la forma de las nanopartículas en comparación con la misma muestra sin etanol. Asimismo, la distribución de tamaños realizada a partir del análisis de imagen mostró una población equiparable a la misma muestra sin etanol, siendo el tamaño medio de partícula 53 ± 13 nm (PDI = 1,18). Sin embargo, según los datos de dispersión dinámica de luz, un 60% de etanol provoca un hinchamiento en las partículas destacable, ya que el radio hidrodinámico aumenta hasta casi el doble de su valor original. Por lo tanto, el hecho de observar partículas del mismo tamaño que el obtenido para la dispersión sin etanol indicaría que la evaporación del etanol de la muestra aparentemente devuelve las nanopartículas a su estado original, sugiriendo que la extensión de las cadenas de etilcelulosa provocada por la presencia de etanol en el medio continuo es reversible.

4.2.2.3. Influencia de la reacción de reticulación en el tamaño y morfología de las nanopartículas

El aspecto y tamaño de las nanopartículas antes y después de la reacción de reticulación se evaluó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Este estudio se aplicó sobre la dispersión de nanopartículas de los sistemas “EC:NCO” y “EC:FS:NCO”. Para ello, además de observar las nanopartículas por TEM (Figura 53), se realizó una distribución de tamaños a partir del análisis de las imágenes obtenidas (Figura 54).

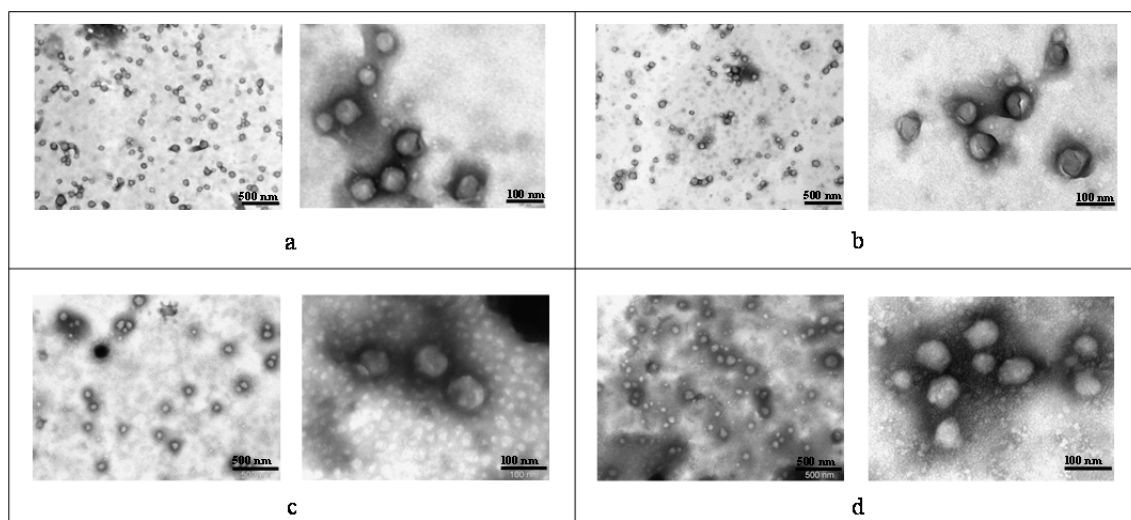


Figura 53. Imágenes de TEM (tinción negativa) de las nanopartículas obtenidas a partir de sistemas con agente reticulante: a) EC:NCO antes de la reacción de reticulación, b) EC:NCO después de la reacción de reticulación, c) EC:FS:NCO antes de la reacción de reticulación, d) EC:FS:NCO después de la reacción de reticulación.

Mediante la observación por TEM no se apreciaron diferencias destacables en el tamaño y forma de las nanopartículas. Este resultado sugiere que el filtro solar, en la concentración utilizada, no afecta al tamaño y la forma de las nanopartículas, y que la reticulación de las cadenas de EC no implica cambios en la morfología de la partícula.

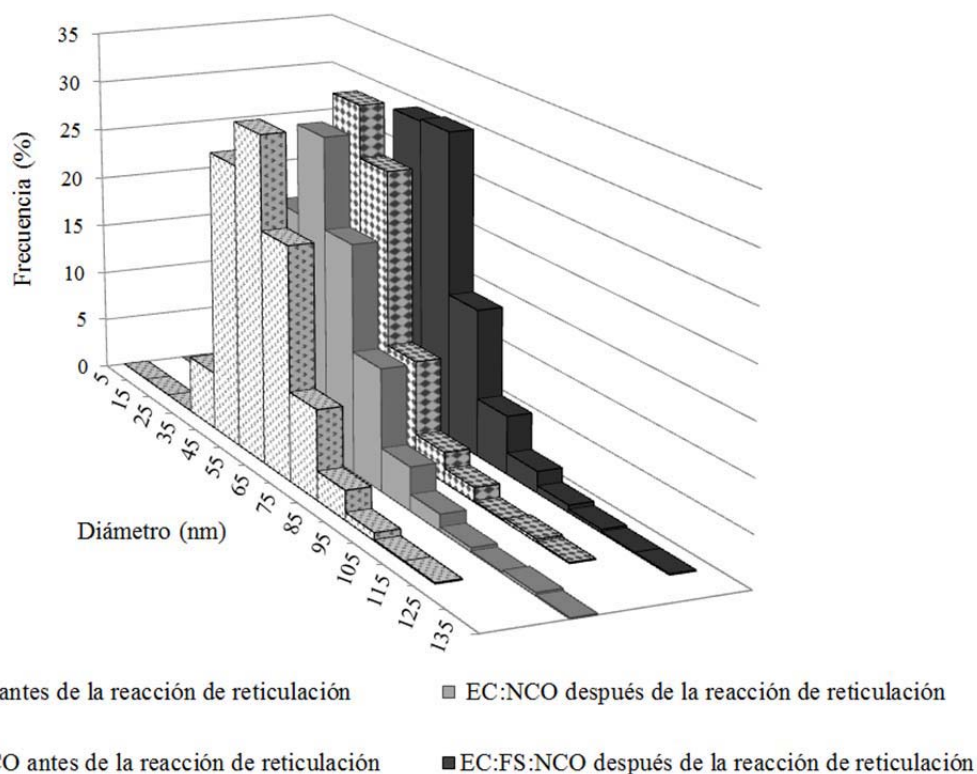


Figura 54. Distribución de tamaño de nanopartículas medidos por análisis de imágenes de TEM de los sistemas EC:NCO y EC:FS:NCO antes y después de la reacción de reticulación.

Tal como muestra la gráfica, las poblaciones de nanopartículas presentan una distribución monomodal, con tamaños de partícula muy similares, como cabe esperar a partir de la observación de las imágenes de TEM. La Tabla XVI indica los valores promedio de tamaño de partícula, la desviación estándar (como error asociado) y el índice de polidispersidad (PDI) para cada sistema, antes y después de la reacción de reticulación.

Tabla XVI. Valores promedio del diámetro de partícula y PDI de los sistemas EC:NCO y EC:FS:NCO antes y después de la reacción de reticulación. Los valores medios se acompañan de la desviación estándar.

Muestra	Tamaño medio (nm)	PDI
EC:NCO antes de la reacción de reticulación	57 ± 12	1,14
EC:NCO después de la reacción de reticulación	58 ± 14	1,19
EC:FS:NCO antes de la reacción de reticulación	48 ± 13	1,22
EC:FS:NCO después de la reacción de reticulación	52 ± 13	1,20

Los valores de tamaño promedio de partícula obtenidos a partir de los análisis de imagen (Tabla XVI) sugieren que la reacción de reticulación no influye en el tamaño de partícula. Estos datos parecen señalar que durante el proceso de secado de las nanopartículas (aisladas del medio acuoso de dispersión) las cadenas poliméricas se empaquetan de tal manera que quedan bastante próximas entre sí, independientemente de la reacción de entrecruzamiento. Por lo tanto, en estado seco no se podrían distinguir las nanopartículas reticuladas y no reticuladas. Por consiguiente, la diferenciación no se basa en el tamaño de la partícula en seco, sino en la solubilidad en solventes orgánicos.

4.2.3. Determinación del contenido de filtro solar en las nanopartículas

Debido a la mayor estabilidad y a la posibilidad de obtener nano-emulsiones con mayor concentración de polímero en la fase oleosa, los sistemas que emplean Solutol HS15 como tensioactivo se consideraron como los más apropiados para la preparación de nanopartículas poliméricas. Por consiguiente, se estimó de interés determinar la cantidad de filtro solar en las nanopartículas obtenidas a partir de dichos sistemas (“EC:FS” y “EC:FS:NCO”) mediante HPLC.

En la Figura 55 se presenta la recta de calibrado (recta patrón) empleada para el cálculo de la concentración de filtro solar en las muestras, así como su correspondiente ecuación.

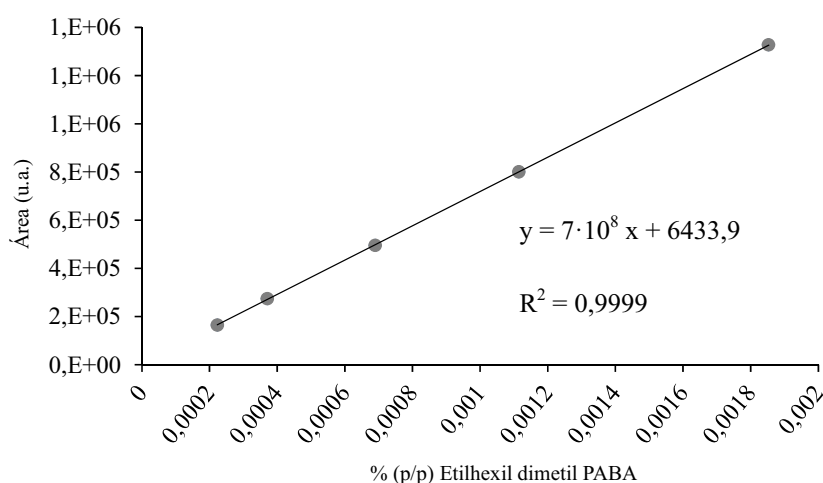


Figura 55. Recta de calibrado HPLC de Etilhexil dimetil PABA.

Como se puede observar, para el intervalo de concentraciones utilizado en la confección de la recta patrón, el filtro solar ofrece una respuesta lineal, con un buen coeficiente de correlación ($R = 0,9999$). Los valores empleados para la elaboración de la recta patrón se presentan en la Tabla XVII.

Tabla XVII. Valores de concentración, área integrada y tiempo de retención de las soluciones de Etilhexil dimetil PABA en etanol empleadas para la elaboración de la recta de calibrado. Los valores medios se acompañan de la desviación estándar.

Concentración (% peso)	Área (u.a.)	Tiempo de retención (min)
$2,0 \cdot 10^{-4}$	164316 ± 4836	5,5
$3,7 \cdot 10^{-4}$	274231 ± 4491	5,5
$6,9 \cdot 10^{-4}$	495498 ± 3878	5,5
$11,2 \cdot 10^{-4}$	800740 ± 10957	5,5
$18,5 \cdot 10^{-4}$	1327627 ± 12324	5,5

Tal como se indica en la Tabla XVIII, el tiempo de retención que presenta el filtro solar disuelto en etanol corresponde a 5,5 segundos. El error asociado a cada área (correspondiente a la desviación estándar) se detalla en la Tabla XVIII, puesto que debido a las diferencias en el orden de magnitud, dichos errores no se pueden apreciar en la representación de la recta patrón (Figura 55). Asimismo, aunque se obtiene un buen coeficiente de correlación, la recta no pasa por el origen. Este resultado indica que la correlación entre puntos presenta un error asociado, que es del mismo orden de magnitud que el error asociado a la integración de áreas de cada punto.

La determinación del contenido en filtro solar de las nanopartículas poliméricas se realizó de manera indirecta para los sistemas EC:FS y EC:FS:NCO, según la metodología descrita en el apartado 3.2.13. Para ello, se partió de las dispersiones de nanopartículas obtenidas una vez evaporado el solvente o bien después de la reacción de reticulación. Mediante el análisis por HPLC, a partir de la concentración de filtro solar en la fase continua, se determinó la proporción de filtro solar retenido en las nanopartículas (método indirecto). El sistema EC:FS:NCO se analizó antes y después de la reacción de reticulación, con el objetivo de determinar si durante el desarrollo de la reacción ($t=24h$, $T=50^{\circ}C$) se produce difusión del filtro solar hacia la fase continua, dando lugar a una disminución del contenido de filtro solar en las matriz polimérica de

las nanopartículas. En la Tabla XVIII se muestra la concentración de filtro solar en la fase continua de las dispersiones determinada por HPLC, así como la proporción de filtro solar (% peso) en la fase continua (el agua) y en la fase dispersa (las nanopartículas poliméricas) referida a la cantidad total de filtro solar del sistema.

Tabla XVIII. Valores de tiempo de retención, concentración de filtro solar en la fase continua, y distribución del filtro solar en la fase dispersa y continua de las dispersiones de nanopartículas de los sistemas EC:FS y EC:FS:NCO determinados por HPLC. Los valores medios se acompañan de la desviación estándar.

dispersión de nanopartículas	Tiempo de retención (min)	Concentración de FS (% peso) en la fase continua (acuosa)	Proporción de FS (% peso)	
			Fase continua (acuosa)	Fase dispersa (nanopartículas)
EC:FS	5,7	$2,02 \cdot 10^{-4} \pm 0,32 \cdot 10^{-4}$	$0,10 \pm 0,03$	$99,9 \pm 0,03$
EC:FS:NCO antes de la reacción de reticulación	5,4	$4,16 \cdot 10^{-4} \pm 0,63 \cdot 10^{-4}$	$0,21 \pm 0,06$	$99,8 \pm 0,06$
EC:FS:NCO después de la reacción de reticulación	5,4	$2,11 \cdot 10^{-4} \pm 0,10 \cdot 10^{-4}$	$0,12 \pm 0,01$	$99,9 \pm 0,01$

Como se puede observar en la Tabla XVIII, la difusión del filtro solar hacia la fase continua de la dispersión de nanopartículas es mínima. Del total de filtro solar adicionado en los sistemas de nano-emulsión, más del 99% queda incorporado en la fase dispersa. Los datos obtenidos mediante el análisis indirecto por HPLC indican que una vez evaporado el acetato de etilo, el filtro solar queda retenido en la matriz polimérica de las nanopartículas. Estos resultados son comparables a otros rendimientos de encapsulación de compuestos orgánicos en partículas poliméricas encontrados en la literatura, determinados por HPLC mediante métodos indirectos (Mainardes, 2005; Tachaprutinun, 2009). Se puede considerar que la encapsulación del filtro solar en las nanopartículas da resultados satisfactorios, ya que queda retenido prácticamente en su totalidad. Asimismo, comparativamente, los datos obtenidos de rendimiento de encapsulación son más elevados que los obtenidos en otros estudios en los que también se emplea el método de evaporación del solvente (Kumari, 2010). En anteriores investigaciones se han realizado estudios comparativos de la eficiencia de encapsulación obtenida mediante métodos directos e indirectos por HPLC (Mainardes, 2005; Ong

Shwu Yng, 2005). Dichos estudios obtuvieron resultados muy similares de eficiencia de encapsulación mediante ambos métodos de medida (directos e indirectos). El elevado porcentaje de contenido de FS en las nanopartículas se atribuye principalmente a la baja solubilidad en agua que presenta el filtro solar (solubilidad = 0,0003 g/L, T = 20°C). Asimismo, se sugiere que la presencia de polímero también contribuiría en la retención del FS en la fase dispersa, tanto en las gotas de la nano-emulsión (donde el FS presenta total solubilidad en la concentración empleada) como en el sistema de dispersión de nanopartículas, una vez evaporado el acetato de etilo. El sistema EC:FS:NCO no muestra diferencias significativas en el contenido de filtro solar antes y después de la reacción de reticulación. Este hecho indica que incluso durante un tiempo más prolongado de contacto entre la fase dispersa y continua de la dispersión de nanopartículas (24 horas) y una temperatura más elevada (50°C), la difusión del filtro solar no se encuentra favorecida. En cuanto al tiempo de retención que presentan las muestras analizadas (Tabla XVIII), se puede considerar que no hay variaciones entre las diferentes muestras, las cuales presentan un tiempo de retención entre 5 y 6 minutos. La similitud del tiempo de retención de las muestras analizadas con el tiempo de retención de las soluciones empleadas en la recta patrón (5,5 min) indican que el filtro solar determinado en las muestras no se encuentra interaccionando con ningún otro compuesto, como podría ser el tensioactivo, ya que ello daría lugar a tiempos de retención diferentes. En base a los resultados obtenidos, y suponiendo una distribución homogénea del filtro solar en las nanopartículas, se puede considerar que las nanopartículas poliméricas de etilcelulosa preparadas a partir de nano-emulsiones como plantilla mantienen en su composición una relación EC:FS = 3:1 (p/p).

4.3. Aplicación de las nanopartículas al tejido y estudio de las propiedades de protección UV

4.3.1. Estudio de la interacción Etilcelulosa/Tejido de algodón

4.3.1.1. Comportamiento térmico

El conocimiento del comportamiento térmico de la etilcelulosa y el algodón es un aspecto importante a tener en cuenta en la aplicación de las nanopartículas estudiadas sobre el tejido de algodón, ya que la temperatura empleada en el tratamiento puede influir de manera directa en la interacción y adhesión entre las nanopartículas y las fibras textiles. A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante las técnicas de Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los termogramas de TGA de la etilcelulosa y el tejido de algodón se presentan en la Figura 56. Como se puede observar, ambos materiales presentan un comportamiento similar, con dos etapas de pérdida de masa. Dicha similitud es razonable, pues se trata en ambos casos de derivados de la celulosa.

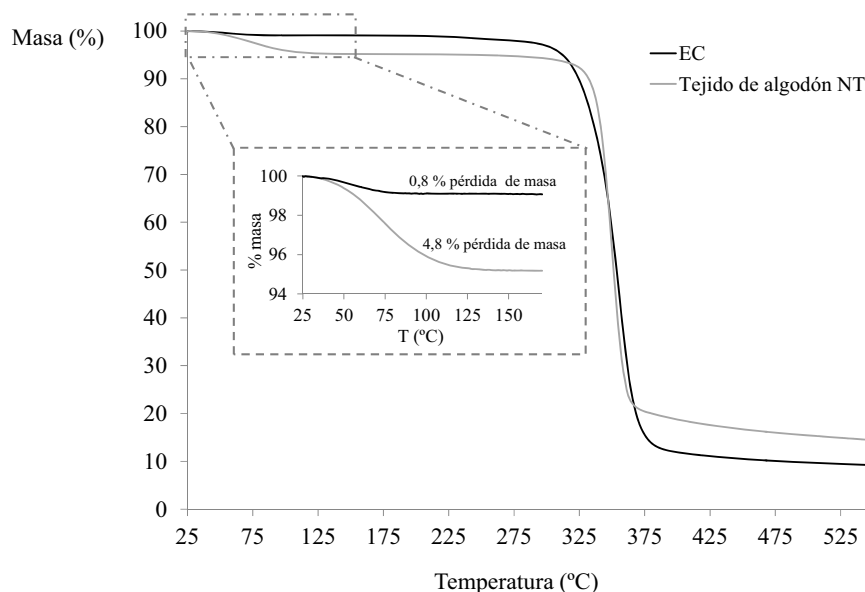


Figura 56. Termogramas de TGA de la etilcelulosa (EC) y el tejido de algodón no tratado (NT) realizados en un rango de temperaturas entre 25°C y 550°C.

La primera etapa de pérdida de masa ($T \leq 100^\circ\text{C}$, zona ampliada del termograma) se atribuye en ambos casos al proceso de vaporización del agua presente en cada muestra. La diferencia entre la cantidad de agua presente en la etilcelulosa (0,8%) en comparación con el algodón (4,8%) se atribuye a la distinta capacidad de adsorción de agua de cada uno de los compuestos. La menor capacidad de adsorción de agua de la etilcelulosa se atribuye a la sustitución de grupos hidroxilo de las cadenas de celulosa (polisacárido hidrofílico) por grupos etilo para obtener etilcelulosa. La disminución de grupos hidroxilo, que han sido reemplazados por grupos etilo, conlleva un descenso en la capacidad de formación de puentes de hidrógeno con el agua y por consiguiente disminuye su capacidad de adsorción. El tejido de algodón acondicionado a una temperatura de 23°C y humedad relativa (HR) del 50%, alcanza un equilibrio al que le corresponde un contenido de humedad de casi el 5%. No obstante, el contenido de humedad del tejido de algodón varía significativamente según la humedad relativa del ambiente (Okubayashi, 2005; Hill, 2009). Ambos compuestos presentan estabilidad térmica hasta aproximadamente los 240°C , temperatura a partir de la cual comienza la descomposición pirolítica. En este proceso las cadenas del polímero se empiezan a romper, de manera que el compuesto queda degradado. La temperaturas de descomposición se encuentra dentro del rango esperado para compuestos de naturaleza celulósica (Rachini, 2009). Una vez producida la degradación, queda aproximadamente un 15% de masa restante correspondiente al residuo carbonoso de la muestra descompuesta. En la **Tabla XIX** se presenta un resumen de los resultados obtenidos en los análisis termogravimétricos de la etilcelulosa y el tejido de algodón.

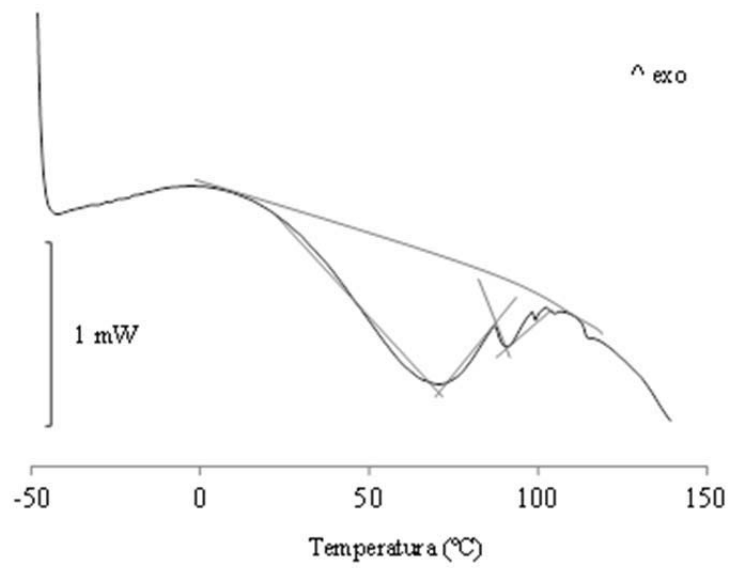
Tabla XIX. Pérdidas de masa de la etilcelulosa y el tejido de algodón no tratado acondicionados a $T=23^\circ\text{C}$ y $\text{HR}=50\%$, con sus correspondientes intervalos de temperatura determinados mediante análisis termogravimétrico.

Muestra	Intervalo de temperatura ($^\circ\text{C}$)	Pérdida de masa (%)
Etilcelulosa	30-85	0,8
	> 240	85
Algodón	30-100	4,8
	> 240	80

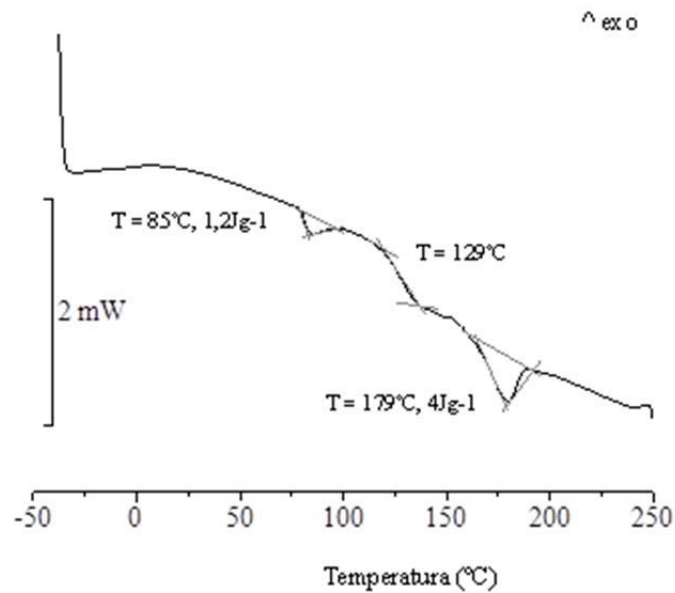
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante calorimetría diferencial de barrido es posible determinar procesos térmicos tales como la transición vítrea de polímeros, transiciones sólido-sólido y cambios de estado de la materia (cristalización, fusión, evaporación). Tal como se describe en el apartado 3.2.18, los análisis de calorimetría diferencial de barrido tanto de la etilcelulosa como del tejido de algodón se llevaron a cabo a partir del segundo ciclo de calentamiento, una vez eliminado el contenido de agua en las muestras. Las señales correspondientes a los procesos térmicos diferentes de la vaporización del agua se observan con mayor claridad en el segundo ciclo, ya que el pico endotérmico correspondiente al proceso de vaporización de agua puede verse solapado con otros picos correspondientes a otros procesos térmicos.

La evaluación de la EC y el tejido de algodón mediante DSC tiene como principal objetivo la determinación de las temperaturas de transición vítrea de ambos materiales. Por encima de la temperatura de transición vítrea, las cadenas poliméricas correspondientes a las regiones amorfas de los materiales incrementan su movilidad y flexibilidad. El conocimiento de dicha temperatura en ambos materiales es un aspecto importante para poder alcanzar una mayor comprensión sobre las interacciones y los mecanismos de anclaje que pueden tener lugar en el proceso de deposición de las nanopartículas sobre el tejido de algodón. Los termogramas de DSC correspondientes a la EC (primer y segundo ciclo de calentamiento) se muestran en la Figura 57.



a



b

Figura 57. Termogramas de DSC de la etilcelulosa: a) primer ciclo de calentamiento de -50°C hasta 150°C , b) segundo ciclo de calentamiento de -50°C hasta 250°C . (Acondicionamiento a $T=23^{\circ}\text{C}$ y $\text{HR}=50\%$).

Como se puede observar en el termograma correspondiente al primer ciclo de calentamiento de la etilcelulosa (Figura 57a) en el rango de temperaturas de aproximadamente 30°C a 100°C se presentan varios procesos endotérmicos que aparecen solapados. El pico que presenta mayor anchura, que aparece sobre los 70°C, se atribuyó a la pérdida de componentes volátiles, como puede ser el agua adsorbida por la muestra. Entre los 80°C y los 100°C se observan picos endotérmicos de menor energía, los cuales aparecen solapados con el pico de mayor anchura, y por tanto no se obtiene suficiente resolución como para realizar un análisis adecuado. Sin embargo, una vez eliminados los compuestos volátiles de la muestra, se pueden observar las señales correspondientes a transiciones térmicas con mayor definición (segundo ciclo de calentamiento) a fin de evaluar los procesos térmicos de la etilcelulosa, los cuales se esperan a temperaturas superiores a aproximadamente $\approx 120^\circ\text{C}$ (Dow Cellulosics, 2005), en el segundo ciclo de calentamiento se alcanzaron temperaturas superiores a las del primer ciclo. El termograma correspondiente al segundo ciclo de calentamiento (Figura 57b) presenta tres señales correspondientes a dos picos endotérmicos y un punto de inflexión. El punto de inflexión, que representa la transición vítrea de la parte amorfa del polímero, aparece a una temperatura de $\approx 129^\circ\text{C}$. Antes de alcanzar la transición vítrea del polímero, se observa un pico endotérmico ($T=85^\circ\text{C}$, energía asociada = $1,2 \text{ Jg}^{-1}$), el cual fue previamente detectado en el primer ciclo de calentamiento (Figura 57a), pero con menor resolución. Este proceso fue atribuido a una transición enantiotrópica reversible sólido-sólido, ya que las transiciones de este tipo muestran normalmente una baja energía asociada, tienen lugar a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión y pueden darse antes de la transición vítrea (Perrenot, 1994)). Posteriormente a la transición vítrea de la etilcelulosa, se observa un segundo pico endotérmico ($T=179^\circ\text{C}$, energía asociada = 4 Jg^{-1}), que se atribuye a un proceso de fusión de la parte cristalina del polímero.

El algodón es una fibra polimérica natural que generalmente muestra un elevado grado de cristalinidad (Abdel-Rehim, 1993). Según investigaciones anteriores encontradas en la literatura (Parikh, 2007), el algodón mantiene su porcentaje de cristalinidad después del proceso de blanqueo, por consiguiente se considera que el grado de cristalinidad del algodón utilizado en este trabajo (algodón blanqueado) se encuentra dentro del intervalo de valores aportados por Abdel-Rehim en la literatura (49-90%) (Abdel-Rehim, 1993). Como se ha mostrado anteriormente mediante el análisis de TGA, la descomposición del algodón se inicia a partir de una temperatura de aproximadamente 240°C . Los

termogramas de DSC del algodón (primer y segundo ciclo de calentamiento) se muestran en la Figura 58.

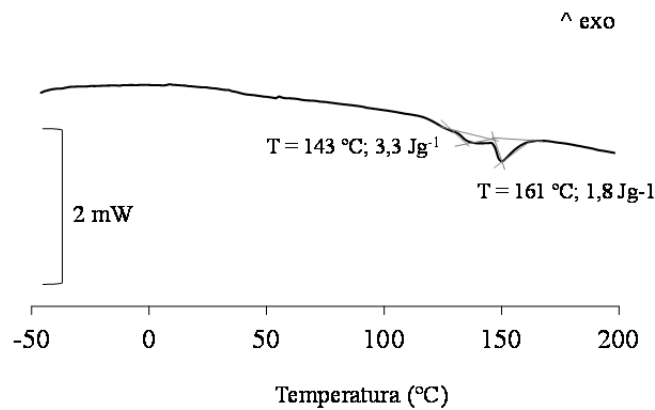
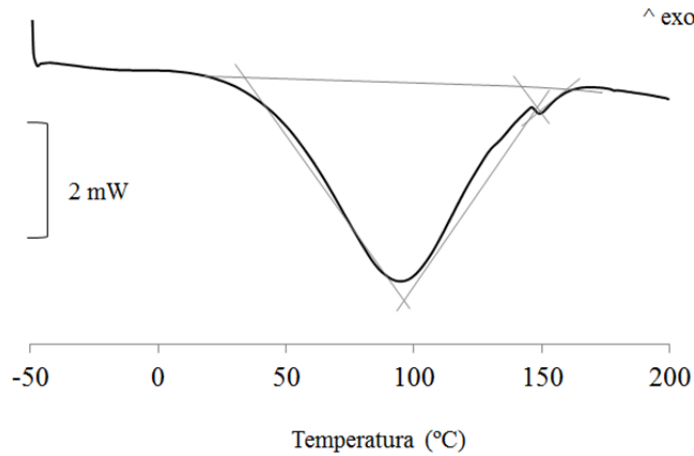


Figura 58. Termogramas de DSC del tejido de algodón no tratado: de -50°C hasta 200°C : a) primer ciclo de calentamiento, b) segundo ciclo de calentamiento. (Acondicionamiento a $T=23^{\circ}\text{C}$ y $\text{HR}=50\%$).

En el termograma de DSC correspondiente al primer ciclo de calentamiento del algodón (Figura 58a) se observa un amplio pico endotérmico ($T \approx 100^{\circ}\text{C}$), atribuido a la vaporización del contenido de agua en el tejido de algodón. Asimismo, se observa un pequeño pico endotérmico que aparece a una temperatura aproximada de 150°C y se solapa con el pico mencionado anteriormente. El termograma correspondiente al segundo ciclo de calentamiento (Figura 58b) revela la existencia de procesos térmicos que en un principio se considera que no están relacionados con la humedad inicial contenida en la muestra, ya que ésta se ha eliminado mediante el primer ciclo de calentamiento. En los análisis de DSC no se espera observar procesos de fusión de las

zonas cristalinas del algodón, puesto que la celulosa descompone antes de poder alcanzar el estado líquido (Krässig, 2004; Schroeter, 2005).

En el rango de temperaturas entre 130°C y 170°C del segundo ciclo de calentamiento se observa un conjunto de señales solapadas, que podrían corresponder a diversos procesos térmicos, tales como transiciones sólido-sólido, la rotura de puentes de hidrógeno (Paes, 2010) o la transición vítrea del algodón seco, la cual se espera a un intervalo de temperatura alrededor de 160°C (Gordon, 2009). No obstante, bajo las condiciones experimentales empleadas no pudo ser determinado con precisión el proceso de transición vítrea. Estudios anteriores han revelado mediante el uso de diferentes técnicas, tales como RMN (resonancia magnética nuclear) (Ogiwara, 1970) o calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Batzer, 1981) que la temperatura de transición vítrea del algodón varía considerablemente en función del contenido de agua, la cual actúa como plastificante, produciéndose un descenso de la temperatura de transición vítrea del algodón a medida que aumenta el contenido en agua. Este efecto se atribuyó principalmente a que la presencia de moléculas de agua entre las cadenas poliméricas reduce su energía de cohesión y rompe puentes de hidrógeno inter e intracatenarios, de manera que el polímero necesita una temperatura menor para alcanzar el estado de transición vítrea, en el que las cadenas poseen una mayor movilidad y flexibilidad.

Comportamiento térmico del tejido de algodón en función de la humedad relativa

A fin de lograr una mayor comprensión del comportamiento térmico del tejido de algodón empleado en este trabajo en función de la humedad relativa (HR) del ambiente se realizaron medidas de sorción dinámica de vapor (Dynamic Vapor Sorption, DVS) a una temperatura constante de 25°C.

A partir de las medidas de sorción dinámica de vapor, se determinó la isoterma de sorción. Este análisis permite cuantificar la humedad adsorbida por el tejido de algodón en función de la humedad relativa del ambiente. Para ello, es necesario alcanzar un estado de equilibrio en cada una de las condiciones de humedad relativa analizadas, tal y como se describe en el apartado 3.2.20 de la sección experimental. La isoterma de sorción obtenida para el tejido de algodón se muestra en la Figura 59.

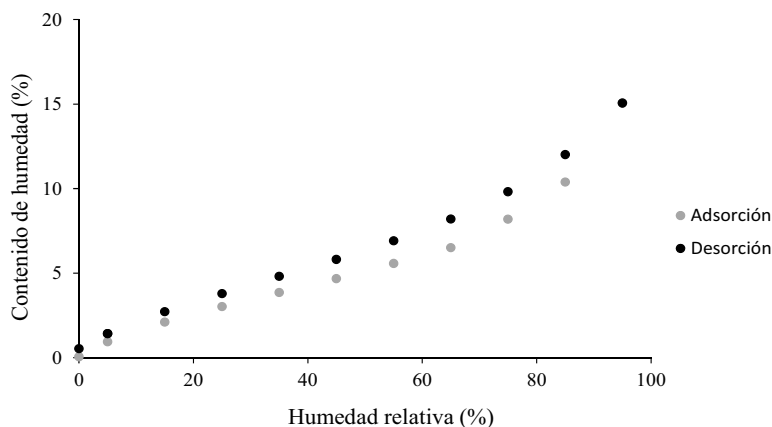


Figura 59. Isoterma de sorción del tejido de algodón a $T = 25^{\circ}\text{C}$.

La capacidad de adsorción de agua depende principalmente de la naturaleza química de la fibra que forma el material textil, pero también de otros parámetros, tales como el grosor del tejido, la porosidad o los procesos de acabado (Fakin, 2006; Karahan, 2006; Petrulyte, 2009). Tal y como se muestra en la Figura 59, a una temperatura de 25°C el tejido de algodón adquiere un mayor contenido de humedad a medida que la HR del ambiente aumenta, siendo capaz de adsorber hasta un 15% de humedad a $\text{HR} = 95\%$. La forma de la curva presentada por la isoterma de sorción corresponde a una isoterma tipo II, según la clasificación de la IUPAC (IUPAC, 1984), la cual describe la adsorción que tiene lugar en materiales adsorbentes macroporosos con una fuerte interacción entre el adsorbato (en este caso el agua) y el adsorbente (el algodón) (Ceylan, 2012). La histéresis resulta principalmente de cierta recuperación de humedad debido a la elevada afinidad de las fibras de algodón por el agua (Fuzek, 1985). El tejido de algodón empleado (tejido plano, blanqueado) presenta un comportamiento muy similar al de otras fibras de algodón naturales no tejidas (Hill, 2009; Ceylan, 2012).

A partir de los datos obtenidos mediante el análisis de sorción dinámica de vapor a 25°C y datos bibliográficos, se seleccionaron tres valores de humedad relativa: 33%, 55% y 86%. Según la literatura (Gordon, 2009), los tejidos acondicionados a dichas HR presentan contenidos de agua suficientemente distintos como para poder detectar cambios notables en la temperatura de transición vítrea. Asimismo, se espera que los tejidos acondicionados a dichas HR presenten T_g inferiores a la del tejido seco, en intervalos de temperatura bastante diferenciados de los procesos térmicos observados en el segundo ciclo de calentamiento de DSC (Figura 58b). Por consiguiente, se llevó a cabo un estudio del comportamiento térmico de tejidos acondicionados a una

temperatura de 23°C y HR de 33%, 55% y 86%, evaluando los tejidos acondicionados mediante TGA y DSC. En la Figura 60 se representa la pérdida de masa en función de la temperatura obtenida a partir del análisis de TGA de los tejidos a las diferentes humedades relativas.

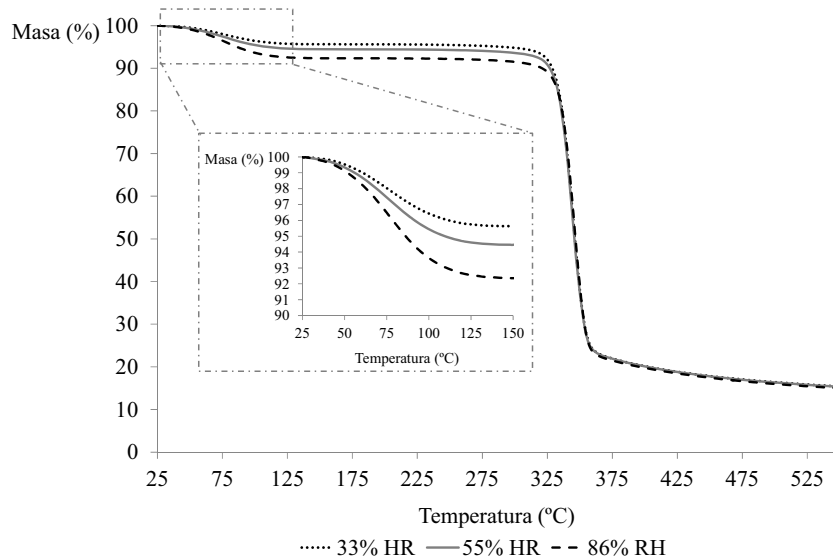


Figura 60. Termogramas de TGA del tejido de algodón no tratado a diferentes HR: 33%, 55% y 86%.

Los termogramas de TGA muestran una primera pérdida de masa entre los 40°C y 100°C que se atribuye al contenido de humedad de la muestra. Los valores de contenido de humedad de cada muestra se presentan en la Tabla XX.

Tabla XX. Contenido de humedad del tejido de algodón acondicionado a diferentes humedades relativas (HR) obtenidos a partir del análisis termogravimétrico.

HR de acondicionamiento (%)	Contenido en humedad del tejido (%)
33	4,4
55	5,5
86	7,6

Como es de esperar, el contenido de humedad del tejido aumenta a medida que aumenta la humedad relativa del ambiente en el que ha sido acondicionado. Se esperaría que la Tg del tejido acondicionado en un 86% HR (con un 7,6% de humedad) presentara la menor temperatura de transición vítrea, debido al mayor contenido en agua. Como es de esperar, el contenido de humedad del tejido aumenta a medida que aumenta la humedad

relativa del ambiente en el que ha sido acondicionado. Se esperaría que la Tg del tejido acondicionado en un 86% HR (con un 7,6% de humedad) presentara la menor temperatura de transición vítrea, debido al mayor contenido en agua. En la Figura 61 se presentan los termogramas de DSC correspondientes a las muestras de algodón acondicionadas a las diferentes humedades relativas.

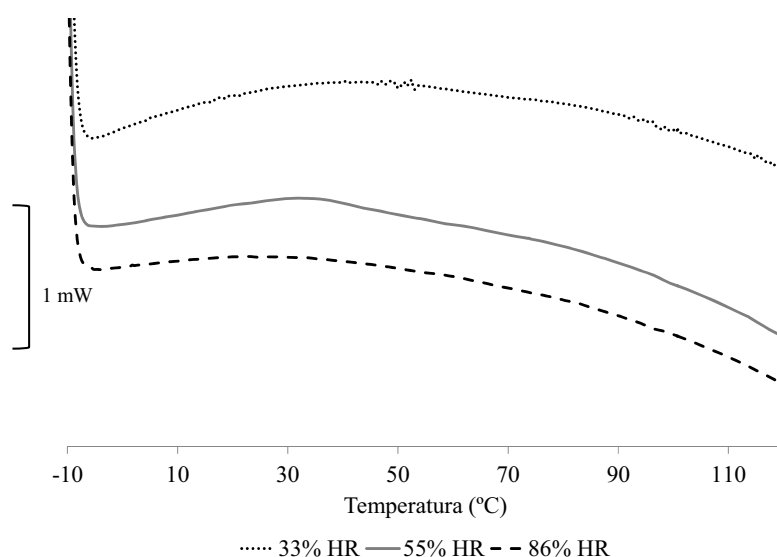


Figura 61. Termogramas de DSC del tejido de algodón no tratado a diferentes HR: 33%, 55% y 86%.

En los termogramas de DSC del tejido de algodón no tratado acondicionado a HR del 33%, 55% y 86% no se consiguió apreciar el proceso de transición vítrea. La transición vítrea en materiales celulósicos es un proceso que presenta dificultades para ser determinado con precisión (Zeronian, 1979; Paes, 2010). Además de la calorimetría diferencial de barrido, existen otras técnicas que se han aplicado para determinar la Tg de materiales celulósicos, tales el péndulo de torsión (Zeronian, 1976), la reometría oscilatoria (Gómez-Carracedo, 2003) o simulaciones de dinámica molecular (Wang, 2012). Los estudios realizados sobre el comportamiento térmico de materiales celulósicos mediante diferentes técnicas coinciden en la dependencia de la transición vítrea de la celulosa en función del contenido en agua, la cual actúa como plastificante. La determinación de la Tg de los materiales celulósicos mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) presenta cierta dificultad debido a que la obtención de un termograma con una buena resolución depende de diversos factores, como por ejemplo el porcentaje de parte amorfa en la muestra o la velocidad de calentamiento empleada. Los resultados obtenidos no permitieron detectar la

temperatura de transición vítrea del algodón, ni después de eliminar la humedad de la muestra (Figura 3b) ni a diferentes contenidos de humedad (Figura 6). Sin embargo, conociendo el importante efecto que ejerce el contenido de agua sobre la temperatura de transición vítrea de los materiales celulósicos, se decidió tomar como referencia los valores de Tg del algodón en función del contenido de agua encontrados en la literatura (Gordon, 2009), calculados a partir de la aplicación del modelo de Fox (Fox, 1956). Tal como se describe en el capítulo de introducción (apartado xxx), dicho modelo establece una relación de dependencia entre la temperatura de transición vítrea y su composición química, aplicable a copolímeros o a homopolímeros en presencia de un agente plastificante (en este caso el agua). En la Figura 62 se representan los valores de Tg del algodón obtenidos por Gordon en función del contenido de agua (Gordon, 2009).

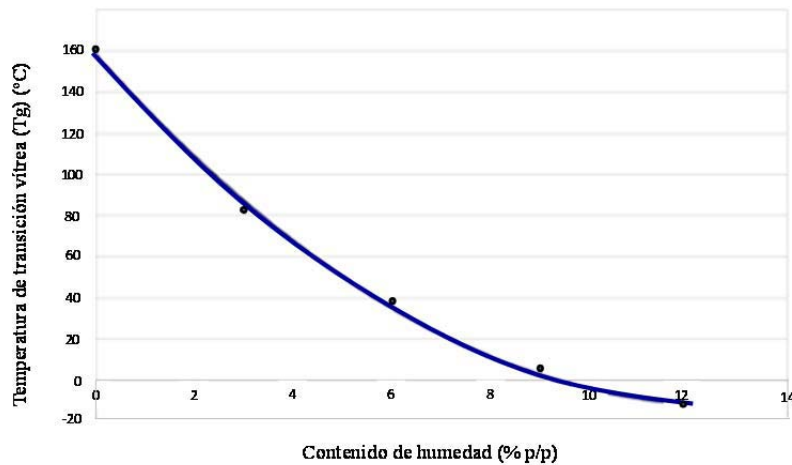


Figura 62. Temperatura de transición vítrea del algodón (°C) en función del contenido de humedad (% p/p) propuesto por Gordon *et al.* (Gordon, 2009).

Como se puede observar, la Tg del algodón en estado seco presenta un valor de unos 160°C. El tejido de algodón acondicionado a una temperatura de 23°C y humedad relativa (HR) del 50% presenta un contenido de agua alrededor del 5%, al que le corresponde una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 50°C. Sin embargo, en las condiciones de aplicación de las nanopartículas sobre el tejido (la cual se realiza en medio acuoso) es de esperar, según los valores de la literatura, que la Tg del algodón se encuentre por debajo de los 0°C, ya que el algodón sumergido en una solución acuosa puede absorber hasta un 50% de agua (Gacén, 1987). Por tanto, se sugiere que durante la aplicación de las nanopartículas al tejido de algodón, el sustrato textil se encuentra por encima de su temperatura de transición vítrea.

4.3.1.2. Ángulo de contacto y energía libre superficial

La energía libre superficial de un material se define como la suma de todas las fuerzas intermoleculares que se encuentran en su superficie, y es el resultado de la descompensación de las fuerzas que tiene una molécula en la superficie comparada con las del interior. En los líquidos, este concepto es el que se corresponde a la tensión superficial.

La energía libre superficial puede dividirse en dos componentes principales: la componente dispersiva (apolar) y la polar (también conocidas como Lifshitz-van der Waals y ácido-base, respectivamente). La estimación de las componentes de energía libre superficial de la etilcelulosa se realizó mediante medidas de ángulo de contacto de films de EC con tres líquidos de mojado: agua, diyodometano y formamida, empleando el método de la placa de Wilhelmy, tal y como se describe en el apartado 3.2.21. En la Figura 63 se representan los ciclos de histéresis de mojado obtenidos para el film de EC según el líquido de medida.

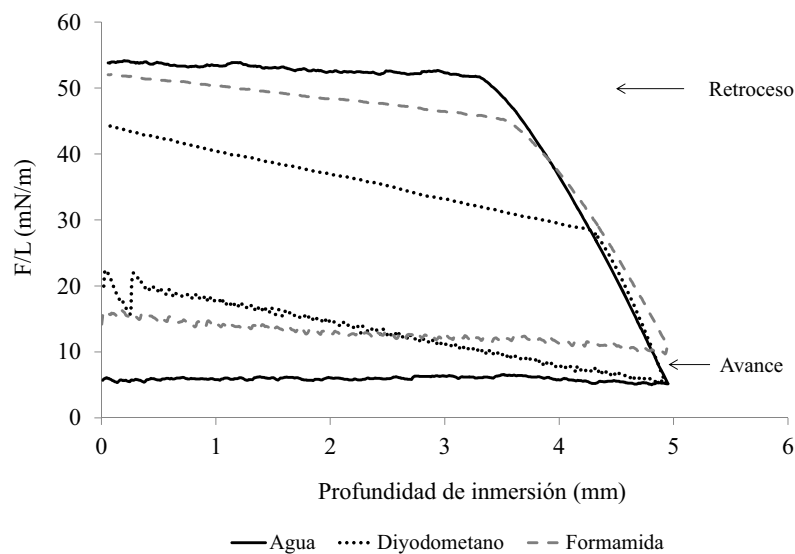


Figura 63. Ciclos de histéresis de mojado del film de EC en agua, diyodometano y formamida.

Como se muestra en la Figura 63, los ciclos de histéresis son distintos para cada uno de los líquidos de mojado. Los valores F/L representados en la gráfica corresponden a la contribución de dos componentes: la fuerza de mojado y la fuerza de flotación. A medida que la muestra se sumerge a mayor profundidad (avance del líquido), la fuerza de flotación aumenta, causando una disminución de la fuerza detectada por la

electrobalanza. Debido a este efecto, se observan pendientes negativas en el avance de los líquidos. Cuanto mayor es la densidad del líquido, mayor será la fuerza de flotación. Por consiguiente, como era de esperar, la pendiente de avance más pronunciada tiene lugar con diiodometano, cuya densidad ($3,3 \text{ g/cm}^3$) es aproximadamente tres veces mayor a la del agua (1 g/cm^3) y a la de la formamida ($1,3 \text{ g/cm}^3$). El fenómeno de histéresis ha sido ampliamente investigado, llegando a la conclusión general de que las diferencias entre el avance y el retroceso están relacionadas principalmente con la rugosidad y/o la heterogeneidad química de la superficie (Johnson, 1964; Joanny, 1984; Schwartz, 1985; Gao, 2006; Krumpfer, 2010). En superficies sólidas ideales (completamente lisas y químicamente homogéneas), el ángulo de contacto coincide con el ángulo de Young (θ_Y) (Ecuación 17).

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde γ_{lv} , γ_{sv} y γ_{sl} representan las tensiones interfaciales líquido-vapor, sólido-vapor y sólido-líquido, respectivamente, y θ_Y es el ángulo de contacto de Young.

Sin embargo, el ángulo de contacto obtenido experimentalmente a partir de superficies sólidas no ideales difiere de θ_Y . No obstante, puede considerarse que el ángulo de contacto de avance es una buena aproximación a θ_Y , mientras que el ángulo de contacto de retroceso suele presentar menor reproducibilidad debido a procesos de sorción del líquido o hinchamiento del sólido (Yuan, 2013). Por este motivo, los valores de ángulo de contacto se determinaron a partir de la fuerza de mojado registrada durante la inmersión del film de EC en el líquido (avance), aplicando la corrección de flotación.

Debido a la porosidad que presenta el material textil y a su estructura (en la que se integran capilares de diferentes dimensiones) la estimación del ángulo de contacto y de las componentes de energía libre superficial del algodón se llevó a cabo mediante medidas de capilaridad (Navarro, 2005) o método de Washburn. En dicho método la masa absorbida por capilaridad está relacionada con el ángulo de contacto tal y como puede observarse en la Ecuación 18.

$$m^2 = \frac{C \rho^2 \gamma \cos \theta}{\eta} t \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde m es la masa del líquido, C es la constante de capilaridad relacionada con el tamaño y distribución de los capilares en la muestra, ρ es la densidad del líquido, γ es la tensión superficial del líquido, θ es el ángulo de contacto, η es la viscosidad del líquido y t representa el tiempo.

La representación del cuadrado de la masa en función del tiempo da lugar a una zona lineal a partir de la cual se obtiene el ángulo de contacto. En un principio se utilizaron como líquidos de mojado agua, decano, diyodometano y formamida. Los líquidos no polares de tensión superficial baja, como los alcanos (heptano, decano, hexadecano...) suelen mojar completamente las superficies poliméricas y se usan como líquidos de mojado perfecto ($\cos \theta = 0$) a fin de obtener el valor del parámetro C (constante de capilaridad) de la ecuación de Washburn (Ecuación 18) (Persin, 2004). Por consiguiente, el parámetro estructural C se determinó a partir de las medidas de capilaridad en decano. En los ensayos de capilaridad utilizando agua como líquido de mojado, la tensión superficial correspondiente al agua después del ensayo fue de ≈ 50 mN/m (siendo 72,8 mN/m su valor original). Los datos obtenidos sugieren que la tensión superficial del agua va disminuyendo durante el transcurso del experimento. En la disminución de la tensión superficial del agua podrían contribuir diversos factores, tales como restos de tensioactivo procedentes del lavado realizado para acondicionar el tejido, residuos procedentes del proceso de acabado o la liberación de cadenas poliméricas de peso molecular bajo presentes en las fibras de algodón, que corresponderían a zonas amorfas del tejido. Después de realizar sucesivas limpiezas sobre el algodón no acondicionado con diversos solventes a distintas temperaturas (extracción con soxhlet utilizando diclorometano, lavados con etanol y lavados a alta temperatura $\approx 80^\circ\text{C}$ con agua), mediante las cuales sería de esperar que los residuos de los procesos de acabado fueran eliminados, se observó el mismo descenso de tensión superficial del agua en el ensayo de capilaridad del algodón. Por consiguiente, se sugiere que el descenso en la tensión superficial del agua se debe principalmente a la composición del tejido de algodón. En las condiciones experimentales (T ambiente $\approx 25^\circ\text{C}$, tejido sumergido en agua) se considera que el tejido se encuentra por debajo de su T_g (Gordon, 2009), y por consiguiente la mayor movilidad adquirida por las cadenas de

la zona amorfa favorecería el desprendimiento de algunas de ellas, pudiendo causar la disminución en la tensión superficial del agua. Por lo tanto, para la determinación de las componentes de energía libre superficial del algodón, se descartó la medida de capilaridad realizada con el agua, ya que si el líquido modifica su tensión superficial, las interacciones con el sustrato sólido también varían durante el transcurso de la medida, y por lo tanto la determinación del ángulo de contacto no sería coherente. A diferencia del agua, la tensión superficial de los líquidos de mojado decano, diyodometano y formamida no se modificó durante el ensayo de capilaridad, y por tanto las medidas se consideraron válidas. La ganancia de masa (elevada al cuadrado) respecto al tiempo, obtenida para el tejido de algodón con los líquidos de mojado decano, diyodometano y formamida se representa en la gráfica de la Figura 64.

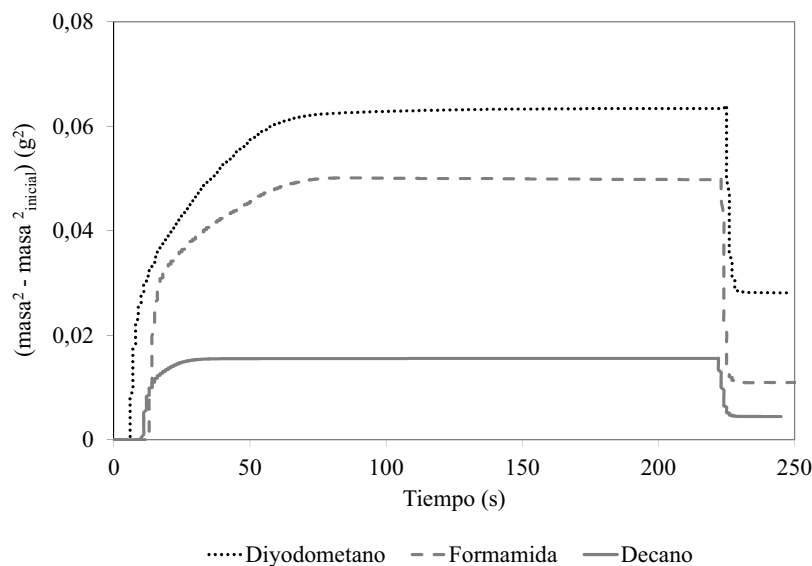


Figura 64. Ganancia de masa (elevada al cuadrado) del tejido de algodón en función del tiempo con los líquidos de mojado decano, diyodometano y formamida.

En la Figura 64 se pueden observar que el patrón de comportamiento del tejido de algodón es similar con los tres líquidos de mojado, presentando 5 etapas. Inicialmente, durante los primeros segundos, en los que el líquido todavía no ha tocado al sólido, el balance de masa es cero (la masa inicial del tejido se anuló al iniciar el experimento, etapa 1). Una vez el sólido entra en contacto con el líquido, se forma el menisco de mojado y al mismo tiempo el líquido va ascendiendo por capilaridad (etapa 2). Por tanto se observa un aumento en la ganancia de masa del tejido de algodón, hasta que éste absorbe la máxima cantidad de líquido que es capaz de contener. A partir de este momento, el peso registrado por la electrobalanza se mantiene constante (*plateau* de la

gráfica, etapa 3), ya que el tejido de algodón no es capaz de admitir más cantidad de líquido. Una vez extraído el tejido del líquido, se registra un descenso de peso, debido a que cuando no hay contacto entre el sólido y el líquido, no interviene la contribución del peso del menisco que forma el líquido con el tejido (caída en la ganancia de masa, etapa 4). Finalmente, la electrobalanza registra el peso del líquido total absorbido (segundo *plateau* de la gráfica, etapa 5). Como puede deducirse de la ecuación 3, las diferencias en la ganancia de masa en función del líquido de mojado se deben principalmente a las propiedades físicas de cada uno de los líquidos y al ángulo de contacto que forma el líquido con el capilar.

Según la ecuación de Washburn en función de la ganancia de masa líquida (Ecuación 18), existe una dependencia lineal del cuadrado de la ganancia de masa líquida con el tiempo. Sin embargo, suelen observarse desviaciones de la linealidad. Diversos autores proponen que la desviación de la linealidad puede atribuirse a varios factores, tales como la modificación del ángulo de contacto durante el ascenso capilar, la heterogeneidad en los tamaños de capilar del material poroso o el propio peso del líquido absorbido (Dang-Vu, 2005). En los experimentos de capilaridad llevados a cabo en el presente trabajo también se observó desviación de la linealidad. Es decir, a medida que aumenta la ganancia de peso debido al ascenso del líquido, se detectan cambios en la pendiente de la curva “masa² vs tiempo”. Con la finalidad de determinar el ángulo de contacto a partir de las medidas de capilaridad del algodón con los líquidos de mojado mencionados, se seleccionaron los primeros datos de ganancia de peso relacionados linealmente. En la Figura 65 se muestran las curvas correspondientes al cuadrado de la ganancia de masa líquida en función del tiempo, en las que se ha corregido la contribución de la masa del menisco que forma el líquido en contacto con el tejido.

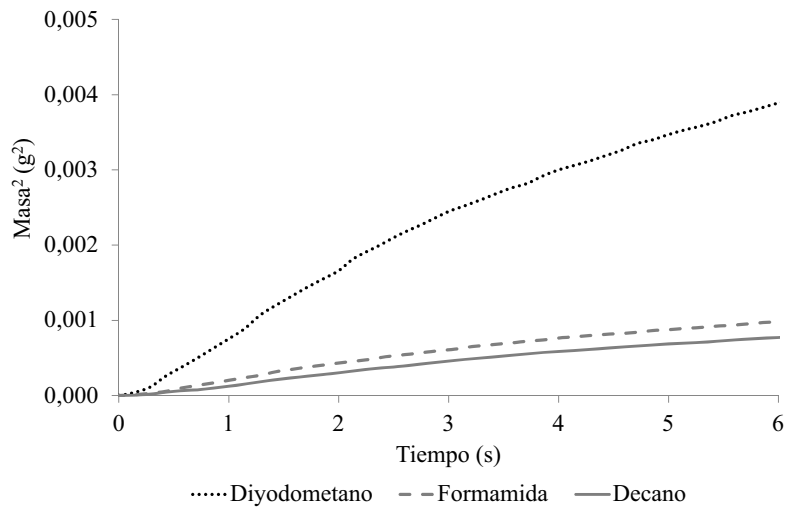


Figura 65. Ganancia de masa líquida con corrección de menisco del tejido de algodón frente al tiempo para los líquidos de mojado diyodometano, formamida y decano.

Los datos seleccionados para determinar el ángulo de contacto corresponden a los primeros puntos que mantienen una relación lineal. El cambio en la pendiente indica la pérdida de linealidad, y por consiguiente, los datos obtenidos después de la pérdida de linealidad no se tienen en cuenta para la determinación del ángulo de contacto.

En la Tabla XXI se resumen los ángulos de contacto de los diferentes líquidos de mojado empleados con la etilcelulosa EC (calculados a partir de los datos obtenidos por el método de la placa de Wilhelmy) y el tejido de algodón (calculados a partir de los datos obtenidos por el método de capilaridad).

Tabla XXI. Ángulos de contacto (θ) para el film de etilcelulosa (EC) y el tejido de algodón con diferentes líquidos de mojado.

Líquido	$\theta_{\text{film EC/líquido}}$ (grados)	$\theta_{\text{algodón/líquido}}$ (grados)
Agua	86,2	-
Decano	-	0
Diyodometano	65,8	41,4
Formamida	73,8	32,8

El ángulo de contacto EC/agua es ligeramente inferior a 90° , ángulo a partir del cual un material se considera que es hidrofóbico. Este valor indica la baja interacción de la etilcelulosa con el agua, debido principalmente a la sustitución de grupos hidroxilo de

las cadenas de celulosa (polisacárido hidrofílico) por grupos etilo para obtener etilcelulosa. Los ángulos de contacto de la EC con el diiodometano y la formamida señalan que dichos líquidos mojan mejor la EC que el agua. Sin embargo, ninguno de ellos presenta un valor de θ demasiado bajo, encontrándose lejos de las condiciones de mojado perfecto. Por otro lado, los ángulos de contacto del algodón con los líquidos de mojado empleados son inferiores a 45° .

A partir de los valores de ángulo de contacto se determinaron las componentes de energía libre superficial de ambos compuestos (Tabla XXII). Para ello, se empleó la aproximación de Fowkes (Fowkes, 1962) en la determinación de las componentes dispersivas y el modelo de Owens y Wendt (Owens & Wendt, 1969) para determinar las componentes polares. La tensión superficial total se considera como la suma de las contribuciones dispersivas y polares.

Tabla XXII. Componentes dispersivas (γ^d), polares (γ^p) y energía libre superficial (γ) del film de etilcelulosa (EC) y el tejido de algodón no tratado.

Muestra	γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)	γ (mN/m)
Film de EC	25,2	1,26	26,5
Tejido de algodón	38,9	12,3	51,2

Tanto en la etilcelulosa como en el tejido de algodón predomina la componente dispersiva de energía libre superficial. Esto indica que en la superficie de ambos compuestos las fuerzas mayoritarias son de carácter apolar, lo cual se correlaciona lógicamente con la composición química de ambos polímeros; es decir, la estructura principal (tanto de la etilcelulosa como del algodón) consiste en un carbohidrato, cuyo carácter es esencialmente apolar. El mayor valor de la componente polar de la energía libre superficial del algodón frente a la EC se atribuye a la mayor proporción de grupos hidroxilo presente en el algodón en comparación con la etilcelulosa (capaces de formar puentes de hidrógeno).

4.3.1.3. Trabajo de adhesión (W_A) algodón/etilcelulosa

El trabajo de adhesión (W_A) representa el trabajo que se debe aplicar para superar la suma de todas las interacciones (enlaces químicos, fuerzas dispersivas, puentes de hidrógeno, así como fuerzas electrostáticas y mecanismos de anclaje, adsorción y difusión) que tienen lugar en la interfase sólido-sólido, las cuales mantienen unidos dos sustratos determinados (Collet, 1972; Molina, 2010). Dichas interacciones dependen de - la naturaleza química de ambos sustratos. En este trabajo se ha realizado una estimación del trabajo de adhesión algodón/etilcelulosa a partir de las componentes de energía libre superficial calculadas para ambos sustratos (Tabla XXII), según se describe en el apartado 3.2.21. Esta aproximación no tiene en cuenta todas las posibles fuerzas que interactúan entre ambos sustratos, sino que sólo considera las de naturaleza físico-química (fuerzas dispersivas y polares). El trabajo de adhesión estimado entre la etilcelulosa y el tejido de algodón corresponde a 70,5 mN/m. Este valor es bastante parecido a otros encontrados en la literatura para polímeros de similar composición (Luner, 2001). Como se ha comentado anteriormente, en la aproximación realizada no se contemplan otros tipos de interacción que puedan incrementar la adhesión entre ambos sustratos. La contribución más importante del trabajo de adhesión obtenido procede de las fuerzas dispersivas (89% del trabajo de adhesión total), lo cual sugiere que las interacciones entre la etilcelulosa y el tejido de algodón son predominantemente debidas a fuerzas apolares. Por lo tanto, el trabajo de adhesión entre la etilcelulosa y el tejido de algodón indica cierta afinidad entre ambos compuestos, que tiene lugar simplemente debido a su naturaleza química.

Para poder realizar una estimación más realista del trabajo de adhesión entre la EC y el tejido de algodón se han de considerar las condiciones experimentales bajo las cuales se ha llevado a cabo la aplicación de las nanopartículas de EC sobre el sustrato textil. En todos los métodos empleados, la deposición de nanopartículas se ha realizado en medio acuoso, a una temperatura igual o superior a 25°C. En estas condiciones se puede considerar que el tejido de algodón (que se encuentra sumergido en la dispersión acuosa de nanopartículas) contiene la máxima cantidad de agua que es capaz de aceptar, la cual se sitúa entre un 40% y un 50% (Gacén, 1987). Según la aproximación de Fox (Fox, 1956), en las condiciones de temperatura y humedad mencionadas, el algodón presentaría una T_g inferior a 0°C (Gordon, 2009). Por consiguiente, las cadenas poliméricas correspondientes a las zonas amorfas del algodón poseen mayor movilidad

y pueden ser capaces de entrelazarse con las cadenas poliméricas de la etilcelulosa. Por otro lado, estudios anteriores sugieren que el agua no ejerce un efecto plastificante sobre films de etilcelulosa (Romero-Bastida, 2004), lo cual fue atribuido a la baja afinidad de la etilcelulosa por el agua. Sin embargo, no se conoce cómo podría afectar la presencia de tensioactivo y filtro solar sobre la temperatura de transición vítrea de las nanopartículas en la dispersión acuosa. Teniendo en cuenta la presencia de tensioactivo, que disminuye la tensión superficial del agua, podría esperarse un efecto plastificante del agua en la etilcelulosa, favorecido por un aumento de la mojabilidad, que facilitaría la penetración de moléculas de agua en la matriz polimérica. Por lo tanto, se propone que en el mecanismo de anclaje de las nanopartículas sobre el tejido de algodón participa la interpenetración de las cadenas poliméricas del algodón con las cadenas poliméricas de las nanopartículas de etilcelulosa. Asimismo, también cabe la posibilidad que durante la deposición de nanopartículas sobre el tejido las cadenas de etilcelulosa también presenten una mayor movilidad, dando lugar a la interpenetración de cadenas por parte de ambos polímeros. Por consiguiente, se sugiere que el trabajo de adhesión EC/tejido de algodón debería ser el resultado de la contribución de diversas interacciones tales como puentes de hidrógeno e interacciones dispersivas, que serían de tipo débil, y la interpenetración de las cadenas poliméricas, que sería de tipo más fuerte. Por lo tanto, es de esperar un valor de trabajo de adhesión mayor del obtenido a partir de la aproximación realizada, en la que únicamente se consideran interacciones físico-químicas (débiles).

En la Figura 66 se muestra un esquema representativo de la deposición de las nanopartículas sobre el tejido en dos casos diferentes. La Figura 66a representa el caso en el que no tiene lugar el fenómeno de interpenetración de cadenas poliméricas (que corresponde a la aproximación que se ha aplicado para determinar W_A (EC-Algodón)) y la Figura 66b corresponde al caso en el que tendría lugar el fenómeno de interpenetración de las cadenas poliméricas de etilcelulosa (EC) y de la celulosa del algodón.

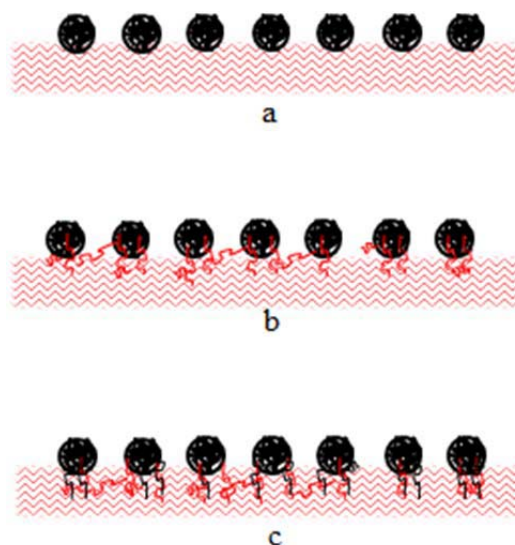


Figura 66. Representación esquemática de nanopartículas de EC sobre tejido de algodón: a) sin interpenetración de cadenas poliméricas, b) con interpenetración de cadenas poliméricas de celulosa en las nanopartículas, c) con interpenetración de cadenas poliméricas por parte de ambos polímeros (celulosa del algodón y EC de las nanopartículas).

4.3.2. Evaluación de la superficie del tejido de algodón

4.3.2.1. Morfología de las fibras de algodón

El proceso de deposición de las nanopartículas sobre el tejido de algodón en función de las condiciones experimentales utilizadas se evaluó mediante SEM. Esta técnica permite diferenciar de manera cualitativa el grado de recubrimiento de la superficie textil, además de valorar si existen cambios en la morfología de las nanopartículas debido al método de aplicación.

Tejido de algodón no tratado

A fin de estudiar la deposición de las nanopartículas sobre el tejido de algodón y valorar los posibles cambios en la morfología de la fibra, se evaluó la superficie del tejido de algodón no tratado. En la Figura 67 se presenta una imagen de SEM de las fibras de algodón no tratadas.

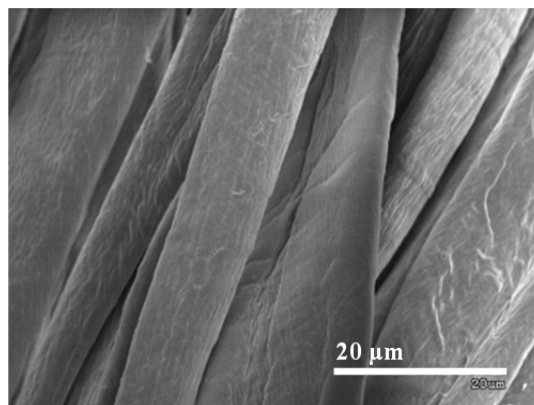


Figura 67. Imagen de SEM de las fibras del tejido de algodón no tratado.

Como se puede apreciar en la Figura 67, las fibras de algodón no tratado son bastante planas, presentan cierta torsión y su anchura oscila entre las 15 y 20 μm . Asimismo, se observa la típica morfología de superficie estriada, debido a la estructura compuesta por microfibrillas, las cuales se orientan helicoidalmente, principalmente en la dirección del eje de la fibra de algodón (Gacén, 1987; Gorjanc, 2010; Kan, 2012). Es un hecho bien sabido que el proceso de blanqueo del algodón elimina la mayoría de las partes no celulósicas de la fibra (Topalovic, 2007). Por consiguiente, la composición de las fibras no tratadas corresponde mayoritariamente a celulosa. Por tanto, teniendo en cuenta que el proceso de blanqueo elimina prácticamente la materia no celulósica de las fibras de algodón (que se encuentra principalmente en la cutícula), se considera que la superficie observada por SEM corresponde a la pared primaria de las fibras celulósicas.

Tejido de algodón pretratado con Desmodur N100

El tejido de algodón pretratado con Desmodur N100 fue observado por SEM con la finalidad de evaluar los posibles cambios causados por el proceso de pretratamiento del tejido con una solución de Desmodur N100 a una concentración del 5% en acetato de etilo (procedimiento descrito en el apartado 3.2.6). La morfología de las fibras de algodón pretratado se muestra en la Figura 68.

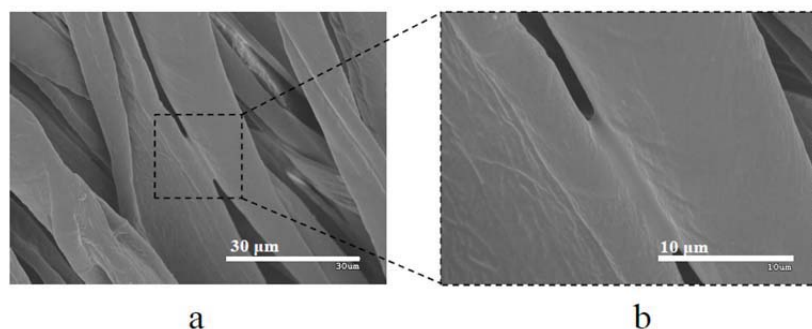


Figura 68. Imágenes de SEM de tejido pretratado con Desmodur N100 (5% de concentración): a) fibras conectadas mediante un film, b) detalle de la imagen a), enfocada sobre el film que recubre las fibras.

Como se puede apreciar en las micrografías de SEM (Figura 68), las fibras de algodón pretratado presentan una morfología muy similar a las de algodón no tratado. En la Figura 68b se muestra una imagen a mayores aumentos, en la cual se aprecia con mayor definición el film formado sobre las fibras. Se espera que el film formado sobre la superficie de las fibras favorezca el anclaje de las nanopartículas poliméricas sobre la superficie textil mediante la reacción de los grupos NCO del poliisocianato Desmodur N100 con los grupos OH de la etilcelulosa. A fin de evaluar la composición de la superficie de las fibras de algodón pretratadas con Desmodur N100, se realizaron medidas de espectroscopia infrarroja del tejido pretratado. A modo de referencia, se midieron también el tejido no tratado y el agente reticulante. Los espectros de IR se muestran en la Figura 69.

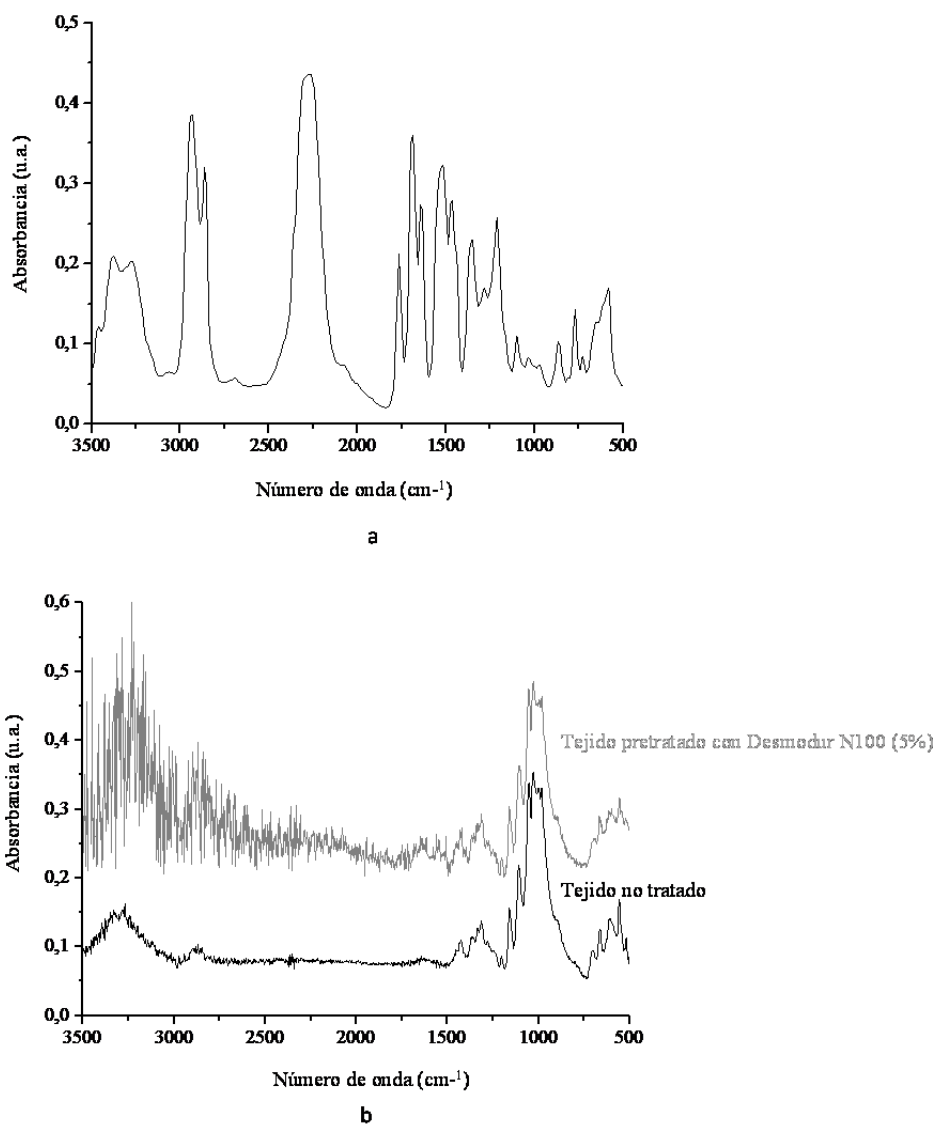


Figura 69. Espectros IR de absorbancia: a) FT-IR de Desmodur N100; b) FT-IR en modo ATR del tejido no tratado y el tejido pretratado con una solución de Desmodur N100 (5% en acetato de etilo).

Los espectros de IR de Desmodur N100 y de los tejidos se muestran por separado debido a que los diferentes métodos de medida empleados según el tipo de material dan lugar a diferentes intensidades de señal, de manera que la presentación agrupada daría lugar a confusión.

En la Figura 69a se presenta el espectro FT-IR de absorbancia de Desmodur N100, cuya banda más característica y de mayor intensidad corresponde a la vibración de tensión asimétrica N=C=O (stretching), que aparece a un número de onda de 2270 cm^{-1} . Otras bandas de menor importancia analítica son las correspondientes a la vibración de

tensión simétrica N=C=O (1360 cm^{-1}), las bandas solapadas correspondientes a la vibración de tensión C-H (2930 y 2860 cm^{-1}) y la banda de vibración de deformación (bending) de CH_2 (1470 cm^{-1}).

En cuanto al tejido de algodón (Figura 69b), se pueden destacar principalmente las bandas correspondientes a la vibración de tensión de los grupos OH (banda ancha, 3300 cm^{-1}), la vibración de tensión del anillo (1157 cm^{-1}) y la vibración de tensión del enlace glicosídico C-O-C (1101 cm^{-1}). Como se puede observar, no se aprecian diferencias entre el espectro FT-IR del tejido no tratado y del pretratado con Desmodur N100, no detectándose las bandas características del poliisocianato. Este resultado sugiere que el grosor del film de poliisocianato formado sobre las fibras de algodón no es lo suficientemente elevado como para poder ser detectado mediante la técnica de espectroscopia IR-ATR. En las condiciones empleadas en las medidas de ATR, la resolución en profundidad de la técnica es del orden de unas pocas micras (Smith, 2011 (cap 4)). Si el film formado sobre la superficie de las fibras es de menor grosor, el haz de infrarrojo incidirá directamente sobre la celulosa, atravesando el film formado por el poliisocianato. Por consiguiente, a fin de evaluar el agente reticulante depositado sobre las fibras, sería necesaria otra técnica con mayor especificidad superficial.

Tejido de algodón tratado mediante el método 1: Influencia de la temperatura

En los tejidos tratados mediante el método 1 (apartado 3.2.7), en el que, en términos generales, se aplicó un tratamiento térmico después de la incorporación de las NPs sin emplear reticulante, la relación entre el tejido de algodón, la cantidad de EC presente en la dispersión y el peso total de dispersión fue de 1:1:200, y el tratamiento térmico se aplicó en un rango de temperatura de 100°C a 135°C ($T_{\text{tratamiento}} > T_g \text{ EC}$), posteriormente a la incorporación de las nanopartículas. A partir de este método se evaluó la influencia de la temperatura sobre la incorporación de las nanopartículas en el tejido de algodón. Las imágenes de SEM correspondientes al tejido tratado mediante el método 1 se presentan en la Figura 70.

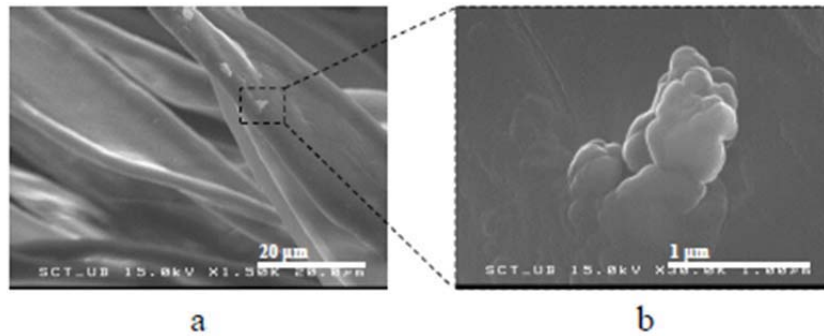


Figura 70. Imágenes de SEM de tejido de algodón tratado mediante el método 1: a) fibras de algodón con nanopartículas depositadas, b) detalle de la imagen a), en la que se muestra la compactación de nanopartículas.

A partir de la observación de la superficie de las fibras tratadas, se deduce que la concentración de las nanopartículas en el baño de dispersión empleado en el método 1 no es suficiente para conseguir un recubrimiento satisfactorio de la superficie de las fibras de algodón. La distribución de nanopartículas en las fibras es muy heterogénea, observándose ausencia de nanopartículas depositadas en una elevada proporción de las fibras observadas. El tratamiento térmico (100-135°C) fue escogido por encima de la Tg de la etilcelulosa a fin de promover la interpenetración de las cadenas poliméricas de EC y las de algodón y mejorar el anclaje. No obstante, la presencia de aglomerados de nanopartículas sobre las fibras de algodón se atribuyó a la aplicación de una temperatura por encima de la Tg de la etilcelulosa y a la combinación de presión mecánica y calor ejercida mediante el planchado, que podrían causar un efecto de compactación entre las nanopartículas. Dicho efecto se muestra con más detalle en la imagen de SEM de la Figura 70b.

Tejido de algodón tratado mediante el método 2: Influencia de la concentración de nanopartículas

En el método 2 (apartado 3.2.7) se incrementó la proporción de nanopartículas en el baño de aplicación a fin de subsanar la baja incorporación de nanopartículas observada con el método 1 y adicionalmente se prescindió del tratamiento térmico, a fin de reducir la formación de agregados de nanopartículas sobre las fibras del tejido. La relación entre el tejido de algodón, la cantidad de EC presente en la dispersión y el peso total de dispersión fue de 1:1:7, lo cual implica un aumento destacable de la concentración de nanopartículas en comparación con el método 1 (relación 1:1:200). La morfología de las fibras de algodón tratadas mediante el método 2 se muestra en la Figura 71.

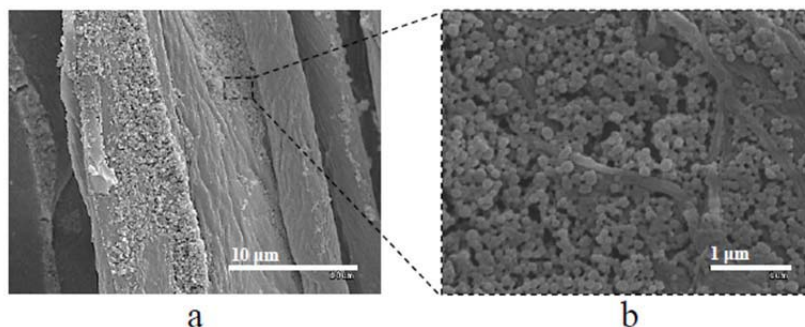


Figura 71. Imágenes de SEM de tejido de algodón tratado mediante el método 2: a) fibras de algodón con nanopartículas depositadas (también en niveles inferiores de las fibras del tejido); b) detalle de la imagen en la que se muestra la abundancia de nanopartículas y su colocación entre las microfibrillas de celulosa.

Las imágenes de SEM correspondientes al tejido tratado mediante el método 2 indican un aumento en el grado de recubrimiento de las fibras del tejido de algodón respecto al método 1. La mayor abundancia de nanopartículas sobre las fibras de algodón se atribuye principalmente al incremento de la concentración de nanopartículas en el baño de aplicación. Asimismo, se observa que las nanopartículas, a pesar de estar muy próximas las unas de las otras, mantienen su integridad e individualidad, y no presentan indicios de compactación (Figura 71b). Este hecho sugiere que el proceso de aplicación a temperatura ambiente no favorece el aumento de movilidad de las cadenas poliméricas de EC, evitando el efecto de compactación entre nanopartículas. No obstante, la alta concentración de nanopartículas empleada dio lugar a la deposición de multicapas de nanopartículas sobre la superficie de las fibras de algodón. El grado de recubrimiento parece ser satisfactorio, puesto que no sólo se observó presencia de nanopartículas en todas las fibras de la superficie textil, sino también en niveles inferiores de fibras del tejido.

Tejido de algodón tratado mediante el método 3: Influencia de Desmodur N100

En el método 3 (apartado 3.2.7), a fin de mejorar la fijación de las nanopartículas al tejido, se estudió la influencia de la incorporación de Desmodur N100 (llevada a cabo previamente a la incorporación de nanopartículas) sobre la superficie y morfología de las fibras tratadas. En el presente método se mantuvo la misma concentración de nanopartículas empleada en el método 2, es decir, una relación entre el tejido de algodón, la cantidad de EC presente en la dispersión y el peso total de dispersión de 1:1:7. Asimismo, en este procedimiento se utilizó una dispersión de nanopartículas

previamente reticuladas. La morfología de las fibras tratadas mediante el método 3 se presenta en la Figura 72.

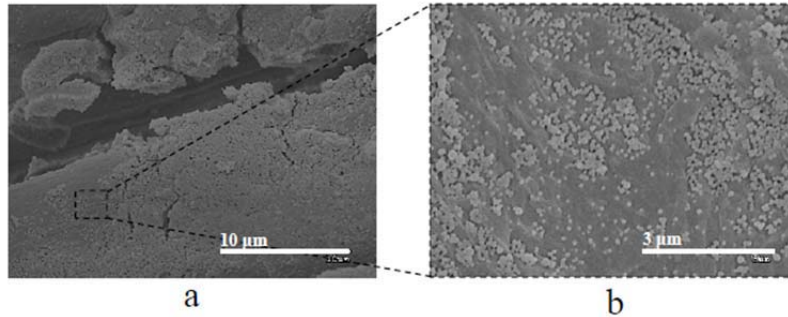


Figura 72. Imágenes de SEM de tejido de algodón tratado mediante el método 3: a) fibras de algodón con nanopartículas depositadas en multicapas; b) detalle de la imagen en la que se muestran nanopartículas en contacto directo con la superficie de la fibra.

La incorporación del agente reticulante se llevó a cabo con la finalidad de mejorar el anclaje y por tanto la durabilidad de las nanopartículas sobre el tejido de algodón mediante la reacción del poliisocianato depositado en el tejido con los grupos hidroxilo del algodón y de las nanopartículas. Por consiguiente, la aplicación de las nanopartículas se llevó a cabo en las condiciones necesarias para inducir dicha reacción (50°C, 24h), las cuales fueron determinadas en el apartado 4.2.2.1. Las imágenes de SEM pusieron de manifiesto una gran cantidad de partículas depositadas sobre la superficie de las fibras. Se observa asimismo acumulación de partículas formando multicapas (Figura 72a). Este resultado se atribuye a la elevada concentración de nanopartículas y el prolongado tiempo empleado para su aplicación sobre el tejido (24h). No obstante, a pesar de utilizar una temperatura de 50°C y producirse una deposición de nanopartículas en múltiples capas, éstas mantienen su individualidad, tal y como se aprecia en la Figura 72b.

Tejido de algodón tratado mediante el método 4: Influencia de la disminución de la concentración de nanopartículas y unificación de etapas de reticulación y aplicación

En el método 4 se utilizó también un tejido pretratado con Desmodur N100 a una concentración del 5% en acetato de etilo. No obstante, a fin de evitar la deposición de nanopartículas en multicapas se disminuyó la concentración de nanopartículas en el baño de aplicación. En este método, en lugar de concentrar la dispersión de nanopartículas, una vez evaporado el solvente se adicionó una cantidad de agua equivalente a la pérdida de masa producida durante el proceso de evaporación.

Asimismo, se unificaron las etapas de reticulación de nanopartículas y aplicación de nanopartículas sobre el tejido en un solo paso. Por tanto, se espera que durante la aplicación al tejido tenga lugar simultáneamente la reticulación de la EC de las nanopartículas y su fijación mediante enlaces covalentes al tejido. En la Figura 73 se representa de forma esquemática los procesos que se espera que tengan lugar en el método 4 “Unificación de etapas”.

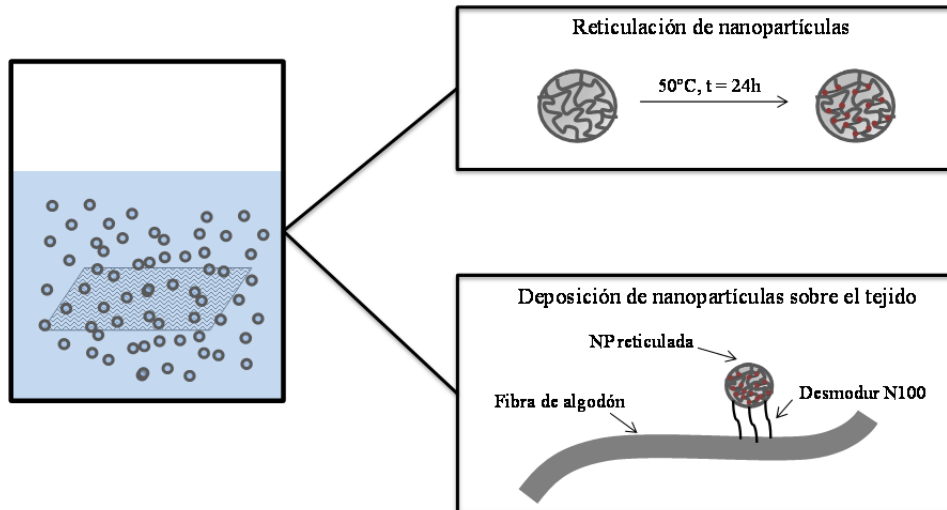


Figura 73. Representación esquemática del método 4, en el que tiene lugar simultáneamente la reticulación de nanopartículas y la aplicación de éstas sobre el tejido.

La observación por SEM reveló cambios la superficie de las fibras de algodón tratadas mediante el método 4, tal y como se muestra en la Figura 74.

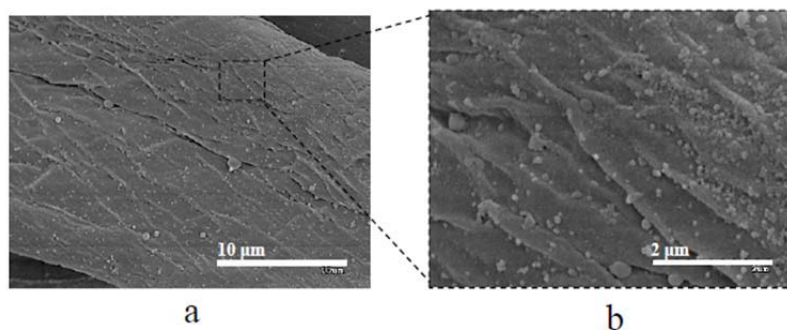


Figura 74. Imágenes de SEM de tejido de algodón tratado mediante el método 4: a) fibra de algodón con nanopartículas distribuidas por toda la superficie, b) detalle de la imagen a).

Las imágenes de SEM (Figura 74), revelan las diferencias en la deposición de nanopartículas respecto a los métodos en los que se emplea una elevada concentración de nanopartículas en el baño de aplicación (métodos 2 y 3). Como se puede observar, las nanopartículas se encuentran distribuidas de manera más uniforme sobre la superficie de las fibras, sin formar multicapas. Este cambio se atribuye principalmente a la menor concentración de nanopartículas en la dispersión y a la mayor velocidad de agitación empleada durante la aplicación al tejido. En estas condiciones, se sugiere que las nanopartículas al depositarse sobre el substrato textil, se ven repelidas entre ellas debido al potencial zeta que presentan las nanopartículas en su superficie, favoreciéndose así su distribución homogénea. Por tanto, a pesar de mantener el tejido en contacto con la dispersión de partículas durante un tiempo prolongado (24h), las condiciones del método 4 evitan la formación de estratos múltiples de partículas sobre las fibras. Asimismo, se observó un grado de recubrimiento elevado, puesto que prácticamente todas las fibras de la superficie del tejido presentan nanopartículas depositadas. De igual modo que en los métodos 2 y 3, este método 4 de aplicación también tiene alcance sobre las fibras de algodón ubicadas en niveles inferiores. En resumen, de los cuatro métodos estudiados, este método es el que parece presentar los resultados más satisfactorios en cuanto al proceso de deposición de las nanopartículas sobre el tejido. Sin embargo, se observaron esferas o partículas de dimensiones correspondientes a la escala de las micras, cuyas características sugieren que no pertenecen a las nanopartículas de EC formadas una vez evaporado el acetato de etilo de la nano-emulsión. En la Figura 75 se muestra la imagen de una esfera de dimensiones micrométricas con su correspondiente ampliación de la superficie.

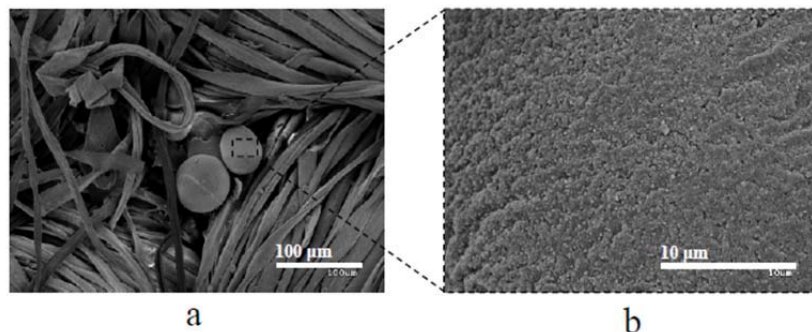
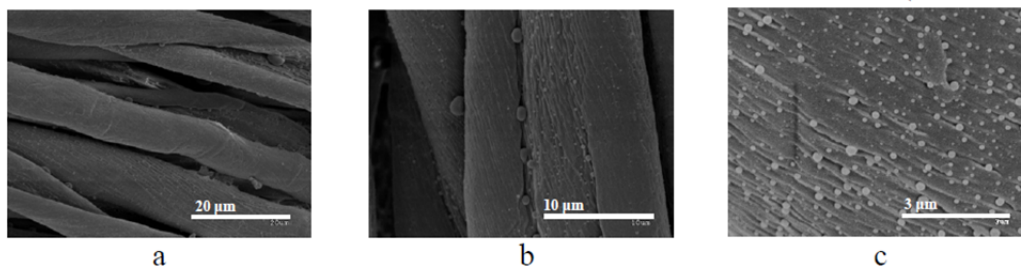


Figura 75. Imágenes de SEM de tejido de algodón tratado mediante el método 4: a) microesferas ubicadas en el punto de cruce de trama y urdimbre, b) detalle de la superficie de una de las microesferas, en el que se observa una gran cantidad de partículas de menor tamaño.

Como se puede apreciar, sobre la superficie de la esfera, aparentemente lisa, se encuentran depositadas una gran cantidad de nanopartículas, cuyas dimensiones sí que corresponden a las nanopartículas de EC preparadas a partir del sistema de nano-emulsión. La afinidad que muestran las partículas por esta superficie conduce a pensar que las esferas del tamaño de micras consisten en partículas de poliisocianato cuya formación tiene lugar durante el proceso de aplicación al tejido. Se deduce, por tanto, que en las condiciones empleadas el film de Desmodur N100 depositado sobre la superficie de las fibras se desprende formando partículas de una amplia dispersión de tamaños, sobre las cuales se colocan las nanopartículas de EC.

A fin de comprobar los efectos producidos sobre el film durante la aplicación de nanopartículas, dos tejidos pretratados con Desmodur N100 (5% de concentración en acetato de etilo) se sometieron a procesos que imitaban las condiciones de aplicación de nanopartículas del método 4, pero en el que sólo se emplearon o bien una solución acuosa de tensioactivo (3% p/p Solutol HS15 en agua) o bien agua MilliQ. Las imágenes de SEM de dichos tejidos se presentan en la Figura 76.

Pretratamiento Desmodur N100 5% + Solución acuosa Solutol HS15 3% (24h, 50°C)



Pretratamiento Desmodur N100 5% + Agua MilliQ (24h, 50°C)

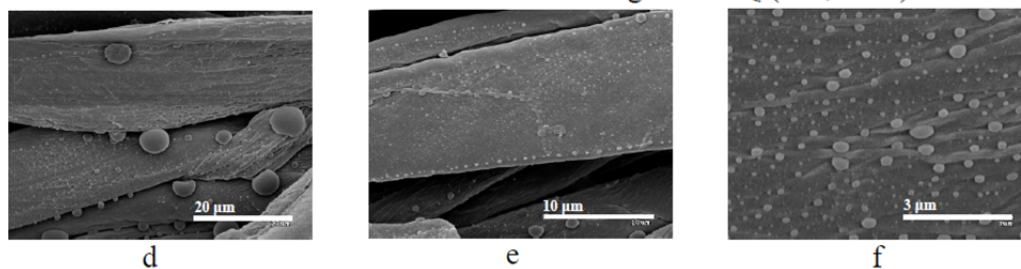


Figura 76. Tejidos con pretratamiento de Desmodur N100 5%: a), b), c) sumergidos durante 24h a 50°C en una solución acuosa de Solutol 3%; d), e), f) sumergidos durante 24h a 50°C en agua MilliQ.

Como se puede observar, la superficie de las fibras textiles queda recubierta por una gran cantidad de partículas de elevada polidispersidad. Este efecto se da independientemente de si el tejido ha sido sumergido en una solución acuosa de tensioactivo o sólo en agua. Estos resultados sugieren que no es el tensioactivo el que promueve la destrucción del film de Desmodur N100 formado sobre el tejido. Las imágenes observadas por SEM señalan que simplemente en presencia de agua y bajo las condiciones del método 4 (50°C, 24h) se produce una reestructuración parcial del film de Desmodur N100, el cual parece estar en exceso, que daría lugar a la formación de partículas de diversos tamaños sobre la superficie de las fibras. Dicha formación de partículas podría ser atribuida a dos procesos, que podrían darse de forma simultánea. Por un lado, el exceso de Desmodur N100 que no ha sido fijado mediante reacción con la superficie del tejido, puede desprenderse y formar partículas debido a su insolubilidad en agua. Por otro lado, además de la reacción esperada entre el poliisocianato y la celulosa del algodón, puede tener lugar una reacción secundaria, la hidrólisis del polihexametilendiisocianato. El proceso de pretratamiento del tejido con Desmodur N100 se lleva a cabo en ausencia de agua, por lo tanto, la interacción del isocianato sólo puede tener lugar con las cadenas celulósicas del tejido de algodón, ya que no reacciona con el solvente empleado (acetato de etilo). Dicho proceso de pretratamiento es el que da lugar a la formación de un film sobre las fibras de algodón, tal y como se ha mostrado anteriormente en la Figura 68. No obstante, el proceso posterior de aplicación de nanopartículas sobre el tejido pretratado tiene lugar en medio acuoso. En estas condiciones se puede producir la reacción de hidrólisis del poliisocianato (Figura 77a), ya que éste parece estar en exceso sobre la superficie textil, y existe una elevada área de contacto entre el agente reticulante y el agua. Esta reacción conlleva la formación de una amina, que a su vez puede reaccionar con otra molécula de isocianato (Figura 77b), dando lugar a la formación de poliurea (Hirai, 1999). Por lo tanto, la formación de las partículas observadas por SEM a partir de los films de Desmodur N100 también podría deberse a la hidrólisis de Desmodur N100 y posterior reacción de las aminas formadas con otras moléculas de isocianato.

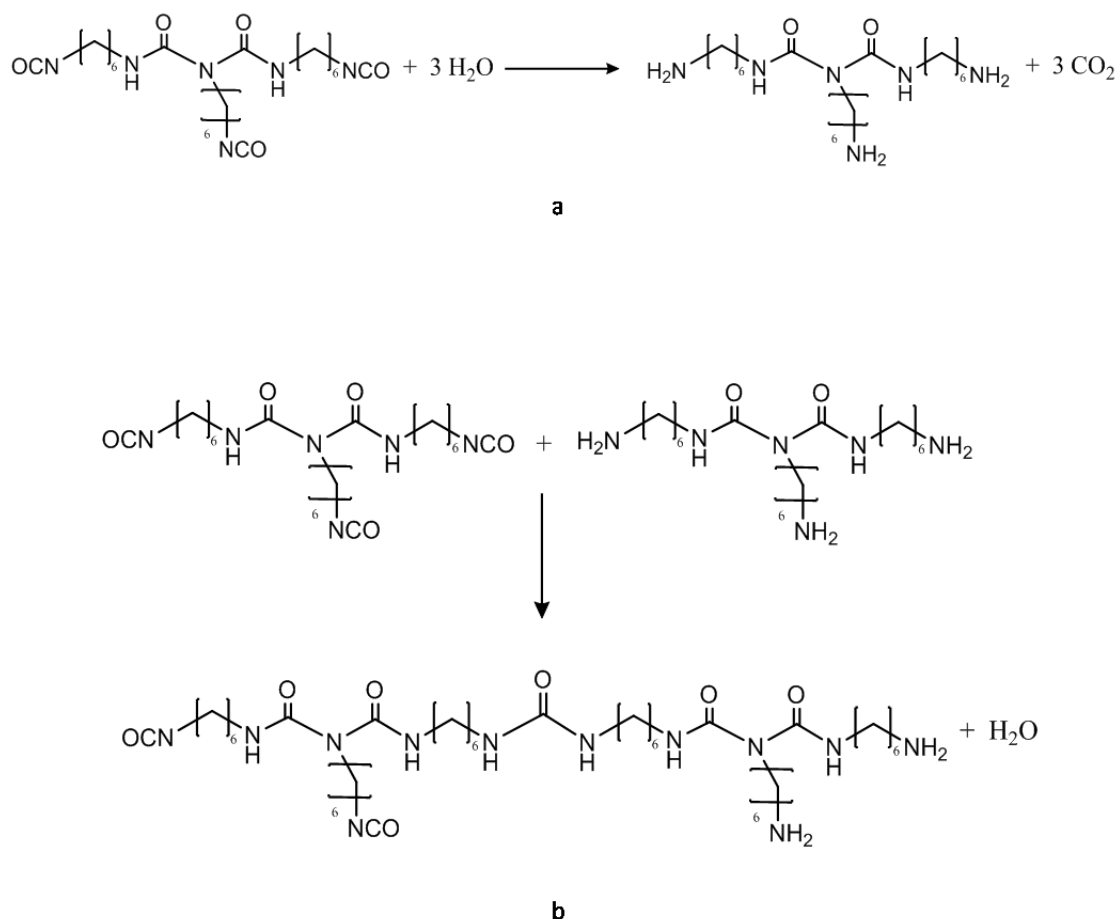


Figura 77. Reacciones colaterales de Desmodur N100: a) Hidrólisis de Desmodur N100; b) Reacción de Desmodur N100 con la amina producto de su hidrólisis.

En base a los resultados obtenidos se llevó a cabo un estudio en el que se disminuyó la concentración de Desmodur N100 en el pretratamiento del tejido a fin de determinar si existe un límite de concentración por debajo del cual el poliisocianato no forma las partículas observadas anteriormente por SEM.

Influencia de la concentración de Desmodur N100 en la etapa de pretratamiento del tejido

El objetivo de este estudio es la determinación de la concentración adecuada de Desmodur N100 para evitar el exceso de agente reticulante, y por tanto la formación de micropartículas sobre las fibras de algodón. Para ello, el proceso de pretratamiento del tejido se llevó a cabo con diferentes concentraciones de Desmodur N100 en acetato de etilo, menores al 5%. Posteriormente, los tejidos fueron tratados imitando las condiciones de aplicación de nanopartículas del método 4 (50°C, 24h), pero utilizando sólo agua MilliQ. Finalmente, los efectos causados sobre la superficie de la fibra en

función de la concentración de Desmodur N100 se evaluaron mediante SEM. En la Tabla XXIII se presentan las observaciones realizadas sobre el tejido para las diferentes concentraciones de Desmodur N100 empleadas.

Tabla XXIII. Resumen de las observaciones realizadas por SEM sobre los tejidos de algodón pretratados a diferentes concentraciones de Desmodur N100 y sumergidos posteriormente en agua (50°C, 24h).

Concentración de Desmodur N100 (%) en el pretratamiento del tejido	Observación de film sobre las fibras de algodón	Observación de micropartículas
2	✓	✓
0,5	✓	✓
0,005	✗	✗
0,0005	✗	✗

Mediante observación por SEM se pudo apreciar que para concentraciones de Desmodur N100 del 2% y el 0,5% las fibras quedan totalmente recubiertas de partículas y algunas todavía conservan parte del film formado previamente. Sin embargo, parece ser que cuando se disminuye la concentración de Desmodur N100 hasta diez veces menos (de 5% a 0,5%), el grado de recubrimiento de las fibras por las partículas formadas es menor y el tamaño de los aglomerados disminuye (no llegan a formarse aglomerados tan grandes). Estos resultados sugieren que incluso la concentración de Desmodur N100 del 0,5% (10 veces menor que la inicial) es excesiva. Sin embargo, los tejidos pretratados con concentraciones del 0,005% y el 0,0005% mostraron un aspecto muy similar al del algodón no tratado. Mediante la observación por SEM no se apreciaron partículas ni films depositados sobre la superficie de las fibras. Estos resultados sugieren que las concentraciones empleadas no son suficientemente altas como para dar lugar a la formación de partículas. En la Figura 78 se muestran imágenes de SEM representativas de los tejidos pretratados con las diferentes concentraciones de Desmodur N100.

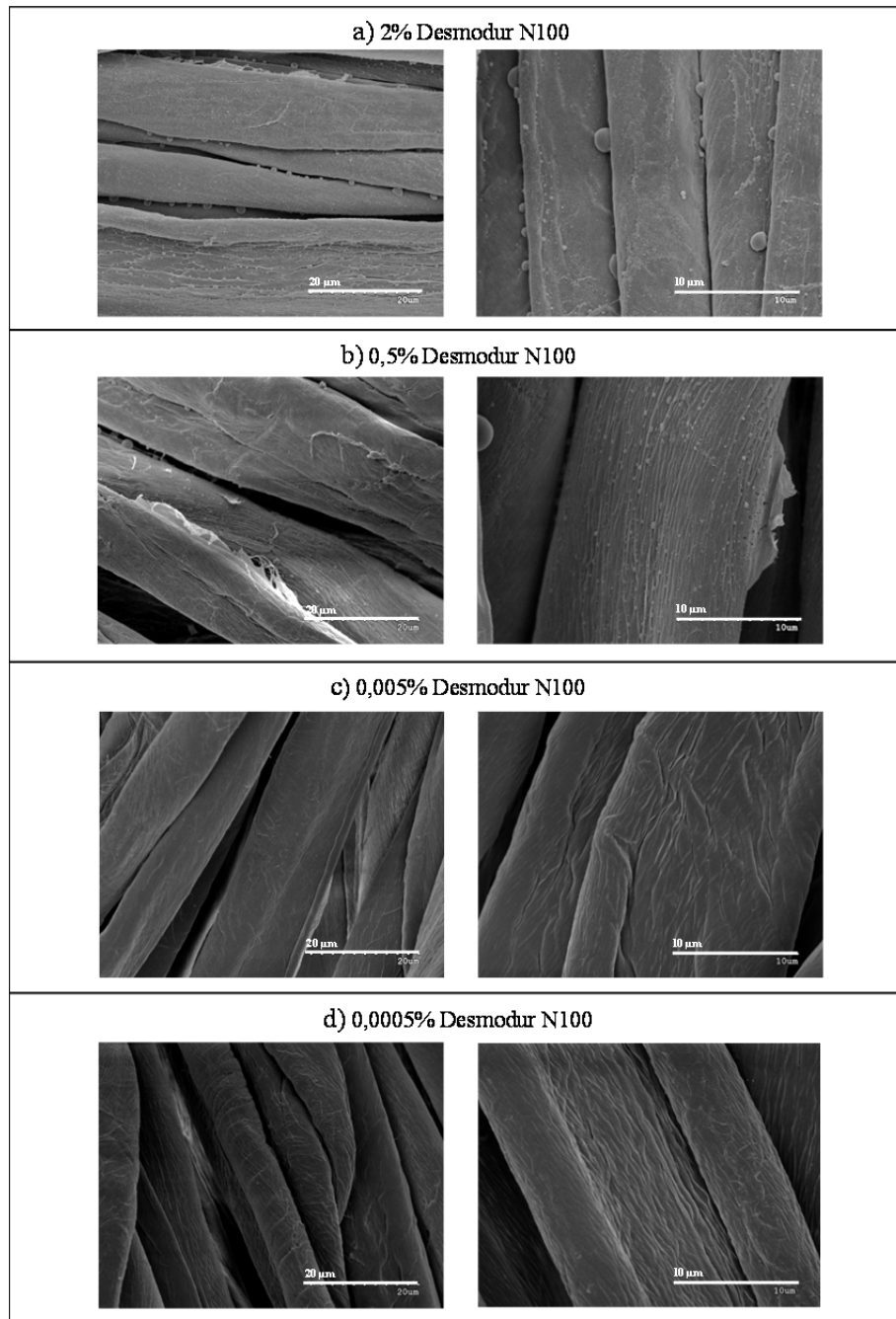


Figura 78. Imágenes de SEM de los tejidos tratados mediante “Pretratamiento Desmodur N100 + Agua MilliQ (24h, 50°C)” a diferentes concentraciones de Desmodur N100: a) 2%, b) 0,5%, c) 0,005%, d) 0,0005%.

Las imágenes de SEM ponen de manifiesto las diferencias en la superficie de las fibras según la concentración empleada en el pretratamiento del tejido. Los restos de films y las partículas formadas a las concentraciones de 2% y 0,5% son fácilmente identificables. Se consideró que dichas concentraciones no eran apropiadas para realizar los pretratamientos, puesto que suponen un exceso de agente reticulante. Aunque no se observaron diferencias en las fibras de algodón tratadas con las concentraciones más

bajas de Desmodur N100 (0,005% y 0,0005%) y las fibras de algodón no tratado, el agente reticulante puede causar modificaciones en la superficie del algodón. Mediante la técnica de SEM no sería posible evaluar estos cambios. Asimismo, los resultados obtenidos a partir del espectro de FT-IR (ATR) del tejido pretratado con Desmodur N100 a una concentración del 5% indicaron que esta técnica tampoco es la adecuada para evaluar la deposición del poliisocianato sobre el sustrato textil. Por ello, los tejidos tratados con dichas concentraciones fueron evaluados mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), que permite analizar los cambios experimentados por la superficie del tejido hasta una profundidad de unos 10 nm (Mitchell, 2005; Topalovic, 2007).

4.3.2.2. Estudio de la modificación superficial de las fibras por XPS

El estudio de la modificación superficial (aproximadamente en los primeros 10 nm) de las fibras de algodón mediante el pretratamiento con Desmodur N100 a bajas concentraciones (0,005% y 0,0005% p/p) se llevó a cabo mediante el análisis del tejido por XPS. Mediante esta técnica se registraron los espectros generales, que ofrecen una idea global de la composición de la superficie, y los espectros de alta resolución para O_{1s} , C_{1s} y N_{1s} , a partir de los cuales se puede determinar con mayor precisión la concentración de cada uno de los elementos mencionados y sus respectivas funcionalidades químicas asociadas. En la Figura 79 se muestra el espectro general de los tejidos después de los respectivos pretratamientos con Desmodur N100 (concentraciones de 0,005% y 0,0005% p/p en acetato de etilo), así como el del tejido de algodón no tratado. La similitud entre los tres espectros presentados se atribuye principalmente a la baja concentración de Desmodur N100 aplicada sobre el tejido.

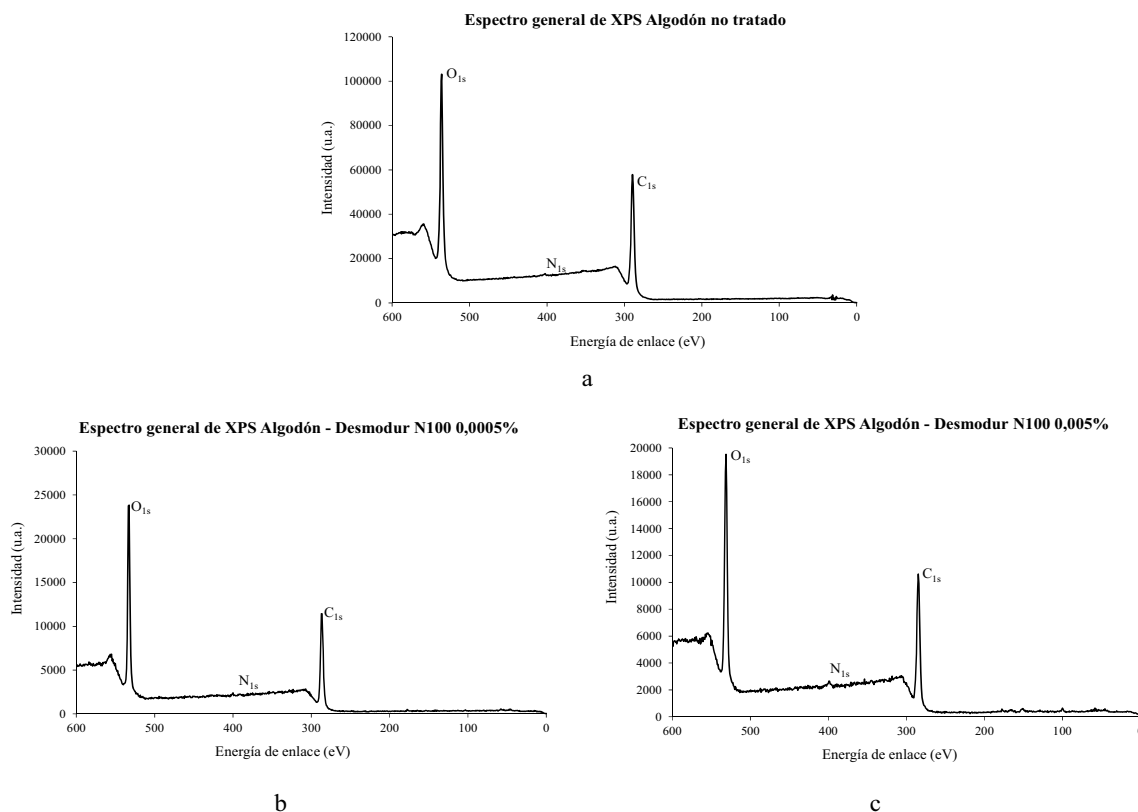


Figura 79. Espectros generales de XPS: a) Algodón no tratado; b) Algodón-Desmodur N100 0,0005%; c) Algodón-Desmodur N100 0,005%.

En los espectros generales de XPS se muestran las señales de los elementos detectados en la superficie del algodón según su energía de enlace. Como era de esperar, los principales elementos detectados en el espectro general de la superficie de algodón no tratado (Figura 79a) son el carbono y el oxígeno, que aparecen a energías de enlace de 289 eV y 536 eV respectivamente. Asimismo, este espectro, correspondiente a algodón blanqueado, es muy similar a otros espectros de algodón blanqueado encontrados en la literatura (Topalovic, 2007). La débil señal de nitrógeno en el espectro de algodón no tratado, que aparece a una energía de enlace alrededor de 400 eV, puede atribuirse a contaminación de la muestra o bien a trazas de materia nitrogenada de la fibra de algodón que no ha sido totalmente eliminada después de los procesos de lavado y blanqueo del algodón. La materia nitrogenada del algodón forma parte de las sustancias proteicas, las cuales se encuentran principalmente en el lumen de la fibra y en la pared primaria (Wakelyn, 2007). Los espectros generales de algodón correspondientes a los pretratamientos con Desmodur N100 muestran un aspecto muy similar. Como se comenta anteriormente, la similitud entre los espectros con pretratamiento y el espectro de algodón no tratado se atribuye principalmente a la baja concentración de Desmodur

N100 aplicado sobre el tejido. No obstante, en el espectro general del algodón pretratado con Desmodur N100 a una concentración del 0,005% p/p (Figura 79c) se intuye un ligero aumento de la intensidad de señal correspondiente al nitrógeno, atribuida al uso de una mayor concentración de Desmodur N100 en la solución de pretratamiento. Asimismo, cabe tener en cuenta que las señales de nitrógeno observadas en los espectros generales de los tejidos de algodón pretratado corresponden a la suma de la contribución del nitrógeno del algodón no tratado y del nitrógeno correspondiente a la incorporación del poliisocianato.

La información cuantitativa de la composición química en la superficie del algodón se obtiene principalmente de la relación atómica O/C y de la proporción relativa de los diferentes estados químicos del C_{1s}. A partir de las integraciones de área de los espectros de alta resolución de C_{1s}, O_{1s} y N_{1s}, corregidas mediante el factor de sensibilidad, se obtuvo la concentración de cada uno de dichos elementos en las muestras analizadas, las cuales se presentan en la Tabla XXIV.

Tabla XXIV. Concentración atómica relativa (%) de C, O y N obtenida a partir de los espectros de alta resolución de XPS y relación atómica O/C.

Muestra	Concentración atómica relativa (%)			Relación O/C
	C	O	N	
Algodón no tratado	62,7	36,9	0,4	0,59
Algodón – Desmodur N100 0,0005%	61,2	37,6	1,2	0,61
Algodón – Desmodur N100 0,005%	63,3	34,9	1,8	0,55

Como muestran los valores de la Tabla XXIV, el algodón no tratado presenta una concentración de carbono y oxígeno del 62,7% y el 36,9%, respectivamente. Esto supone una relación atómica O/C en la superficie del algodón correspondiente a 0,59. El resultado obtenido está de acuerdo con estudios previos de XPS en los que se evalúan las diferencias entre la superficie textil de algodón crudo y algodón blanqueado mediante diferentes métodos (Topalovic, 2007). Los tejidos pretratados con Desmodur N100 a concentraciones del 0,0005% y 0,005% presentan, respectivamente, una relación O/C correspondiente a 0,61 y 0,55. Respecto al tejido pretratado con una menor concentración de Desmodur N100 (0,0005%), se podría considerar que no hay apenas

diferencia en comparación con el tejido no tratado. No obstante, la relación O/C del tejido tratado con una mayor concentración de Desmodur N100 (0,005%) presenta una disminución de la relación O/C respecto al tejido no tratado, que podría atribuirse a la contribución de Desmodur N100 en la superficie textil. Asimismo, este tejido es el que mayor concentración de nitrógeno presenta, lo cual también se puede relacionar con la presencia de una mayor proporción de poliisocianato.

La información referente a los estados químicos del C_{1s} se obtiene mediante el análisis del espectro de alta resolución correspondiente al C_{1s} de cada una de las muestras. A fin de comparar las diferencias entre el tejido no tratado y los tejidos con pretratamiento de Desmodur N100, en la Figura 80 se representa la superposición de dichos espectros.

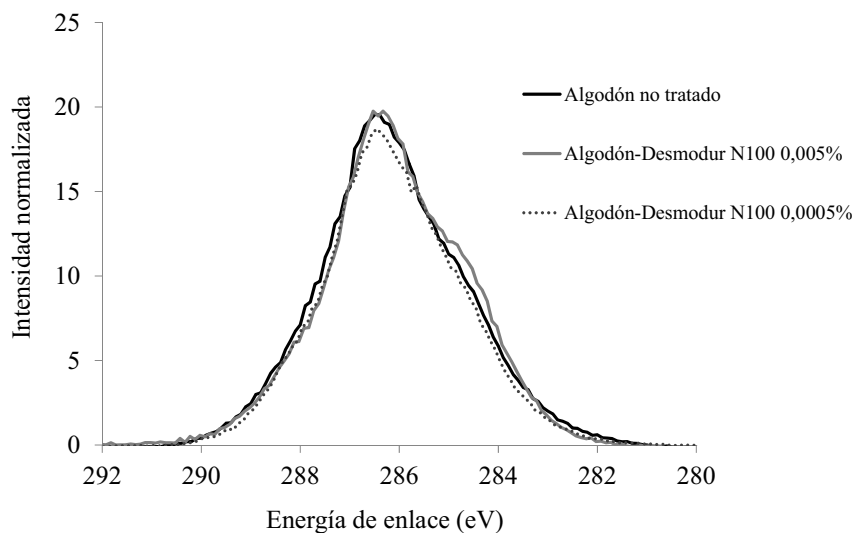
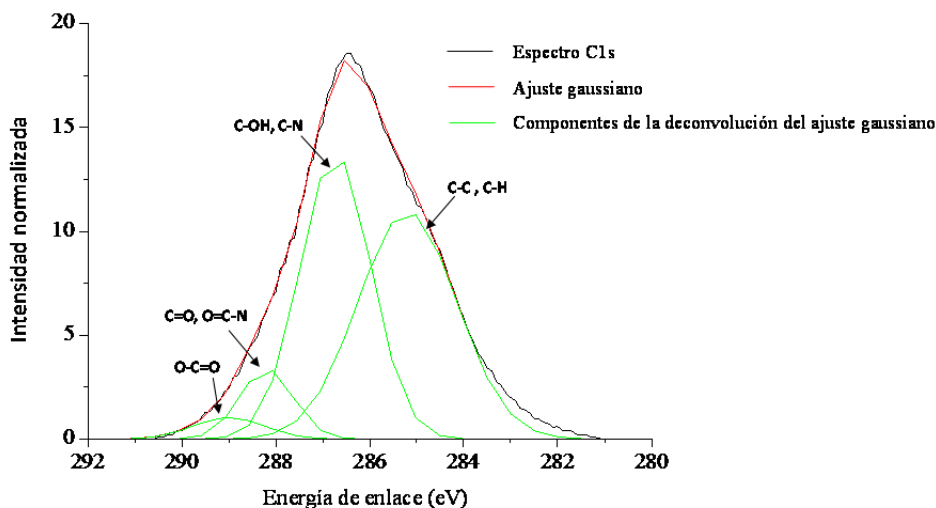


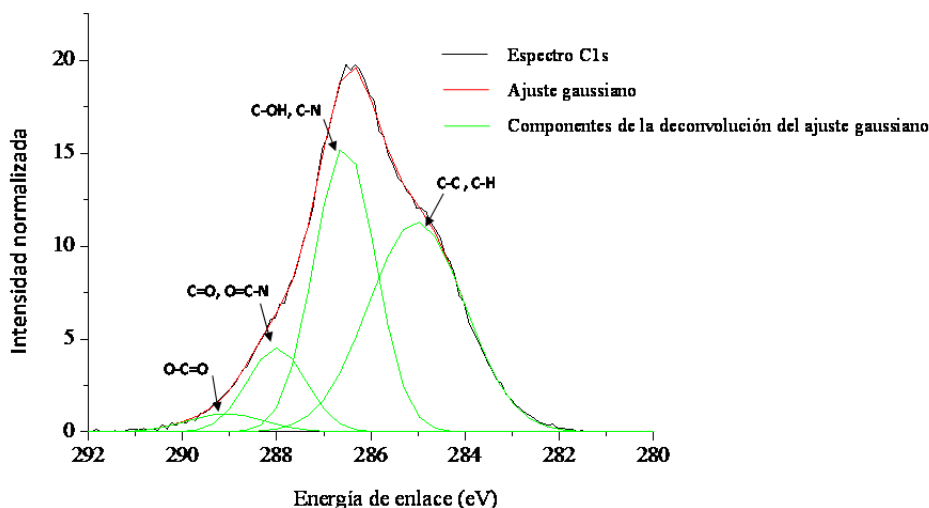
Figura 80. Espectros XPS de alta resolución de C_{1s} para algodón no tratado, algodón-Desmodur N100 0,0005% y algodón-Desmodur N100 0,005%.

La superposición de los espectros de alta resolución correspondientes al C_{1s} (Figura 80) evidencia la gran similitud existente entre los espectros de algodón no tratado y de algodón-Desmodur N100 0,0005%. Sin embargo, el espectro correspondiente a la muestra algodón-Desmodur N100 0,005%, a pesar de presentar una altura de pico muy similar a la del algodón no tratado, muestra un mayor ensanchamiento en el lado derecho (≈ 285 eV), que lo diferencia del tejido no tratado y que se atribuye a una diferente proporción en las funcionalidades del C_{1s} del tejido pretratado respecto al tejido no tratado. A partir de los resultados obtenidos en el porcentaje de nitrógeno y las diferencias en el espectro de alta resolución del C_{1s} , el tejido seleccionado para posteriores estudios fue el “Algodón-Desmodur N100 0,005%”.

A fin de obtener información más detallada sobre la composición química de la superficie del tejido, se realizó un análisis del espectro de alta resolución del C_{1s} mediante deconvolución de picos. Los picos que integran el espectro de alta resolución representan los principales estados químicos del C_{1s} . Por lo tanto, la deconvolución del espectro de alta resolución del C_{1s} presenta una aproximación de la proporción en la que se encuentran los diferentes estados químicos del carbono presente en la superficie de la muestra. En la Figura 81 se muestran los espectros de alta resolución de C_{1s} deconvolucionados correspondientes al tejido de algodón no tratado y al tejido seleccionado (Algodón-Desmodur N100 0,005%). Cada uno de los espectros de XPS de C_{1s} está integrado por 4 componentes, cuyas áreas representan la proporción relativa de las diferentes funcionalidades del C_{1s} .



a



b

Figura 81. Deconvolución correspondiente a los espectros XPS de alta resolución de C_{1s} : a) Algodón no tratado; b) Algodón-Desmodur N100 0,005%.

Comúnmente, el espectro XPS del C_{1s} de los materiales celulósicos se integra principalmente de cuatro componentes: C1, C2, C3 y C4. La componente C1 corresponde a carbono enlazado a hidrógeno o a otro carbono (-C-H,-C-C) y presenta una energía de enlace de ≈ 285 eV; C2 se asigna al carbono enlazado a un solo átomo de oxígeno mediante enlace simple (-C-O) y su energía de enlace asociada es de $\approx 286,5$ eV, mientras que C3, que presenta una energía de enlace de ≈ 288 eV, corresponde al carbono enlazado a dos átomos de oxígeno mediante enlace simple o bien a grupos carbonilo (un átomo de carbono enlazado a oxígeno mediante enlace doble) (O-C-O,

C=O); finalmente, la componente C4 se asigna a átomos de carbono unidos a un carbonilo y a otro oxígeno mediante enlace simple (O-C=O), y presenta una energía de enlace asociada de ≈ 289 eV (Hon, 1984; Hon, 1986). La energía de enlace de C_{1s} correspondiente al carbono unido mediante enlace simple a un átomo de nitrógeno (C-N) se sitúa en el mismo intervalo que la del carbono unido a un átomo de oxígeno (C-O). Como se ha observado en el análisis de concentración atómica relativa, tanto el tejido no tratado como el tejido tratado contienen cierto porcentaje de nitrógeno. Por tanto, la componente C2 estará integrada principalmente por C-O pero también puede presentar cierta proporción de C-N. Asimismo, la energía de enlace de C_{1s} con un carbonilo y un átomo de nitrógeno (O=C-N) coincide con la correspondiente a la componente C3 (C=O, O-C-O) y por consiguiente, cierta proporción de C3 se podría asignar a la funcionalidad O=C-N.

El espectro de alta resolución de C_{1s} correspondiente al tejido de algodón no tratado (Figura 81a) muestra deconvolucionadas las cuatro componentes principales del carbono típicas de los materiales celulósicos, las cuales se representan mediante un ajuste gaussiano. Cualitativamente, se puede observar que los estados químicos más abundantes corresponden a las componentes C1 y C2, como cabría esperar debido a la naturaleza de la celulosa. La componente C1 corresponde a los C-C y C-H, mientras que la componente C2 se atribuye a los grupos hidroxilo existentes en las moléculas de β -glucosa de las que se compone la estructura de la celulosa. El espectro de alta resolución de C_{1s} correspondiente al tejido pretratado con Desmodur N100 (Figura 81b) no presenta diferencias destacables respecto al espectro de algodón no tratado, como era de esperar a partir de los resultados obtenidos mediante el análisis de la concentración atómica relativa, los cuales señalan una baja concentración de Desmodur N100 sobre la superficie del tejido. Como cabría esperar, las componentes mayoritarias son la C1 y la C2, debido a que la superficie sigue constituyéndose principalmente de celulosa.

Mediante la integración de áreas de cada una de las componentes del ajuste gaussiano se estimó la proporción (expresada en porcentaje) de las diferentes funcionalidades del C_{1s} , las cuales se muestran en la Tabla XXV.

Tabla XXV. Área relativa (%) de cada componente del ajuste gaussiano para las diferentes funcionalidades de C_{1s} de algodón no tratado y algodón- Desmodur N100 0,005%.

Muestra	Área relativa (%) de cada componente del ajuste gaussiano para las diferentes funcionalidades de C_{1s}			
	C-C, C-H	C-OH, C-N	C=O, O=C-N	O-C=O
Algodón no tratado	46,86	42,06	7,86	3,24
Algodón-Desmodur N100 0,005%	45,88	39,73	11,21	3,17

Las diferencias entre el tejido de algodón no tratado y el tejido después del pretratamiento con Desmodur N100 0,005% son sutiles. Las funcionalidades C=O/O=C-N de C_{1s} del tejido pretratado son las que presentan una mayor diferencia de porcentaje respecto al tejido no tratado (casi el 4%). Este resultado puede atribuirse al incremento en grupos O=C-N causado por la reacción entre los grupos hidroxilo de la celulosa del algodón y los grupos cianato de Desmodur N100 (Figura 82). Dicha reacción es la que se espera que tenga lugar para facilitar el posterior anclaje de las nanopartículas de etilcelulosa sobre el tejido de algodón. Asimismo, los datos de las proporciones relativas de cada funcionalidad de C_{1s} (Tabla XXV), están en consonancia con el ligero aumento en la concentración de nitrógeno determinado para la muestra pretratada, correspondiente al 1,8% (Tabla XXIV). Por consiguiente, ambos resultados sugieren que el Desmodur N100 se encuentra presente en la superficie del tejido a una baja concentración y que posiblemente haya reaccionado con el algodón.

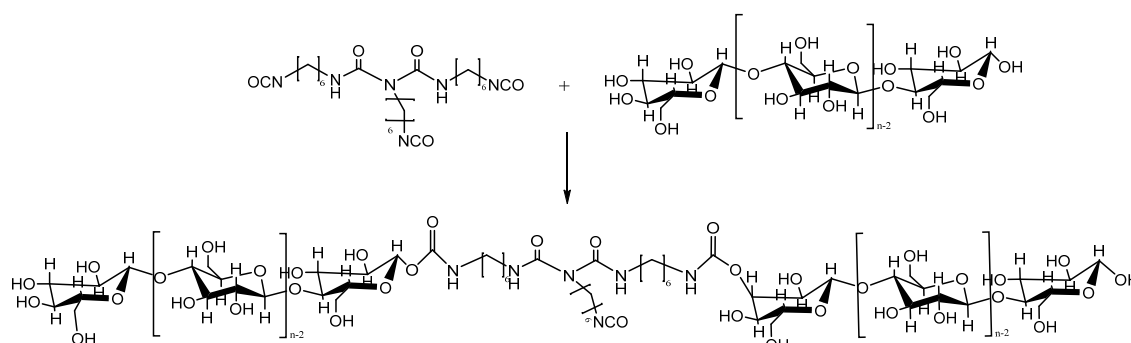
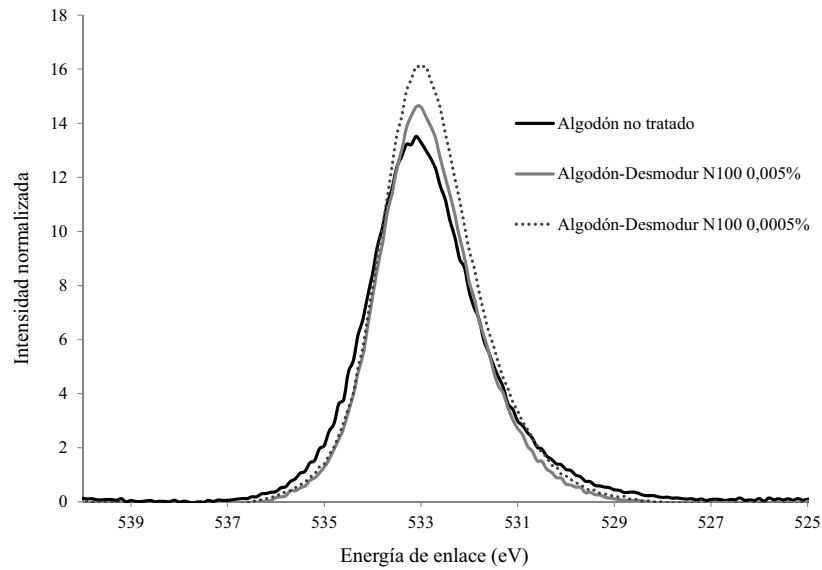
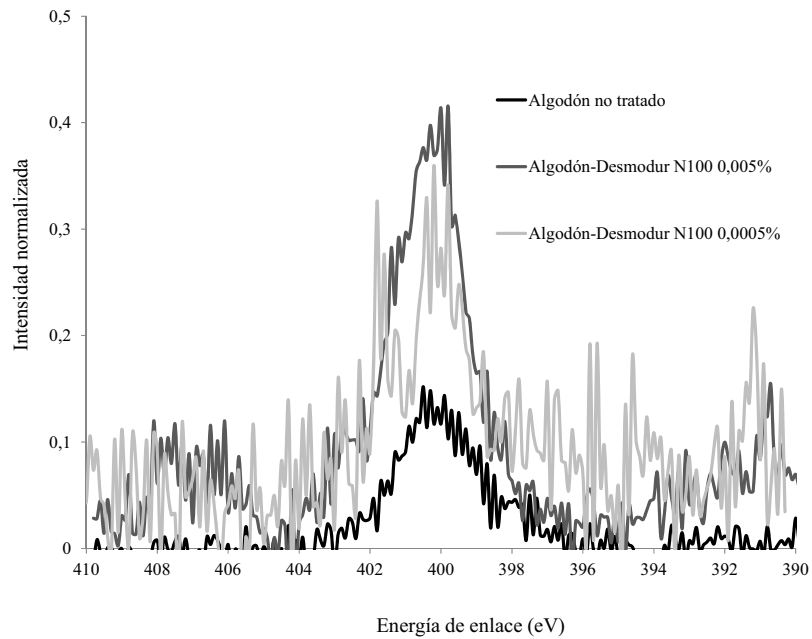


Figura 82. Reacción de reticulación entre las cadenas de celulosa del algodón y Desmodur N100.

A fin de obtener un análisis más completo de la superficie, se evaluaron los espectros XPS de alta resolución de O_{1s} y N_{1s} , los cuales se muestran en la Figura 83.



a



b

Figura 83. Espectros XPS de alta resolución para algodón no tratado, algodón-Desmodur N100 0,0005% y algodón-Desmodur N100 0,005%: a) O_{1s} ; b) N_{1s} .

Los espectros de alta resolución de O_{1s} (Figura 83a) se encuentran centrados a una energía de enlace de aproximadamente 533 eV y presentan curvas muy similares. Las diferentes áreas correspondientes a cada pico concuerdan con el porcentaje de oxígeno determinado para cada una de las muestras (Tabla XXIV).

En cuanto a los espectros de alta resolución de N_{1s} (Figura 83b), debido a la baja concentración atómica de este elemento, muestran una baja relación señal/ruido. No obstante, la comparación entre el tejido no tratado y los tejidos tratados con Desmodur N100 revela diferencias en el área ocupada por los picos, los cuales se encuentran centrados a una energía de enlace de aproximadamente 400 eV.

En conclusión, la técnica de XPS aplicada para evaluar el grado de recubrimiento de las fibras del tejido de algodón con el reticulante Desmodur N100 ha permitido poner de manifiesto que la modificación de la superficie textil mediante el pretratamiento con una concentración de Desmodur N100 del 0,0005% es prácticamente indetectable. Sin embargo, los resultados obtenidos a partir del tejido pretratado una concentración de Desmodur N100 del 0,005% sugieren que la superficie del tejido ha experimentado ciertos cambios, indicando la presencia del agente reticulante en una baja concentración y la posible formación de enlaces covalentes entre el poliisocianato y la celulosa. Por consiguiente, se espera que dichas modificaciones en la superficie del algodón favorezcan la posterior fijación de nanopartículas sobre el sustrato textil.

4.3.3. Evaluación de las propiedades protectoras frente la radiación UV de los tejidos tratados con nanopartículas.

A fin de valorar la protección frente a la radiación UV que ofrecen los tejidos tratados con nanopartículas se llevaron a cabo medidas de transmitancia del tejido, a partir de las cuales se puede determinar el factor de protección ultravioleta siguiendo las directrices de la norma AS/NZS 4399/1996.

El tejido tratado mediante el método 1 (apartado 3.2.6.), en el que se aplicó una concentración baja de nanopartículas sobre el tejido con tratamiento térmico, fue descartado para realizar esta evaluación debido al escaso recubrimiento que presentan las fibras de algodón. Con la finalidad de estudiar los diferentes factores que podrían contribuir en la capacidad de protección de los tejidos, se evaluaron las siguientes muestras a modo de referencia: tejido de algodón no tratado, a partir del cual se evalúa la contribución del sustrato textil de partida; tejido de algodón con pretratamiento de

Desmodur N100 5% y posterior inmersión en agua ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $t = 24\text{h}$), a partir del cual se estudia la influencia de las partículas formadas por la reacción de Desmodur N100 con agua, y tejido tratado con NPs de EC (sin filtro solar), a partir del cual se valora la contribución del polímero. En la Tabla XXVI se presenta un resumen de las principales diferencias de las condiciones en la que se ha llevado a cabo el tratamiento de los tejidos.

Tabla XXVI. Resumen de las principales condiciones de tratamiento de los tejidos medidos por transmitancia.

Muestra de tejido	Pretratamiento Desmodur N100 5%	Composición NPs	Concentración NPs en el baño de aplicación	Condiciones de tratamiento del tejido	
				T ($^{\circ}\text{C}$)	t (horas)
Ref. Tejido no tratado	No	-	-	-	-
Ref. Desmodur N100	Sí	-	- (agua)	50	24
Ref. NPs EC	No	EC	Alta (10%)	25	1
Tejido tratado Método 2	No	EC:FS	Alta (10%)	25	1
Tejido tratado Método 3	Sí	EC:FS:NCO	Alta (10%)	50	24
Tejido tratado Método 4	Sí	EC:FS:NCO	Baja (0,7%)	50	24

Según las condiciones de cada tratamiento, se espera encontrar diferencias en la capacidad de protección frente a la radiación UV de los tejidos. En la Figura 84 se representa la transmitancia de los tejidos en función de la longitud de onda en el intervalo de radiación UVA y UVB.

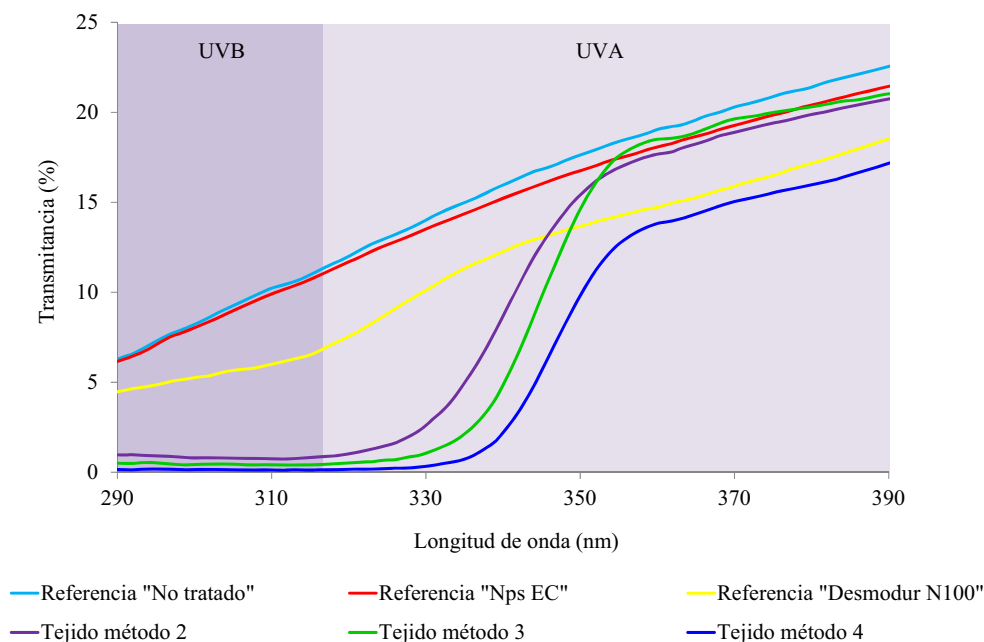


Figura 84. Espectros de transmitancia de los tejidos de algodón (de referencia y tratados mediante los métodos 2, 3 y 4) en el intervalo de radiación UVA y UVB.

Los tejidos de referencia “No tratado” y “NPs EC” muestran curvas de transmitancia en función de la longitud de onda muy similares. Los datos obtenidos sugieren que las NPs de EC por sí mismas no disminuyen el porcentaje de radiación UV transmitida a través del tejido, ya sea por dispersión, reflexión o absorción. Este resultado es atribuible a que la etilcelulosa presenta una composición química muy similar a la del algodón. Asimismo, debido al pequeño tamaño de las NPs, no se espera que la deposición de éstas sobre las fibras de algodón cause una obstrucción en los espacios abiertos del tejido, lo cual generaría cierta disminución en el tamaño de poro y por consiguiente se reduciría la proporción de radiación transmitida de manera directa. Por lo tanto, se sugiere que la deposición de nanopartículas de EC sobre el tejido de algodón no influye en los factores que determinan la capacidad de protección del algodón frente a la radiación UV. Las observaciones mediante SEM (Figura 85) apoyan los resultados obtenidos.

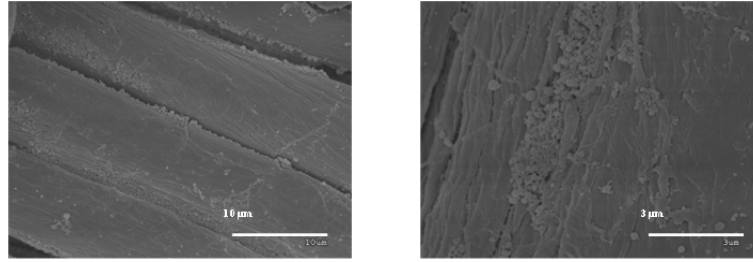


Figura 85. Imágenes de SEM de tejidos tratados mediante el método 2 con nanopartículas de EC (Referencia “NPs EC”).

Como se muestra en las imágenes de la Figura 85, las fibras de algodón tratadas con NPs de EC presentan, cualitativamente, un grado elevado de recubrimiento, puesto que se observó la presencia de nanopartículas sobre prácticamente todas las fibras de la superficie del tejido. Sin embargo, las curvas de transmitancia señalan que las NPs de EC depositadas sobre el tejido de algodón no disminuyen la proporción de luz transmitida a través de las muestras. En cambio, la referencia “Desmodur N100” muestra una forma de curva distinta, en la que se aprecia un descenso similar de transmitancia en ambas regiones de la radiación ultravioleta (UVA y UVB). Este resultado se atribuye principalmente a la presencia de micropartículas. Las microsferas de mayor tamaño se colocan preferentemente en los puntos de cruce entre la dirección de trama y la de urdimbre, tal como se muestra en la Figura 86.

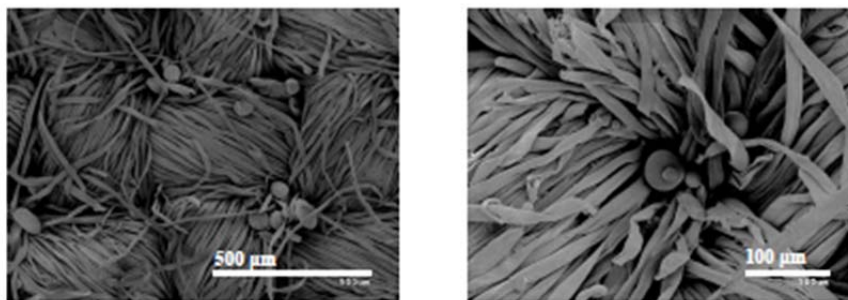


Figura 86. Imágenes de SEM del tejido de referencia “Desmodur N100” (pretratamiento con Desmodur N100 5% y posterior inmersión en solución acuosa (Solutol HS15 3%, 24h, 50°C).

Se sugiere que este factor obstaculiza la transmisión de radiación a través de algunos poros del tejido, y por tanto podría causar cierta disminución en la transmitancia UVA y UVB. Asimismo, es posible que el Desmodur N100 en exceso haya reaccionado con el agua, dando lugar finalmente a la formación de poliureas alifáticas, las cuales son utilizadas ampliamente por numerosas empresas, como por ejemplo X-Calibur, Sprayfoam, Bomanite, etc. como recubrimiento de superficies protectoras frente a

diversos factores ambientales, entre ellos la radiación UV. No se han encontrado referencias bibliográficas científicas sobre la interacción de la luz UV con las poliureas alifáticas; no obstante, sus aplicaciones parecen indicar que poseen la capacidad de reflejar la radiación UV, puesto que protegen a otros materiales de la degradación por exposición a la luz UV pero no poseen una estructura (como por ejemplo anillos aromáticos) que indique que puedan absorber la radiación UV. Por consiguiente, se sugiere que si tiene lugar la formación de partículas de poliurea que quedan depositadas sobre la superficie del tejido, éstas puedan ejercer cierta protección frente a la radiación UV.

Los tejidos con nanopartículas que contienen filtro solar presentan una drástica disminución de transmitancia en la región UVB (la más perjudicial), en la que los valores se mantienen constantes y muy cercanos a cero, lo cual fue atribuido a la capacidad de absorción del filtro solar. La región de radiación frente a la cual los tejidos presentan un mayor descenso de transmitancia corresponde a la región de máxima absorción del filtro solar, cuyo espectro de absorción en el intervalo de radiación UV se presenta en la Figura 87.

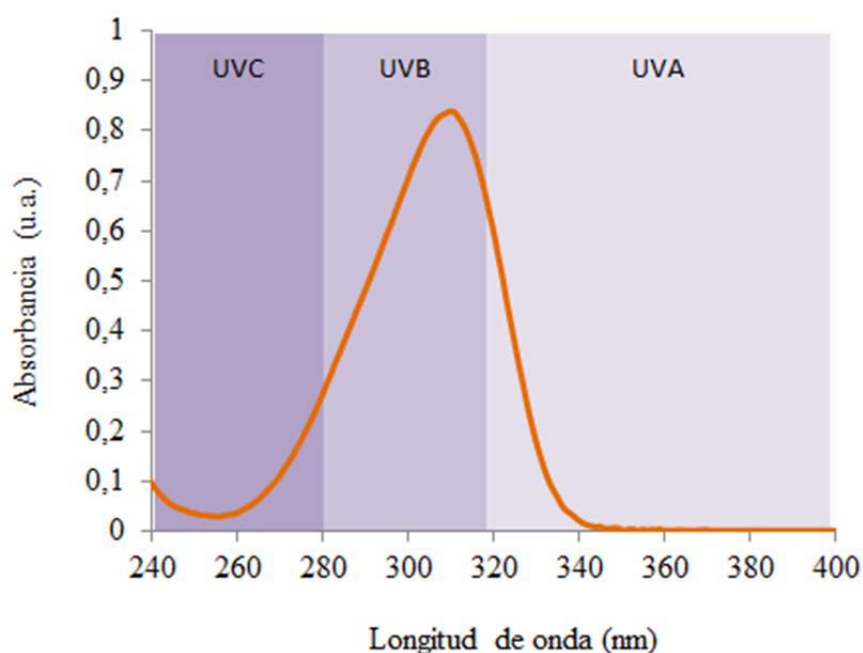


Figura 87. Espectro de absorción del filtro solar disuelto en etanol en el rango de radiación UV.

A partir de aproximadamente los 330 nm, la transmitancia de los tejidos comienza a ascender. Los tejidos tratados mediante los métodos 2 y 3 alcanzan valores similares a los del tejido no tratado a partir de 352 nm. Sin embargo, el tejido de referencia Desmodur N100 y el tejido tratado mediante el método 4 consiguen también reducir la

transmitancia de la zona UVA, lo cual se atribuyó al efecto bloqueador de las micropartículas formadas. Para el tejido tratado mediante el método 3 se esperaría un efecto similar en el intervalo de radiación UVA al encontrado en el tejido de referencia “Desmodur N100” y en el tejido tratado mediante el método 4, ya que también se empleó tejido pretratado con una concentración de Desmodur N100 del 5%. Sin embargo, no se observa una disminución de transmitancia en dicho rango de radiación. Asimismo, mediante las observaciones por SEM realizadas sobre la muestra no se detectaron micropartículas. Esta diferencia se atribuyó a la mayor concentración de nanopartículas en la dispersión, la cual favorecería la reacción de Desmodur N100 con la etilcelulosa de las nanopartículas, disminuyendo la proporción de Desmodur N100 en exceso disponible para formar micropartículas. En la Tabla XXVII se presentan diferenciados los valores promedio de transmitancia correspondientes a las regiones de radiación UVA y UVB.

Tabla XXVII. Valores promedio de transmitancia de los tejidos de referencia y los tejidos tratados con NPs EC con filtro solar incorporado en el rango de radiación UVA y UVB, acompañados de sus correspondientes desviaciones estándar.

Muestra de tejido	Transmitancia UVA (%)	Transmitancia UVB (%)
Ref. Tejido no tratado	18,6 ± 0,6	8,7 ± 1
Ref. NPs EC	17,3 ± 0,5	8,5 ± 0,4
Ref. Desmodur N100	13,8 ± 0,1	5,3 ± 0,1
Tejido Método 2 (NPs EC:FS)	13,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1
Tejido Método 3 (NPs EC:FS:NCO)	13,0 ± 0,3	0,5 ± 0,1
Tejido Método 4 (NPs EC:FS:NCO)	9,8 ± 0,2	0,2 ± 0,1

Como cabía esperar, el tejido no tratado es el que presenta un mayor porcentaje de transmitancia, tanto en la región UVA como en la región UVB. Estos valores corresponden a la proporción de radiación ultravioleta que es capaz de atravesar el tejido, tanto directamente, a través de los espacios abiertos del tejido (poros), como de manera difusa, a través del material textil. La transmisión de la radiación de manera difusa se debe al hecho de que las fibras textiles no son objetos opacos. Los materiales textiles, por sí mismos, presentan cierta capacidad de protección frente a la radiación UV que depende, entre otros factores, del tipo de fibra, del grosor del tejido, de la porosidad, etc. Asimismo, es un hecho conocido que mediante el proceso de blanqueo

se disminuye la protección correspondiente a un sustrato textil debido a la eliminación de sustancias en la materia prima que protegen de la radiación UV, como por ejemplo pigmentos naturales (Akgun, 2010). Los valores de transmitancia del tejido de algodón empleado en este trabajo (tejido de algodón 100%, blanqueado, sin blanqueantes ópticos) son similares a los de otros tejidos de algodón blanqueados encontrados en la literatura (Merdan, 2012; Shateri-Khalilabad, 2013). El tejido tratado con NPs de EC presenta resultados muy similares a los del tejido no tratado, como era de esperar a partir de sus correspondientes curvas de transmitancia. La disminución de la transmitancia UVA y UVB del tejido “Ref. Desmodur N100” concuerda con el planteamiento propuesto anteriormente, en el que se sugiere que la disminución de transmitancia de este tejido tiene lugar debido a la obstrucción parcial de los espacios abiertos del tejido causada por la deposición de micropartículas y a la posible capacidad de éstas de reflejar la radiación UV, lo cual se consideraría como un efecto bloqueador físico.

En cuanto a las muestras de tejido tratado con nanopartículas de EC con filtro solar incorporado, se puede observar una disminución notable de la transmitancia frente a la radiación UVB. La comparación entre los diferentes métodos de aplicación de las nanopartículas con filtro solar sobre tejido de algodón muestra una evolución en la disminución de la transmitancia al pasar del método 2 al método 4, que indica que los cambios introducidos en cada método contribuyen en la mejora de la protección del tejido frente a la radiación UV. Los valores más bajos de transmitancia se obtuvieron mediante la aplicación del método 4 (descrito en el apartado 3.2.7), en que se emplea una menor concentración de nanopartículas en comparación con los métodos 2 y 3, quedando éstas distribuidas de manera más uniforme. Este resultado indica que la deposición de nanopartículas formando multicapas obtenida a partir de los métodos 2 y 3 (Figura 71 y Figura 72, respectivamente) no implica una mayor absorción de radiación UV. Asimismo, en los métodos 3 y 4 el tejido fue previamente tratado con una solución de Desmodur N100 en acetato de etilo. Por consiguiente, cabría tener en cuenta la posible contribución de las micropartículas en la disminución de la transmitancia de radiación UV del tejido.

A partir de los valores de transmitancia de los tejidos se determinó el factor de protección ultravioleta (UPF), en el cual se tiene en cuenta la diferente acción eritemal de la radiación UVA y UVB. El UPF corresponde a la medida cuantitativa de la

efectividad de un tejido para proteger la piel frente a la radiación UV, y se calcula mediante la Ecuación 19.

$$UPF = \frac{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta\lambda} \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde E_{λ} es el espectro eritemal según CIE (Comité Internacional de Iluminación) (CIE, 1998), S_{λ} es la irradiancia espectral solar, T_{λ} es la transmitancia espectral del tejido, $\Delta\lambda$ es la anchura de banda (nm) y λ es la longitud de onda (nm).

Este parámetro es un valor importante que sirve como referencia para evaluar la protección de los tejidos frente a la radiación UV. El etiquetado que indica la categoría de protección UV de las prendas de vestir se regula en correspondencia con los valores de UPF, según la norma AS/NZS 4399/1996. Los valores de UPF, con sus respectivas categorías de protección, se muestran en la Tabla XXVIII.

Tabla XXVIII. Valores promedio de UPF, grado de UPF y categoría de protección UVR de los tejidos de referencia y los tejidos tratados con NPs EC con filtro solar incorporado, según la norma AS/NZS 4399/1996 (el error está estimado como la desviación estándar; * protección insuficiente, no entra en la categoría).

Muestra	UPF promedio	Grado UPF	Categoría de protección UVR
Referencia "No tratado"	9,1 ± 0,8	5	*
Referencia "NPs EC"	10 ± 0,4	5	*
Referencia "Desmodur N100"	15 ± 0,7	10	*
Tejido Método 2	47 ± 2	45	Protección excelente
Tejido Método 3	73 ± 4	50+	Protección excelente
Tejido Método 4	90 ± 3	50+	Protección excelente

Los valores de UPF de los tejidos de referencia no alcanzan el valor mínimo a partir del cual la norma AS/NZS 4399/1996 establece que hay cierto grado de protección, por lo tanto, se podría considerar que dichos tejidos presentan una protección insuficiente frente a la radiación UV. Los tejidos en los que se ha llevado a cabo la incorporación de nanopartículas de EC funcionalizadas con filtro solar presentan, todos ellos, un elevado factor UPF, que se corresponde con una categoría de protección UV excelente. Se pueden apreciar diferencias en el grado de UPF atendiendo al método de aplicación. La

comparación entre los diversos valores corrobora que el factor de protección obtenido depende del método de aplicación de las nanopartículas. El tejido tratado mediante el método 4 es el que presenta un mayor valor de UPF promedio. Este resultado se atribuyó principalmente a la distribución de nanopartículas sobre la fibras de algodón observada por SEM (Figura 74). Por lo tanto, se sugiere que el hecho de tener un recubrimiento de nanopartículas más compacto y de mayor grosor (métodos 2 y 3) no implica mayor capacidad de protección. Este resultado pone de manifiesto que un factor importante para conseguir una buena protección frente a la radiación UV reside en una distribución de nanopartículas sobre la superficie de las fibras lo más homogénea posible, evitando el fenómeno de aglomeración.

A partir de los resultados obtenidos, se concluyó que el método 4 es el método más adecuado de los estudiados para la aplicación de nanopartículas sobre el tejido de algodón. No obstante, se creyó conveniente modificar la etapa de pretratamiento del tejido con Desmodur N100, a fin de evitar la reestructuración del film de Desmodur N100 en medio acuoso y las posibles reacciones de hidrólisis y formación de poliurea. Por este motivo, la concentración de Desmodur N100 empleada en la solución de pretratamiento (5% p/p) se disminuyó hasta un valor del 0,005% p/p. Como se describió en el apartado anterior (4.4.2.), a esta concentración de Desmodur N100 se evita la formación de micropartículas sobre el tejido que tiene lugar durante la aplicación de nanopartículas. Con fines comparativos, se evaluó también el tejido de algodón tratado mediante el método 4 pero sin pretratamiento con solución de Desmodur N100. Para diferenciar ambas muestras, en adelante se identificará al tejido sin pretratamiento como “tejido método 4_SP” y al tejido pretratado con una solución de Desmodur N100 0,005% como “tejido método 4_CP”. Las imágenes de SEM de las muestras “tejido método 4_SP” (Figura 88a) y “tejido método 4_CP” (Figura 88b) presentan similar deposición de nanopartículas sobre el sustrato textil. Debido a la baja concentración de Desmodur N100 empleado en el proceso de pretratamiento del tejido, se asume que todas las nanopartículas observadas corresponden a nanopartículas de EC con filtro solar incorporado, y no a los posibles productos de reacción de Desmodur N100 en la fase acuosa.

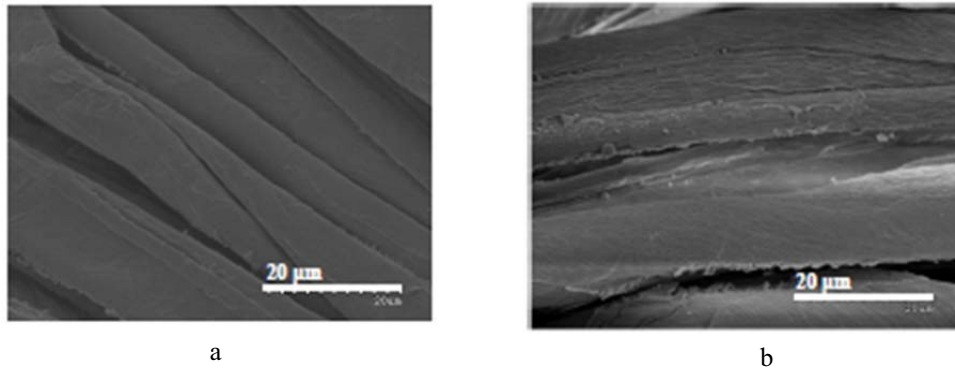


Figura 88. Imágenes de SEM de tejidos tratados: a) “tejido método 4_SP”, b) “tejido método 4_CP”.

En las medidas de transmitancia del “tejido método 4_CP” se espera obtener resultados diferentes respecto al tejido en el que el pretratamiento con Desmodur N100 se llevó a cabo con una concentración del orden de 10^3 veces mayor. Por otro lado, debido a la baja concentración empleada en el pretratamiento del “tejido método 4_CP” no se esperan diferencias destacables en cuanto a la capacidad de protección frente a la radiación UV en comparación con el “tejido método 4_SP”. En la Figura 89 se representa la transmitancia de “Tejido método 4_SP” y “Tejido método 4_CP” en función de la longitud de onda, para el intervalo de radiación UVA y UVB. Asimismo, se utilizó como tejido de referencia algodón pretratado con una concentración de Desmodur N100 de 0,005% y posteriormente sumergido en agua (24h, 50°C), imitando las condiciones de deposición de las nanopartículas. A dicho tejido, cuya transmitancia en función de la longitud de onda se presenta conjuntamente en la Figura 89, se le identificará como “Referencia Desmodur N100 0,005%”.

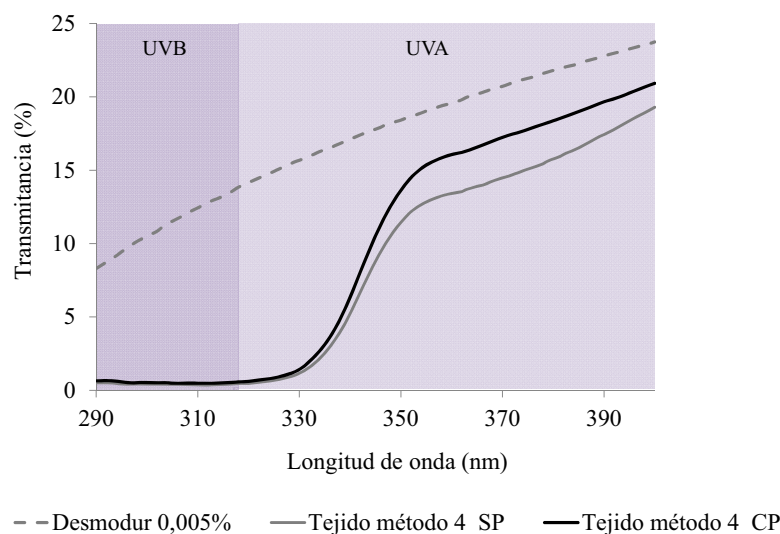


Figura 89. Espectros de transmitancia de los tejidos de algodón en el intervalo de radiación UVA y UVB.

Como se aprecia en la gráfica de la Figura 89, el tejido pretratado con una concentración de Desmodur de 0,005% presenta una curva muy similar a la del tejido no tratado (Figura 84). Estos datos sugieren que el bajo valor de concentración de Desmodur N100 en el pretratamiento del tejido no modifica la transmitancia del sustrato textil. Asimismo, los tejidos tratados con NPs EC:FS:NCO muestran valores prácticamente constantes y muy cercanos a cero en el intervalo de longitudes de onda de radiación UVB. En cuanto al intervalo de radiación UVA, a longitudes de onda inferiores a 350 nm, las curvas correspondientes al “Tejido método 4_SP” y el “Tejido método 4_CP” se mantienen muy próximas entre sí, mostrando posteriormente cierta diferencia de aproximadamente un 2% de transmitancia entre 350 nm y 400 nm. En la Tabla XXIX se presentan los correspondientes valores promedio de transmitancia en los intervalos de radiación UVA y UVB.

Tabla XXIX. Valores promedio de transmitancia del tejido de referencia y los tejidos tratados con NPs EC con filtro solar incorporado en el rango de radiación UVA y UVB (el error está estimado como la desviación estándar).

Muestra	Transmitancia UVA (%)	Transmitancia UVB (%)
“Referencia Desmodur N100 0,005%”	19,0± 0,1	10,9 ± 0,02
“Tejido método 4_SP” (NPs EC:FS:NCO)	10,7 ± 0,3	0,44 ± 0,02
“Tejido método 4_CP” (NPs EC:FS:NCO)	12,2 ± 0,1	0,61 ± 0,09

Como se puede observar en la Tabla XXIX, los valores promedio de transmitancia del tejido “Referencia Desmodur N100 0,005%” son bastante superiores a los de los tejidos tratados con nanopartículas. Asimismo, como cabía esperar a partir de la curva de transmitancia, estos valores son muy similares al del tejido no tratado (Tabla XXVII). Los valores promedio de transmitancia UVB correspondientes al “Tejido método 4_SP” y el Tejido método 4_CP” son muy bajos y similares entre ellos, como señalaban las correspondientes curvas de transmitancia. Las diferencias observadas en el intervalo de radiación UVA entre los 350 y 400 nm (Figura 89) se reflejan en el valor promedio de transmitancia UVA. No obstante, esta diferencia corresponde a $\approx 1,5\%$, por tanto, a pesar de presentar cierta variación, podría considerarse que los valores obtenidos para ambas muestras son del mismo orden. Por consiguiente, los datos obtenidos señalan que los tejidos tratados con NPs EC:FS:NCO presentan una disminución notable de la transmitancia en el intervalo de radiación UV, independientemente de la etapa de

pretratamiento, y por tanto se espera obtener un buen nivel de protección. A partir de los datos obtenidos, sería de esperar que las diferencias encontradas se reflejaran también en los valores de UPF, que se presentan en la Tabla XXX.

Tabla XXX. Valores promedio de UPF, grado de UPF y categoría de protección UVR de los tejidos de referencia y los tejidos tratados con NPs EC:FS:NCO, según la norma AS/NZS 4399/1996 (el error está estimado como la desviación estándar; * protección insuficiente, no entra en la categoría).

Muestra	UPF promedio	Grado UPF	Categoría de protección UVR
“Referencia Desmodur N100 0,005%”	8±0,2	5	*
“Tejido método 4_SP” (NPs EC:FS:NCO)	84±3	50+	Protección excelente
“Tejido método 4_CP” (NPs EC:FS:NCO)	69±4	50+	Protección excelente

Tal y como señalaban los datos de transmitancia, el tejido “Referencia Desmodur N100 0,005%” no presenta una protección suficiente frente a la radiación UV según la norma AS/NZS 4399/1996, mostrando un grado UPF igual al del tejido no tratado. En lo que respecta a los tejidos tratados con NPs EC:FS:NCO, se puede apreciar la diferencia en el valor de UPF promedio, atribuida a la menor transmitancia del “Tejido método 4_SP” en el intervalo de longitud de onda entre 350 nm y 390 nm. Como se puede observar, pequeñas diferencias en el valor de transmitancia implican una variación más destacable en el valor promedio de UPF de los tejidos estudiados. No obstante, en cuanto a grado UPF, ambos tejidos presentan un valor de 50+, y por lo tanto, respecto a la capacidad de protección frente a la radiación UV, ambos ofrecen una protección excelente, según la clasificación establecida por la norma AS/NZS 4399/1996.

Como se ha comentado anteriormente, los resultados obtenidos señalan que el pretratamiento con una baja concentración de Desmodur N100 (0,005%) no modifica la capacidad de protección frente a la radiación UV. No obstante, se espera que las fibras de algodón hayan sufrido cambios a nivel superficial debido a la aplicación de Desmodur N100 en la etapa de pretratamiento, favoreciendo el anclaje de las nanopartículas sobre el tejido de algodón. Con la finalidad de evaluar la contribución del agente reticulante aplicado en el pretratamiento del tejido, se llevó a cabo un estudio de resistencia al lavado utilizando el “Tejido método 4_CP”, y el “Tejido método 4_SP” a modo de referencia. Los resultados correspondientes a este estudio se presentan en el siguiente apartado (4.3.4).

4.3.4. Resistencia al lavado de los tejidos funcionales

La resistencia al lavado de los tejidos con protección frente a la radiación UV es una propiedad muy importante a tener en cuenta, ya que cuanto más resistencia ofrezcan las nanopartículas frente a los ciclos de lavado mayor durabilidad presentará el tejido funcional con propiedades protectoras. En la pérdida de la funcionalidad de los tejidos tratados en función de los ciclos de lavado pueden contribuir fundamentalmente dos aspectos: en primer lugar, la reducción de la cantidad de nanopartículas sobre la superficie textil y en segundo lugar, el posible efecto de difusión del filtro solar hacia el medio de lavado, ocasionando la disminución de concentración del principio activo en las nanopartículas ancladas al tejido. Los estudios de resistencia al lavado se han llevado a cabo en dos etapas:

➤ *Etapa 1: Resistencia al lavado en tejidos sin agente reticulante con NPs EC:FS*

En esta etapa se lleva a cabo un estudio cualitativo de la afinidad de las nanopartículas por el tejido de algodón y se evalúan los posibles cambios inducidos en las nanopartículas como consecuencia del medio de lavado con detergente convencional y la acción mecánica. La composición de las nanopartículas es EC:FS (no reticuladas) y los tejidos no han sido pretratados con Desmodur N100. Los tejidos evaluados han sido aquellos tratados mediante los métodos 1 y 2. Los ensayos de lavado se llevaron a cabo en condiciones suaves de agitación mecánica, según la metodología descrita en el apartado 3.2.8

➤ *Etapa 2: Resistencia al lavado en tejidos con agente reticulante con NPs EC:FS:NCO*

En esta etapa se lleva a cabo un estudio de la acción reticulante del Desmodur N100 entre las nanopartículas y el tejido de algodón. Para ello, se evaluó la resistencia al lavado bajo condiciones de agitación mecánica y relación carga/baño similares a las empleadas en un lavado doméstico (según la metodología descrita en el apartado 3.2.8). En este estudio se seleccionó el “tejido método 4_CP” (con pretratamiento de Desmodur N100 0,005%) y el “tejido método 4_SP” a modo de referencia, con la finalidad de valorar la influencia del agente reticulante y determinar si éste favorece la fijación de las nanopartículas sobre el tejido de algodón.

Etapa 1: Resistencia al lavado en tejidos sin agente reticulante con NPs EC:FS

Los tejidos tratados mediante los métodos 1 (baja concentración de NPs, tratamiento térmico) y 2 (alta concentración de NPs, T ambiente) fueron sometidos a tres ciclos consecutivos de lavado en condiciones suaves. Después de cada uno de los lavados, la superficie textil se evaluó mediante observación por SEM. En la Figura 90 se muestran imágenes representativas de SEM de los tejidos después de cada ciclo de lavado.

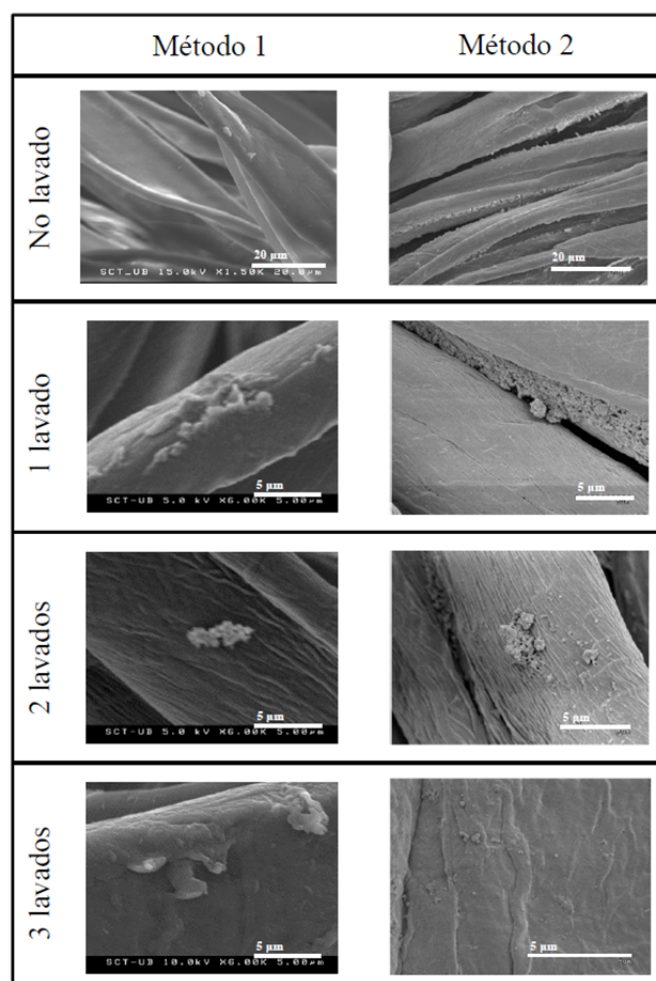


Figura 90. Imágenes de SEM de los tejidos tratados mediante los métodos 1 y 2 antes de lavar y después de cada uno de los ciclos de lavado.

Después de tres lavados, las fibras de algodón tratadas mediante ambos métodos mostraron presencia de nanopartículas. Sin embargo, la cantidad de nanopartículas depositadas sobre la superficie de las fibras textiles disminuye en función de los ciclos de lavado aplicados. La presencia de nanopartículas después de tres lavados consecutivos indica cierta afinidad entre el algodón y la etilcelulosa. Estos resultados

sugieren que en las fuerzas de interacción entre las nanopartículas y el tejido de algodón no sólo contribuyen las fuerzas físico-químicas, que en este caso corresponderían principalmente a fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno (fuerzas débiles). En caso de existir únicamente dichas fuerzas, cabría esperar una completa eliminación de nanopartículas durante los procesos de lavado.

Ambos métodos de aplicación de nanopartículas sobre el tejido de algodón (métodos 1 y 2) se llevaron a cabo en medio acuoso, a una temperatura de 25°C. Bajo estas condiciones experimentales, se puede considerar que el tejido de algodón (que está sumergido en la dispersión de nanopartículas) presenta un elevado contenido de agua y se encuentra por encima de su temperatura de transición vítrea, presentando una mayor movilidad y flexibilidad de las cadenas poliméricas de la región amorfa, que favorecería la fijación de las nanopartículas de EC. Esta hipótesis está en consonancia con el efecto plastificante del agua sobre el tejido de algodón y con las sugerencias planteadas en el apartado correspondiente al trabajo de adhesión (apartado 4.3.1.3).

Adicionalmente, en el método 1 se llevó a cabo un tratamiento térmico tras la deposición de las nanopartículas, sometiendo al tejido a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea de la etilcelulosa. Este proceso se aplicó con el objetivo de favorecer el anclaje de las nanopartículas sobre el sustrato textil debido al aumento de movilidad y flexibilidad de las cadenas de EC. No obstante, dicho tratamiento térmico probablemente también causa un efecto negativo, ya que se observó la compactación de las nanopartículas, que se atribuyó a la aplicación de temperatura por encima de la T_g de la EC y a la presión ejercida por el planchado doméstico. La compactación de nanopartículas no es un efecto deseable, ya que provoca una disminución del área de contacto entre la nanopartícula y el sustrato textil.

En el método 2, en el que se incrementó la concentración de nanopartículas en comparación con el método 1 pero no se aplicó tratamiento térmico, no se observó la compactación de nanopartículas. Las condiciones experimentales correspondientes a dicho método facilitarían la fijación de las NPs por parte de las cadenas poliméricas del tejido debido a la mayor movilidad de las mismas en medio acuoso. Sin embargo, no se espera que la EC se encuentre por encima de su T_g , y por tanto se considera que la EC no contribuye en el mecanismo de anclaje de las nanopartículas mediante la movilidad de sus cadenas poliméricas. Por otro lado, en el método 2 no se aplicó tratamiento térmico ni planchado estático, evitándose la compactación de nanopartículas y

favoreciendo de esta manera el área superficial de contacto entre las nanopartículas y el sustrato textil.

Durante el proceso de lavado también se dan las condiciones en las que el tejido de algodón vuelve a encontrarse por debajo de su Tg. Por un lado, este hecho dificulta en cierta medida la eliminación de las nanopartículas depositadas sobre el sustrato textil, ya que favorece el entrelazado con las nanopartículas. No obstante, por otro lado también se favorece la eliminación de las nanopartículas depositadas sobre el sustrato textil, puesto que la movilidad de las cadenas poliméricas puede facilitar la eliminación de nanopartículas mediante la agitación mecánica del lavado.

Por otra parte, no se aprecia una modificación en la morfología de las nanopartículas en función de los ciclos de lavado. Por lo tanto, el uso de detergente doméstico convencional y la acción mecánica aplicada en los ciclos de lavado no produce daños en las nanopartículas, ya que no se observan signos de erosión o deterioro. Este hecho confirma que el material seleccionado (nanopartículas de etilcelulosa) no sólo presenta cierta afinidad con el sustrato textil, sino que demuestra ser adecuado para su aplicación en tejidos que requieren lavados posteriores.

Como se describe anteriormente en el apartado 4.3.3, el tejido tratado mediante el método 1 (baja concentración de NPs) fue descartado para la posterior evaluación de las propiedades protectoras frente a la radiación UV. Éstas fueron evaluadas para los tejidos tratados mediante el método 2 (alta concentración de NPs) en función de los ciclos de lavado. La modificación de la transmitancia de los tejidos en función de los ciclos de lavado se valoró mediante la representación de la transmitancia en función de la longitud de onda, mostrada en la Figura 91.

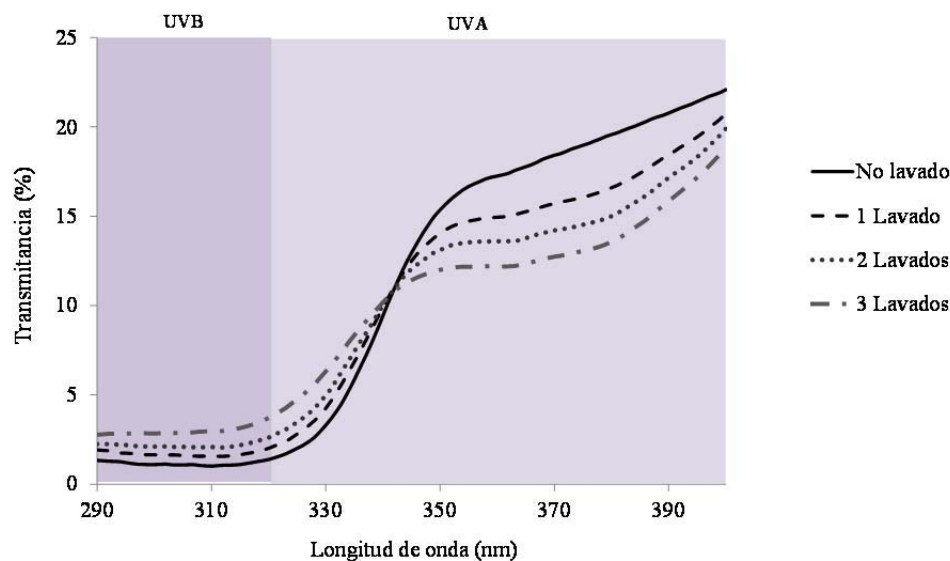


Figura 91. Transmitancia del tejido tratado mediante el método 2 antes de lavar y después de cada uno de los ciclos de lavado.

Se puede apreciar que, a medida que aumenta el número de lavados, disminuye la transmitancia en el intervalo de radiación UVA y aumenta en el intervalo de radiación UVB. Mediante los valores promedio de transmitancia de los tejidos correspondientes a la radiación UVA y UVB en función de los ciclos de lavado, presentados en la Tabla XXXI, se puede valorar la magnitud en la que varía la transmitancia del tejido en función de los ciclos de lavado.

Tabla XXXI. Valores promedio de transmitancia (UVA y UVB) del tejido tratado mediante el método 2 en función de los ciclos de lavado (el error es la desviación estándar).

Muestra	Transmitancia UVA (%)	Transmitancia UVB (%)
Tejido Método 2	13,6 ± 0,2	1,1 ± 0,05
Tejido Método 2_1 lavado	12,4 ± 0,1	1,7 ± 0,06
Tejido Método 2_2 lavados	11,8 ± 0,5	2,2 ± 0,4
Tejido Método 2_3 lavados	11,3 ± 0,3	2,9 ± 0,2

De los tejidos representados en la Figura 91, el tejido no lavado tratado mediante el método 2 es el que menor transmitancia UVB presenta. El aumento de transmitancia en la región UVB a medida que aumenta el número de lavados se atribuyó a la eliminación de nanopartículas de EC con filtro solar depositadas sobre la superficie, la cual causaría un descenso de la absorción de radiación UVB. Los valores de la Tabla XXXI indican que después de 3 ciclos de lavado, la transmitancia en la región UVB aumenta

aproximadamente un 2%. Sin embargo, la transmitancia de la región UVA disminuye a medida que aumentan los lavados. En promedio, la transmitancia de la región UVA disminuye aproximadamente un 2% después de 3 ciclos de lavado. No obstante, la forma de las curvas de transmitancia presentadas en la Figura 91 indica que dentro del intervalo de radiación UVA las diferencias según el número de lavados son mucho más destacables en el rango de longitudes de onda entre 350 y 400 nm. Dicho efecto podría atribuirse a la progresiva deposición del detergente empleado para realizar los lavados sobre el sustrato textil. El detergente utilizado contiene blanqueantes ópticos. Estos compuestos, también conocidos como agentes fluorescentes blanqueantes (*fluorescent whitening agents, FWAs*) se caracterizan por su capacidad de absorber radiación en la región del ultravioleta cercano (UVA) y emitir luz (fluorescer) en la región del violeta al azul (425-445 nm), otorgando así un efecto óptico de mayor blancura a los tejidos (Dorlars, 1975).

Los ensayos de resistencia a los lavados realizados, como se ha comentado anteriormente, pretenden imitar las condiciones de lavado doméstico a las que se sometería un tejido tratado con nanopartículas. Por ello es necesario tener en cuenta factores externos que pueden afectar a las propiedades del tejido en su uso cotidiano, como es la utilización de un detergente con blanqueantes ópticos.

Con el objetivo de evaluar la acción del blanqueante óptico contenido en la formulación detergente, se realizaron medidas de espectroscopía de fluorescencia. Para ello, se registraron los espectros de emisión de una solución acuosa del detergente en el intervalo de 400 nm a 550 nm, obtenidos a partir de diferentes longitudes de onda de excitación correspondientes al rango del UVA. A partir de estos espectros, los cuales se muestran agrupados en la Figura 92, se acotó el intervalo de radiación UVA de máxima absorción.

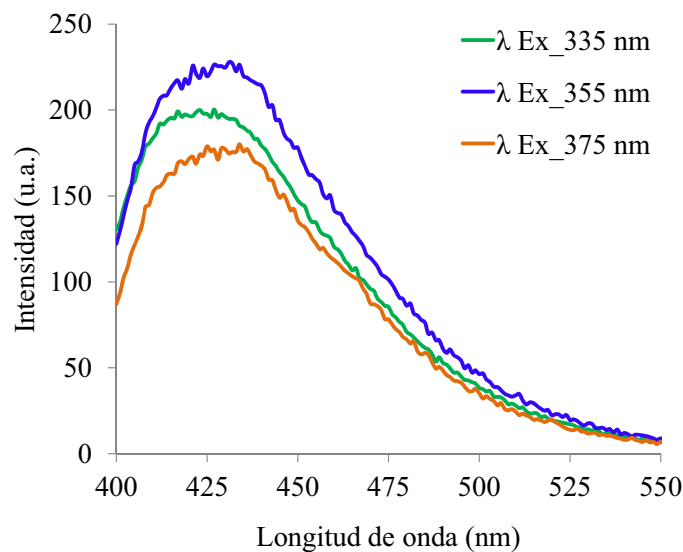


Figura 92. Espectros de emisión de una solución acuosa del detergente de uso doméstico empleado a diferentes longitudes de onda de excitación.

Tal y como se muestra en la Figura 92, la longitud de onda de excitación que da lugar a una mayor intensidad en el espectro de emisión es la correspondiente a 355 nm. Al aumentar la longitud de onda de excitación a 375 nm, la intensidad de emisión decrece notablemente. Estos datos indican que el máximo de absorción en el intervalo de radiación UVA se encuentra alrededor de los 355 nm.

A fin de comprobar cualitativamente las propiedades fluorescentes del detergente debido a la presencia de blanqueantes ópticos se colocó una muestra de detergente concentrado y otra del detergente diluido en agua (tal y como se utiliza en el baño de lavado) bajo una lámpara UV de 366 nm. La apariencia de dichas muestras bajo la luz ultravioleta se muestra en la Figura 93.

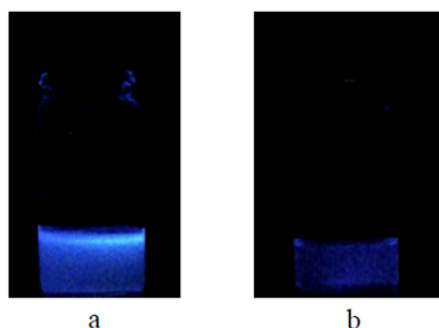


Figura 93. Aspecto del detergente bajo luz ultravioleta de $\lambda=366$ nm: a).detergente concentrado, b) solución acuosa de detergente.

Como se puede apreciar en las imágenes, en ambos casos se observa el fenómeno de fluorescencia, mostrándose una mayor intensidad de luz emitida en el detergente concentrado en comparación con el detergente diluido, como era de esperar. En el detergente comercial empleado no se especifica la concentración del blanqueante óptico que forma parte de la formulación ni el compuesto determinado del que se trata. Sin embargo, fue posible evaluar la acción de dicho compuesto mediante espectroscopía de fluorescencia. El estudio del comportamiento del detergente utilizado frente a la radiación UVA puso de manifiesto que el blanqueante óptico contenido en la formulación absorbe en la región UVA (Figura 92). En este mismo intervalo de longitud de onda, se observa que la transmitancia del tejido disminuye a medida que aumenta el número de lavados (Figura 91). Estos resultados apoyan el planteamiento anterior, en el que se sugiere que la disminución de la transmitancia en el intervalo de radiación UVA está causada por los blanqueantes ópticos contenidos en la formulación detergente. Por consiguiente, los datos obtenidos sugieren que a medida que aumenta el número de lavados disminuye la transmitancia UVA como consecuencia de la acumulación progresiva de blanqueantes ópticos sobre el sustrato textil.

Las propiedades de protección frente a la radiación UV del tejido tratado mediante el método 2 en función de los ciclos de lavado se estimaron mediante la determinación de los valores de UPF, los cuales se muestran en la Tabla XXXII.

Tabla XXXII. Valores promedio de UPF, grado de UPF y categoría de protección UVR del tejido tratado mediante el método 2 en función de los ciclos de lavado, según la norma AS/NZS 4399/1996 (el error está estimado como la desviación estándar).

Muestra	UPF promedio	Grado UPF	Categoría de protección UVR
Tejido Método 2	47 ± 2	45	Protección excelente
Tejido Método 2_1 lavado	39 ± 1	35	Protección muy buena
Tejido Método 2_2 lavados	34 ± 4	25	Protección muy buena
Tejido Método 2_3 lavados	27 ± 2	25	Protección muy buena

Tal como se indica, después de tres ciclos de lavado, los tejidos muestran un nivel satisfactorio de protección frente a la radiación UV ($UPF \geq 25$). Los estudios realizados sugieren que dicha protección resulta de la contribución de las nanopartículas de EC con filtro solar (absorción principalmente en UVB) y el blanqueante óptico depositado sobre las fibras (absorción en UVA). No obstante, se puede discernir entre ambas

contribuciones atendiendo a las diferencias de transmitancia de la región UVB, en la que en un principio no se espera contribución del blanqueante óptico (Tabla XXXI). Después de los tres ciclos de lavado, el tejido presenta un valor promedio de transmitancia UVB de 2,9%. Dicho valor dista considerablemente de la transmitancia UVB del tejido de algodón no tratado (Tabla XXVII), que corresponde al 8,7%. Por lo tanto, se puede considerar que pese al descenso en la cantidad de nanopartículas depositadas, después de tres ciclos de lavado el tejido presenta cierta proporción de filtro solar que otorga una protección satisfactoria frente a la radiación UVB. Este resultado podría atribuirse a dos posibles causas. Por un lado, puede que el filtro solar incorporado en las nanopartículas no se logre eliminar mediante procesos de difusión durante el lavado, y por tanto, las nanopartículas que quedan sobre las fibras, mantengan prácticamente la totalidad del filtro solar encapsulado. Por otro lado, cabría la posibilidad de que el filtro solar difundiera, pero que quedara solubilizado en micelas del tensioactivo del detergente en el medio de lavado y posteriormente se depositara sobre el tejido durante el secado.

Etapa 2: Resistencia al lavado en tejidos con agente reticulante con NPs EC:FS:NCO

Como se ha comentado anteriormente, en la etapa 2 se han llevado a cabo estudios de resistencia al lavado en unas condiciones más similares al lavado doméstico (mayor acción mecánica). Se realizaron, asimismo, un mayor número de lavados para evaluar la influencia del poliisocianato depositado sobre el tejido de algodón, utilizando el “tejido método 4_CP” (con pretratamiento de Desmodur N100 0,005%) y el “tejido método 4_SP” (sin pretratamiento) a modo de referencia. La superficie de los tejidos después de los lavados se valuó mediante SEM. En la Figura 94 se muestran las micrografías de SEM a diferentes aumentos del tejido estudiado como referencia (“tejido método 4_SP”), las cuales ofrecen imágenes de fibras y detalles de las nanopartículas depositadas (imágenes a mayores aumentos, donde no es posible ver la estructura de la fibra).

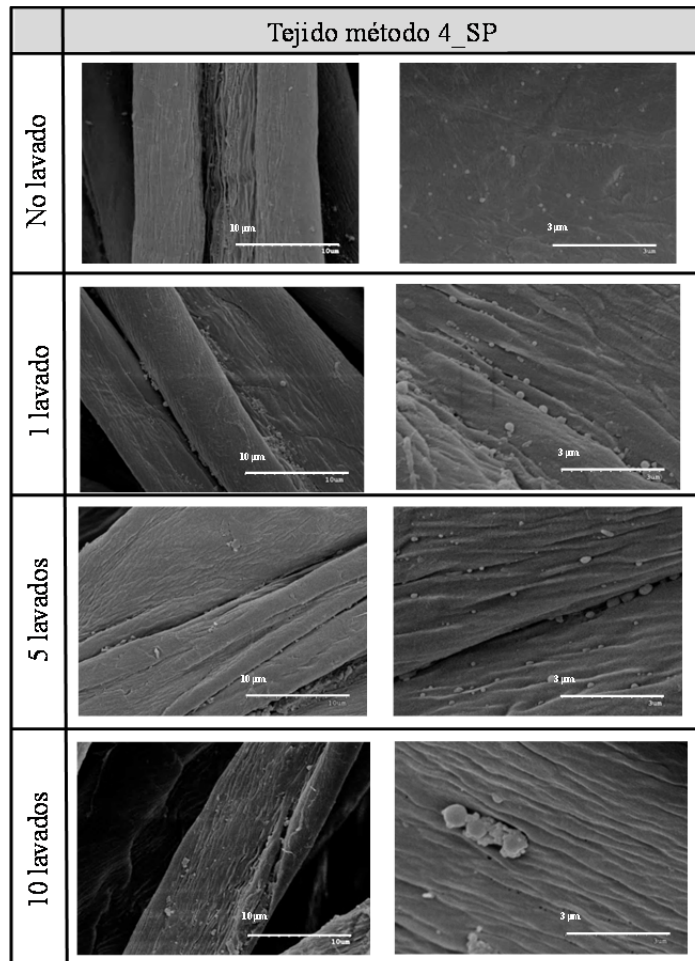


Figura 94. Imágenes de SEM del “tejido método 4_SP” no lavado y después de 1, 5 y 10 ciclos de lavado.

Las imágenes de SEM del “tejido método 4_SP” ponen de manifiesto que después de 10 ciclos de lavado, es posible detectar la presencia de nanopartículas sobre las fibras de algodón. La observación por SEM se llevó a cabo realizando un barrido sobre la superficie de cada uno de los tejidos, lo cual permitió detectar el descenso en la cantidad de nanopartículas depositadas sobre las fibras a medida que aumenta el número de lavados de una manera cualitativa. Estos resultados sugieren que el modo en el que las nanopartículas se encuentran ancladas en las fibras de algodón es suficientemente resistente como para evitar la eliminación completa de éstas mediante la acción mecánica de 10 procesos de lavado doméstico. En la Figura 95 se muestran las imágenes de SEM del tejido con pretratamiento con Desmodur N100 (tejido método 4_CP”).

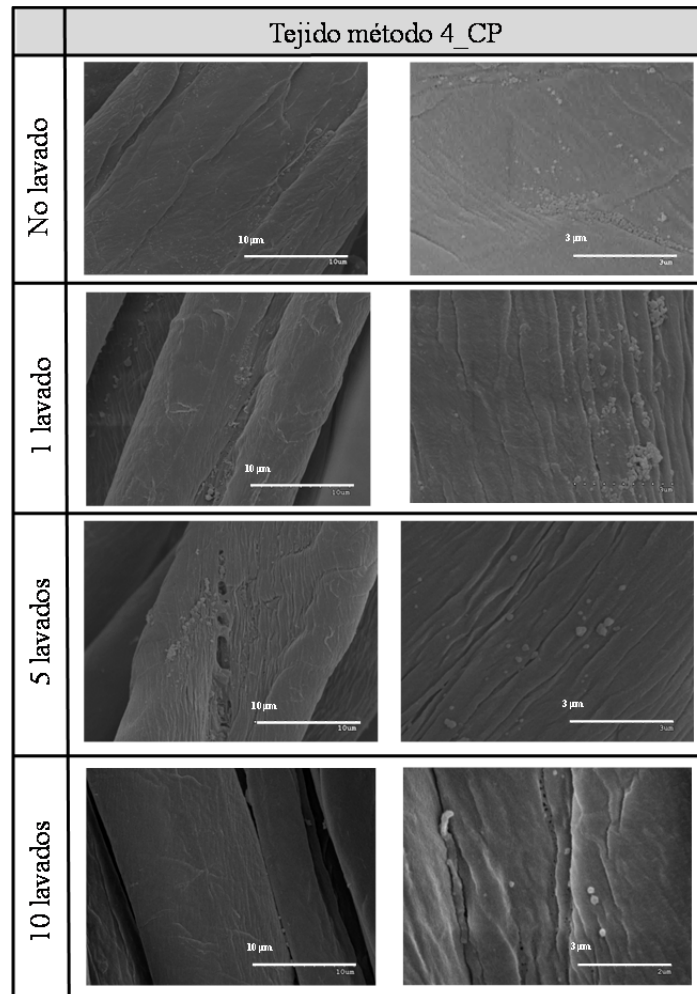
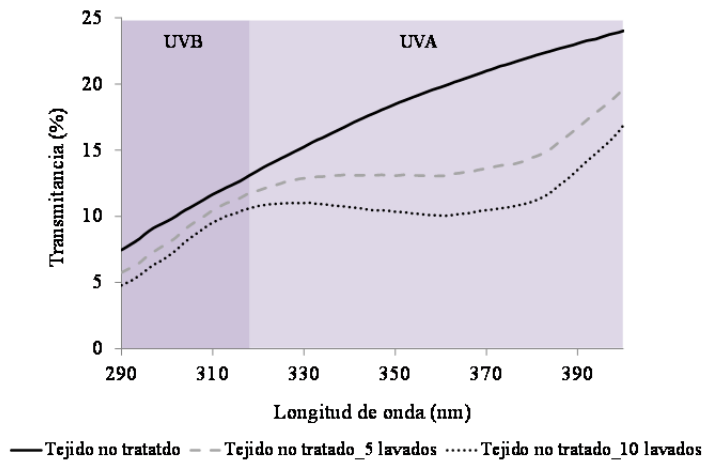


Figura 95. Imágenes de SEM del “tejido método 4_CP” no lavado y después de 1, 5 y 10 ciclos de lavado.

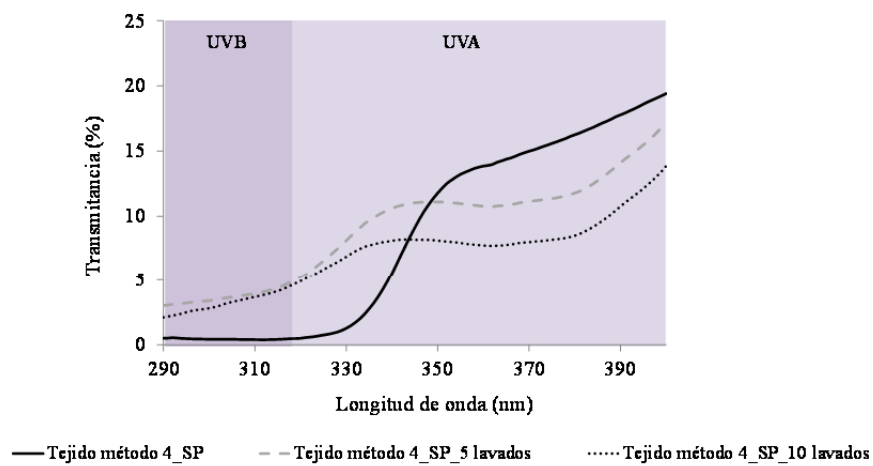
Como se puede observar, el tejido con pretratamiento “tejido método 4_CP” también conserva nanopartículas en la superficie de las fibras después de 10 ciclos de lavado. No obstante, la evaluación cualitativa de la superficie del tejido mediante observación por SEM no permite evaluar la contribución del agente reticulante depositado en la etapa de pretratamiento. Por otro lado, a partir de la distribución y ubicación de las nanopartículas sobre el sustrato textil observada por SEM, se dedujo que las partículas que muestran mayor resistencia al lavado son en su mayoría aquellas situadas en huecos o cavidades formadas por la torsión de las fibras y la estructura del tejido. Por consiguiente, se sugiere que las nanopartículas más vulnerables, es decir, aquellas que se eliminan más fácilmente en el proceso de lavado, son las que se encuentran más expuestas, ubicadas en las zonas más planas de las fibras más superficiales.

A fin de realizar una evaluación más cuantitativa sobre la influencia del agente reticulante depositado en el proceso de pretratamiento del tejido, se llevaron a cabo

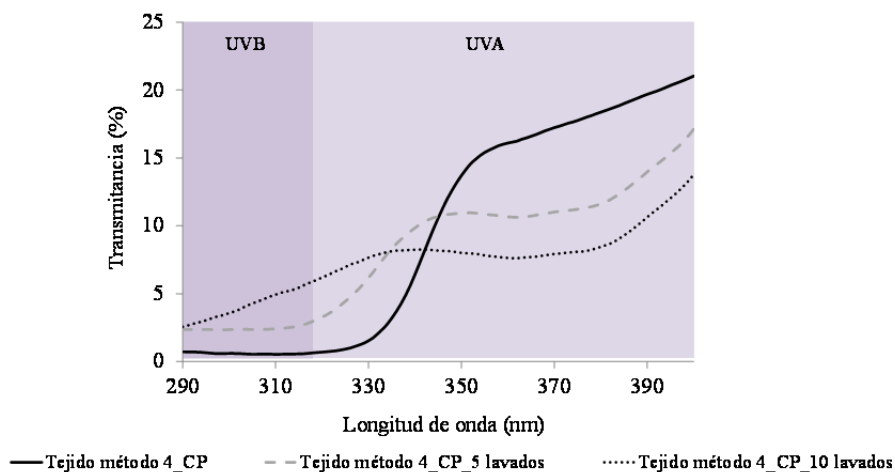
medidas de transmitancia. Puesto que los estudios anteriores de resistencia al lavado (etapa 1) sugieren que el detergente modifica la transmitancia del tejido, en la presente etapa se realizaron en paralelo lavados de tejido no tratado, a fin de evaluar únicamente el efecto del detergente (sin la contribución de las nanopartículas). Las curvas de transmitancia en función de la longitud de onda, presentadas en la Figura 96 muestran el comportamiento de los tejidos frente a la radiación UV.



a



b



c

Figura 96. Espectros de transmitancia en el intervalo de radiación UVA y UVB de los tejidos de algodón no lavados y después de 5 y 10 ciclos de lavado: a) tejido no tratado; b) tejido método 4_SP y c) tejido método 4_CP.

La gráfica de transmitancia en función de la longitud de onda correspondiente al tejido no tratado (Figura 96a) revela que el tejido no tratado presenta una disminución en función de los lavados de la transmitancia correspondiente al intervalo de radiación UVA que se inicia prácticamente en las primeras longitudes de onda pertenecientes al intervalo UVA (aproximadamente entre 315 y 320 nm), mientras que la transmitancia UVB se mantiene prácticamente constante. Estos datos concuerdan con la hipótesis planteada sobre el efecto de la acumulación del detergente por deposición sobre el tejido a medida que aumenta el número de lavados. Sin embargo, las curvas de transmitancia de los tejidos lavados tratados con NPs EC:FS:NCO muestran una tendencia distinta a la del tejido no tratado lavado. Ambas muestras (“tejido método 4_SP” y “tejido método 4_CP”) presentan un comportamiento muy similar entre aproximadamente los 315 nm y los 340 nm (UVA) en los tejidos lavados, que difiere del comportamiento presentado por los tejidos no tratados lavados. Este hecho se puede atribuir a que en este intervalo de longitudes de onda el filtro solar empleado ya presenta capacidad de absorción (Figura 87), y por tanto entre 315-340 nm se sugiere que la transmitancia es el resultado de la contribución del filtro solar de las nanopartículas y el agente blanqueante del detergente. A partir de los 340 nm se propone que el descenso de transmitancia tiene lugar principalmente como consecuencia de la deposición del blanqueante óptico. En cuanto al intervalo de longitudes de onda correspondiente al UVB, las curvas de transmitancia parecen indicar que el tejido sin pretratamiento (“tejido método 4_SP”) no sufre apenas cambios entre los 5 y los 10 lavados (Figura 96b), a diferencia del tejido con pretratamiento (Figura 96c), en el que se observa un incremento de la transmitancia a medida que aumenta el número de lavados. Estos datos sugieren que en el caso del “tejido método 4_CP” la eliminación de nanopartículas se da de manera más progresiva. En la Tabla XXXIII se presentan los valores promedio de transmitancia de los tejidos correspondientes a la radiación UVA y UVB.

Tabla XXXIII. Valores promedio de transmitancia (UVA y UVB) del tejido no tratado, “tejido método 4_SP” y “tejido método 4_CP” en función de los ciclos de lavado (el error está estimado como la desviación estándar).

Muestra	Transmitancia UVA (%)	Transmitancia UVB (%)
Tejido no tratado	18,6 ± 0,6	8,7 ± 1
Tejido no tratado_5 lavados	14 ± 0,1	8,6 ± 0,02
Tejido no tratado_10 lavados	11,4 ± 0,1	7,6 ± 0,02
Tejido Método 4_SP	10,7 ± 0,3	0,44 ± 0,02
Tejido Método 4_SP_5 lavados	10,7 ± 0,1	3,6 ± 0,4
Tejido Método 4_SP_10 lavados	8,3 ± 0,1	3,1 ± 0,1
Tejido Método 4_CP	12,2 ± 0,1	0,61 ± 0,1
Tejido Método 4_CP_5 lavados	10,1 ± 0,5	2,4 ± 0,1
Tejido Método 4_CP_10 lavados	8,5 ± 0,1	4 ± 0,1

A partir de los valores de la Tabla XXXIII se puede apreciar la magnitud en la que la transmitancia UVA desciende en todos los tejidos presentados en la tabla y la transmitancia UVB aumenta solamente en los tejidos tratados en función de los lavados. A partir de las curvas de transmitancia mostradas en la Figura 96 se sugirió que la eliminación de nanopartículas parecía más progresiva en el “tejido método 4_CP”. No obstante, los valores de transmitancia del “tejido método 4_CP” (pretratamiento con Desmodur N100 0,005%) y el “tejido método 4_SP” (sin pretratamiento) después de 10 ciclos de lavado son muy similares, tanto en la región UVA como en la región UVB. Por consiguiente, los datos obtenidos indican que la concentración de Desmodur N100 en el pretratamiento del tejido (0,005%) no es suficiente como para dar lugar a enlaces covalentes con las nanopartículas poliméricas depositadas. Por lo tanto, se sugiere que predomina el mismo mecanismo mediante el cual las nanopartículas quedan fijadas sobre las fibras de algodón para el “tejido método 4_SP” y para el “tejido método 4_CP”. Se propone que en el mecanismo de anclaje pueden contribuir principalmente tres tipos de interacciones: las interacciones físico-químicas (fuerzas débiles), la penetración de cadenas poliméricas de celulosa en la matriz polimérica de las nanopartículas (interacción mecánica) y los enlaces covalentes que podrían formarse entre las nanopartículas y el tejido (reacción química).

Las interacciones físico-químicas que tienen lugar entre dos sustratos en contacto dependen de la naturaleza química de cada uno de ellos. Este tipo de interacción siempre contribuye en la adhesión entre dos sustratos. Las condiciones experimentales en las que se lleva a cabo la incorporación de nanopartículas sobre el tejido pueden dar lugar a interacciones mecánicas y a la formación de enlaces covalentes. Las interacciones mecánicas se atribuyen a que el proceso de incorporación de nanopartículas se da por encima de la Tg del algodón, de manera que la movilidad y flexibilidad de las cadenas de celulosa puede favorecer la fijación de nanopartículas sobre el tejido mediante la penetración de cadenas en la matriz polimérica de las nanopartículas. Este tipo de interacción es más fuerte que las interacciones físico-químicas, y a pesar de no tener lugar un enlace covalente, pueden ofrecer resistencia mecánica, aumentando la adhesión nanopartícula/tejido. Por otro lado, cabe la posibilidad de que grupos NCO del Desmodur N100 contenido en las nanopartículas reaccionen con los grupos hidroxilo del algodón formando enlaces covalentes entre las nanopartículas y el tejido, favoreciendo el anclaje de las nanopartículas. No obstante, en base a los resultados obtenidos se sugiere que el mecanismo de anclaje debido a la penetración de cadenas de celulosa en las nanopartículas poliméricas predomina sobre las posibles reacciones químicas que pueden tener lugar entre las nanopartículas y el tejido. A partir de los valores de transmitancia, se determinaron los UPF de los tejidos en función de los ciclos de lavado, cuyos valores se muestran en la Tabla XXXIV.

Tabla XXXIV. Valores promedio de UPF, grado de UPF y categoría de protección UVR del tejido no tratado; “tejido método 4_SP” y “tejido método 4_CP” en función de los ciclos de lavado, según la norma AS/NZS 4399/1996 (el error está estimado como la desviación estándar; * protección insuficiente, no entra en la categoría).

Muestra	UPF promedio	Grado UPF	Categoría de protección UVR
Tejido no tratado	9,1 ± 0,8	5	*
Tejido no tratado_5 lavados	9,9 ± 0,01	5	*
Tejido no tratado_10 lavados	11,2 ± 0,01	10	*
Tejido Método 4_SP	84±3	50+	Protección excelente
Tejido Método 4_SP_5 lavados	22±3	20	Protección buena
Tejido Método 4_SP_10 lavados	26±1	25	Protección muy buena
Tejido Método 4_CP	69±4	50+	Protección excelente
Tejido Método 4_CP_5 lavados	32±3	30	Protección muy buena
Tejido Método 4_CP_10 lavados	21±1	20	Protección buena

Los datos de UPF revelan que el tejido no tratado presenta un aumento del grado de UPF después de 10 lavados. Este incremento se atribuyó principalmente a la deposición del blanqueante óptico del detergente sobre el tejido. No obstante, cabe tener en cuenta que el aumento en el grado de UPF se debe principalmente a la disminución en la transmitancia UVA. Por tanto, a pesar de aumentar el UPF, la protección frente a radiación UVB no se modifica. Asimismo, aunque se haya producido un incremento en el UPF, éste no es suficiente como para calificar el tejido como protector de radiación UV. Respecto al tejido sin pretratamiento (Tejido Método 4_SP), atendiendo al grado de UPF, podría pensarse que éste disminuye después de 5 lavados y vuelve a aumentar al cabo de 10 lavados. Sin embargo, prestando atención a los valores de UPF promedio se advierte que éstos son muy similares. Las diferencias entre el grado de UPF se deben al sistema de redondeo a la baja (descrito en el apartado 3.2.24). Por lo tanto, los resultados indican que el tejido experimenta un brusco descenso en el UPF después de cinco ciclos de lavado, y que a partir de entonces, se mantiene constante hasta los 10 ciclos de lavado. En cuanto al tejido con pretratamiento (Tejido Método 4_CP) se observa una disminución más gradual del valor de UPF, correspondiendo el valor más bajo de UPF al tejido después de 10 ciclos de lavado. No obstante, si se comparan los

tejidos con y sin pretratamiento de Desmodur N100, ambos presentan valores muy similares de UPF después de los 10 lavados.

Como era de esperar a partir de las medidas de transmitancia de los tejidos, los resultados obtenidos sugieren que el agente reticulante presente en el tejido pretratado no interviene significativamente en la retención de las partículas sobre las fibras de algodón, lo cual podría ser atribuido principalmente a que predomina en los mecanismos de adhesión el entrelazamiento de cadenas poliméricas del algodón con las nanopartículas de etilcelulosa frente a al número de enlaces covalentes formados a bajas concentraciones de Desmodur N100 en el tejido pretratado. Independientemente del pretratamiento del tejido con Desmodur N100, se puede apreciar que las nanopartículas ofrecen bastante resistencia como para no ser totalmente eliminadas después de 10 lavados, en los que se ha empleado una agitación mecánica bastante similar a la de los lavados domésticos. Como se comenta anteriormente, dicha resistencia se atribuye al resultado de la contribución de interacciones físico-químicas, mecánicas y posibles enlaces covalentes.

Mediante el método 4 de aplicación de nanopartículas, se ha conseguido llevar a cabo en una sola etapa la reticulación de nanopartículas poliméricas y su incorporación sobre tejido de algodón. Los valores de UPF de la Tabla XXXIV ponen de manifiesto que dichos tejidos presentan una excelente capacidad de protección frente a la radiación UV, y que después de 10 ciclos de lavado, a pesar de reducir su capacidad de protección, mantienen buenas propiedades protectoras frente a la radiación ultravioleta.

5. Conclusiones

En la presente tesis doctoral se han obtenido tejidos funcionales con propiedades durables de protección frente a la radiación UV a partir de la incorporación de nanopartículas poliméricas conteniendo un filtro solar.

Las investigaciones desarrolladas han permitido alcanzar las siguientes conclusiones principales:

➤ En cuanto a la obtención de nanopartículas funcionales de etilcelulosa a partir de nano-emulsiones aceite en agua (O/W) utilizadas como plantilla:

- Se han preparado nano-emulsiones O/W mediante el método de baja energía PIC en los sistemas “Agua/Brij 96v/[EC+FS+Acetato de etilo]” y “Agua/Solutol HS15/[EC+FS+Acetato de etilo]” a una temperatura de 25°C y concentraciones de polímero en el componente oleoso del 4% en el primer sistema y de hasta al menos el 7% en el segundo sistema.
- En ambos sistemas, las nano-emulsiones con mayor estabilidad han sido las que presentan una relación O/S de 70/30 a contenidos de agua de un 90%, siendo las del sistema Agua/Solutol HS15/[EC+FS+Acetato de etilo] las más estables. Las diferencias encontradas según el tensioactivo utilizado se atribuyen principalmente a las condiciones experimentales aplicadas en la preparación de nano-emulsiones.
- Tanto las nano-emulsiones del sistema “Agua/Brij 96v/[EC+FS+Acetato de etilo]” como las del sistema “Agua/Solutol HS15/[EC+FS+Acetato de etilo]” presentan suficiente estabilidad a 25°C para ser utilizadas como plantilla para la obtención de nanopartículas poliméricas de etilcelulosa de tamaño <100 nm mediante el método de evaporación del solvente.

- La determinación indirecta de la concentración de filtro solar en las nanopartículas por HPLC ha permitido concluir que el proceso de evaporación del solvente no induce la difusión del filtro solar hacia la fase continua del sistema, obteniendo un alto rendimiento de encapsulación (>95%).

 - La incorporación de Desmodur N100 en la fase oleosa de la nano-emulsión del sistema “Agua/Solutol HS15/[EC+FS+Acetato de etilo]” permite la obtención de nanopartículas insolubles en solventes orgánicos tales como etanol. Ello se ha atribuido a la reticulación de las cadenas de etilcelulosa.
- En cuanto a la deposición efectiva de las nanopartículas sobre el tejido de algodón y la evaluación de los mecanismos que intervienen en la adhesión entre las nanopartículas y el sustrato textil:
- La caracterización de los tejidos tratados con nanopartículas EC:FS y EC:FS:NCO puso de manifiesto que los métodos convencionales de acabado del tejido “impregnación del tejido-paso por el *foulard*-secado” son adecuados para la incorporación de nanopartículas en una proporción suficiente como para otorgar funcionalidad de protección UV al tejido de algodón.

 - El estudio de la incorporación de nanopartículas sobre el sustrato textil mediante diferentes métodos permitió deducir que una mayor concentración de nanopartículas sobre el tejido no implica necesariamente una mejora en la capacidad de protección UV, obteniéndose un mayor efecto de protección mediante una adecuada distribución de nanopartículas sobre la superficie de las fibras.

 - A partir de los resultados obtenidos y del conocimiento del comportamiento térmico de las fibras celulósicas según las condiciones de humedad y temperatura se dedujo que en el mecanismo de anclaje de las nanopartículas al

tejido probablemente predomina la penetración de cadenas de celulosa (que se encuentran por encima de su T_g) en las cadenas poliméricas de etilcelulosa que forman las nanopartículas, formando un entrelazado que aumenta la resistencia de las nanopartículas frente a los procesos de lavado.

- Cuando se emplean nanopartículas con poliisocianato y se lleva a cabo en una sola etapa la reacción de reticulación y la aplicación al tejido podrían formarse enlaces covalentes entre grupos terminales NCO de las nanopartículas y grupos OH de la celulosa del tejido que contribuirían en una mayor adhesión entre las nanopartículas y el sustrato textil.
- Los resultados obtenidos sugieren que a bajas concentraciones de Desmodur N100 en el tejido pretratado, predomina en los mecanismos de adhesión el entrelazamiento de cadenas poliméricas del algodón con las nanopartículas de etilcelulosa sobre el número de enlaces covalentes formados y las interacciones físico-químicas (fuerzas de Van de Waals, puentes de hidrógeno, etc).
- La evaluación de las propiedades de protección frente a la radiación UV de los tejidos tratados indica que las diversas modificaciones realizadas en el proceso de deposición de las nanopartículas sobre el tejido de algodón han permitido mejorar las propiedades de protección UV de los tejidos tratados, llegando a obtener textiles con una capacidad de protección excelente (UPF 50+).
- Las medidas de transmitancia de los tejidos después de los lavados y la evaluación del detergente empleado pusieron de manifiesto que la capacidad de protección frente a la radiación UV resulta de una contribución del filtro solar de las nanopartículas que resisten después de los lavados (absorción en el intervalo UVB), y el agente blanqueante del detergente depositado en los lavados (absorción en el intervalo UVA)

6. Referencias

-A-

AATCC Test Method 183-2000. Transmittance of Blocking of Erythemally Weighted Ultraviolet Radiation Through Fabrics.

Abdel-Rehim, S. A., Ahmed, N. A., Hammad, S. M., & Askalany, Z. M. (1993). Crystallinity, particle size, and mechanical properties of fibers in some egyptian and american cotton cultivars. *Journal of Applied Polymer Science*, 50(1), 49-55.

Agrapidis-Paloympis, L. E., Nash, R. A., & Shaath, N. A. (1987). The effect of solvents on the ultraviolet absorbance of sunscreens. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 38(4), 209-221.

Ahmad, K., Ho, C. C., Fong, W. K., & Toji, D. (1996). Properties of palm oil-in-water emulsions stabilized by nonionic emulsifiers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 181(2), 595-604.

Ahuja, S. High-pressure liquid chromatography. En: *Modern Instrumental Analysis*, (Ahuja, S. & Jespersen, N. eds.), Elsevier Science, Amsterdam (2006), 485-559.

Akhnoukh, A. K. (2013). Overview of nanotechnology applications in construction industry in the United States. *Micro and Nanosystems*, 5(2), 147-153.

Akrman, J. & Prikryl, J. (2008). Application of benzotriazole reactive UV absorbers to cellulose and determining sun protection of treated fabric spectrophotometrically. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(1), 334-341.

Alayoubi, A. Y., Anderson, J. F., Satyanarayanajois, S. D., Sylvester, P. W., & Nazzal, S. (2013). Concurrent delivery of tocotrienols and simvastatin by lipid nanoemulsions potentiates their antitumor activity against human mammary adenocarcinoma cells. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 48(3), 385-392.

Algaba, I., & Riva, A. (2002). In vitro determination of the UV protection factor of textiles. [Determinación in vitro del factor de protección UV de los textiles] *Boletín Intexter del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial*, (121), 53-62.

Algaba, I. M., Pepió, M., & Riva, A. (2008). Correlation between the ultraviolet protection factor and the weight and thickness of undyed cellulosic woven fabrics. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 16(1), 85-89.

Allémann, E., Gravel, P., Leroux, J., Balant, L., & Gurny, R. (1997). Kinetics of blood component adsorption on poly(D,L-lactic acid) nanoparticles: Evidence of complement C3 component involvement. *Journal of Biomedical Materials Research*, 37(2), 229-234.

- Allémann, E., Gurny, R., & Doelker, E. (1992).** Preparation of aqueous polymeric nanodispersions by a reversible salting-out process: Influence of process parameters on particle size. *International Journal of Pharmaceutics*, 87(1-3), 247-253.
- Anderson, T. H., & Mainx, H. (2001).** Alkoxylated glyceride emulsifiers in agricultural applications. *ASTM Special Technical Publication*, (1414) 136-144.
- André-Abrant, A., Taverdet, J., & Jay, J. (2001).** Microencapsulation par évaporation de solvant. *European Polymer Journal*, 37(5), 955-963.
- Andreassi, M., Anselmi, C. (2011).** Hot topics on UV filter ingredients. *Expert Reviews Dermatology*, 6(5), 493-499.
- Anita, S., Ramachandran, T., Rajendran, R., Koushik, C. V., & Mahalakshmi, M. (2010).** Preparation and characterization of zinc oxide nanoparticles and a study of the anti-microbial property of cotton fabric treated with the particles. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 6(4)
- Antonietti, M., & Landfester, K. (2002).** Polyreactions in miniemulsions. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 27(4), 689-757.
- Araújo, F. A., Kelmann, R. G., Araújo, B. V., Finatto, R. B., Teixeira, H. F., & Koester, L. S. (2011).** Development and characterization of parenteral nanoemulsions containing thalidomide. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 42(3), 238-245.
- Arias, J. L., López-Viota, M., López-Viota, J., & Delgado, A. V. (2009).** Development of iron/ethylcellulose (core/shell) nanoparticles loaded with diclofenac sodium for arthritis treatment. *International Journal of Pharmaceutics*, 382(1-2), 270-276.
- Arias, J. L., López-Viota, M., Ruiz, M. A., López-Viota, J., & Delgado, A. V. (2007).** Development of carbonyl iron/ethylcellulose core/shell nanoparticles for biomedical applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 339(1-2), 237-245.
- Arnold, J. H. (1930).** Studies in diffusion. II. A kinetic theory of diffusion in liquid systems. *Journal of the American Chemical Society*, 52(10), 3937-3955.
- Aswini, M., & Selvakumar, N. (2009).** Observations on preparation of nano TiO₂ and its application on cotton fabric. *Colourage*, 56(8), 46-49.
- Australian/New Zealand Standard AS/NZ 4399:1996,** “Sun protective clothing - Evaluation and classification,” publicado conjuntamente por Standards Australia y Standards New Zealand.
- Avgoustakis, K. (2004).** Pegylated poly(lactide) and poly(lactide-co-glycolide) nanoparticles: Preparation, properties and possible applications in drug delivery. *Current Drug Delivery*, 1(4), 321-333.

-B-

- Badulescu, R., Vivod, V., Jausovec, D., & Voncina, B. (2008).** Grafting of ethylcellulose microcapsules onto cotton fibers. *Carbohydrate Polymers*, 71(1), 85-91.
- Bahners, T. Prager, L., Marquardt, B. & Schollmeyer, E.** Functional topcoats on coated textiles for improved or self-attained cleanability En: *Contact Angle, Wettability and Adhesion* (Mittal, K.L. ed.), VSP, Leiden–Boston (2008), 153-171.
- Bajaj, P., & Sengupta, A. K. (1992).** Protective clothing. *Textile Progress*, 22, 1-117.
- Bancroft, W.D. (1912).** The theory of emulsification V. *The Journal of Physical Chemistry*, 17, 501-519.
- Becheri, A., Dürr, M., Lo Nostro, P., & Baglioni, P. (2008).** Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: Application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(4), 679-689.
- Beck-Broichsitter, M., Rytting, E., Lehardt, T., Wang, X., & Kissel, T. (2010).** Preparation of nanoparticles by solvent displacement for drug delivery: A shift in the "ouzo region" upon drug loading. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 41(2), 244-253.
- Bertilla, S. M., Thomas, J. -, Marie, P., & Krafft, M. P. (2004).** Cosurfactant effect of a semifluorinated alkane at a fluorocarbon/water interface: Impact on the stabilization of fluorocarbon-in-water emulsions. *Langmuir*, 20(10), 3920-3924.
- Bibette, J., Roux, D., and Pouligny, B. (1992).** Creaming of emulsions: the role of depletion forces induced by surfactant. *Jornal de Physique II*, 3, 401-424.
- Blanco, M. D., & Alonso, M. J. (1997).** Development and characterization of protein-loaded poly(lactide-co- glycolide) nanospheres. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 43(3), 287-294.
- Block, I.D. and Scheffold, F. (2010).** Modulated 3D cross-correlation light scattering: Improving turbid sample characterization. *Review of Scientific Instruments*, 81(12) 123 107, 1-7.
- Bongono, J., Azema, N., Johannet, A., & Gaudon, P. (2011).** Determination of the characteristics of agglomerates in aqueous suspensions using nonlinear optimization. *Powder Technology*, 208(2), 271-278.
- Bradley, M. A., Prescott, S. W., Schoonbrood, H. A. S., Landfester, K., & Grieser, F. (2005).** Miniemulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate by ultrasonic initiation. *Macromolecules*, 38(15), 6346-6351.

Brown, M.E. *Introduction to Thermal Analysis Techniques and applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2001), capítulos 3 y 4.

Brown, R. (1828). A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philosophical Magazine* 4, 161-173.

BS 7914:1998. Method of test for penetration of erythemally weighted solar ultraviolet radiation through clothing fabrics.

Budama, L., Çakir, B. A., Topel, T., & Hoda, N. (2013). A new strategy for producing antibacterial textile surfaces using silver nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 228, 489-495.

Butt, H., Graf, K., Kappl, M. Liquid surfaces. En: *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003), 4-25.

-C-

Calderó, G., Bouaoud, C., García-Celma, M. J., & Solans, C. (2010). Multifunctional polymeric nanoparticles prepared from O/W nano-emulsions by a low-energy method. *European Cells and Materials*, 20(SUPPL.3), 33.

Calderó, G., García-Celma, M. J., & Solans, C. (2011). Formation of polymeric nano-emulsions by a low-energy method and their use for nanoparticle preparation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353(2), 406-411.

Ceylan, Ö., van Landuyt, L., Meulewaeter, F., & de Clerck, K. (2012). Moisture sorption in developing cotton fibers. *Cellulose*, 19(5), 1517-1526.

Cheng, R., Meng, F., Deng, C., Klok, H. -, & Zhong, Z. (2013). Dual and multi-stimuli responsive polymeric nanoparticles for programmed site-specific drug delivery. *Biomaterials*, 34(14), 3647-3657.

Chuang, W., Young, T., Wang, D., Luo, R., & Sun, Y. (2000). Swelling behavior of hydrophobic polymers in water/ethanol mixtures. *Polymer*, 41(23), 8339-8347.

CIE (1993) A reference action spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin. *CIE Collection in Photobiology and Photochemistry* (106/4).

Collet, B.M. (1972). A review of surface and interfacial adhesion in wood science and related fields. *Wood Science and Technology*, 6, 1-42.

Coombes, A. G. A., Breeze, V., Lin, W., Gray, T., Parker, K. G., & Parker, T. (2001). Lactic acid-stabilised albumin for microsphere formulation and biomedical coatings. *Biomaterials*, 22(1), 1-8.

Couvreur, P., Barratt, G., Fattal, E., Legrand, P., & Vauthier, C. (2002). Nanocapsule technology: A review. *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*, 19(2), 99-134.

Coyle, S., Wu, Y., Lau, K., de Rossi, D., Wallace, G., & Diamond, D. (2007). Smart nanotextiles: A review of materials and applications. *MRS Bulletin*, 32(5), 434-442.

-D-

Dabirian, F., Ravandi, S. A. H., Hinestroza, J. P., & Abuzade, R. A. (2012). Conformal coating of yarns and wires with electrospun nanofibers. *Polymer Engineering and Science*, 52(8), 1724-1732.

Dadvar, S., Tavanai, H., & Morshed, M. (2011). UV-protection properties of electrospun polyacrylonitrile nanofibrous mats embedded with MgO and Al₂O₃ nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(10), 5163-5169.

Dallas, P., Sharma, V. K., & Zboril, R. (2011). Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1-2), 119-135.

Dang-Vu, T., Hupka J. (2005). Characterization of porous materials by capillary rise method. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 39, 47-65.

Dastjerdi, R., & Montazer, M. (2010). A review on the application of inorganic nanostructured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79(1), 5-18.

Date, A.A., Nagarkenser, M.S. (2007) Design and evaluation of self-nanoemulsifying drug delivery system (SNEDDS) for cefpodoxime proxetil. *International Journal of Pharmaceutics* 329(1-2), 166-172.

Datta, R., & Jaitawat, S. S. (2006). Nanotechnology - the new frontier of medicine. *Medical Journal Armed Forces India*, 62(3), 263-268.

Davies, J. T. (1957). A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent. *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface* (Proceedings of the International Congress of Surface Activity), 426-438.

Debye, P.J.W. (1921). Molekularkräfte und ihre elektrische deutung. *Physikalische Zeitschrift* 22, 302.

Deng, J., Wang, L., Liu, L., & Yang, W. (2009). Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 34(2), 156-193.

Derjaguin, B. & Landau, L. (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochimica URSS* 14, 633-662.

Desgouilles, S., Vauthier, C., Bazile, D., Vacus, J., Grossiord, J., Veillard, M., & Couvreur, P. (2003). The design of nanoparticles obtained by solvent evaporation: A comprehensive study. *Langmuir*, 19(22), 9504-9510.

Devalapally, H., Chakilam, A., & Amiji, M. M. (2007). Role of nanotechnology in pharmaceutical product development. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 96(10), 2547-2565.

Di Mundo, R., & Palumbo, F. (2011). Comments regarding 'an essay on contact angle measurements'. *Plasma Processes and Polymers*, 8(1), 14-18.

Dorlars, A., Schellhammer, C. W., & Schroeder, J. (1975). Heterocycles as structural units in new optical brighteners. *Angewandte Chemie International*, 14(10), 665-679.

Dow Cellulosics (2005). Ethocel: ethylcellulose polymers technical handbook; obtenido de: <http://www.dow.com/dowwolff/en/pdf/192-00818.pdf>

Dransfield, G. P. (2000). Inorganic sunscreens. *Radiation Protection Dosimetry*, 91(1-3), 271-273.

Driemeier, C., Mendes, F.M., & Oliveira, M.M. (2012). Dynamic vapor sorption and thermoporometry to probe water in celluloses. *Cellulose*, 19(4), 1051-1063.

-E-

Eckelt, J. Scanning Electron Microscopy. En: *Surface Properties of Polymers* (Vasile, C. & Pascu M.C. eds.), Research Signpost, Kerala (2007), 203-236.

El shafei, A., & Abou-Okeil, A. (2011). ZnO/carboxymethyl chitosan bionanocomposite to impart antibacterial and UV protection for cotton fabric. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 920-925.

El-Dessouky, H. M., & Lawrence, C. A. (2011). Nanoparticles dispersion in processing functionalised PP/TiO₂ nanocomposites: Distribution and properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(3), 1115-1124.

EN 13758-2:2003. Textiles – Solar UV protective properties – Method of test for apparel fabrics.

-F-

Fakin, D., Golob, V., Kleinschek, K. S., & Le Marechal, A. M. (2006). Sorption properties of flax fibers depending on pretreatment processes and their environmental impact. *Textile Research Journal*, 76(6), 448-454.

FDA (1999). Sunscreen Drug Products for Over-the-Counter Human Use (part 352.10). En: *Code of Federal Regulations Title 21: Food and drugs Chapter I--Food and Drug Administration Department of Health and Human Services. Subchapter d--Drugs for Human Use.64 27666-27693.*

FDA Databases (2013) <http://www.accessdata.fda.gov>

Feczko, T., Kokol, V., & Voncina, B. (2010). Preparation and characterization of ethylcellulose-based microcapsules for sustaining release of a model fragrance. *Macromolecular Research*, 18(7), 636-640.

Fessi, H., Piusieux, F., Devissaguet, J. P., Ammouy, N., & Benita, S. (1989). Nanocapsule formation by interfacial polymer deposition following solvent displacement. *International Journal of Pharmaceutics*, 55(1), R1-R4.

Fick, A. (1855). *Ueber Diffusion. Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie*, 170, 59-86.

Forgiarini, A., Esquena, J., González, C., & Solans, C. (2001). Formation of nano-emulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature. *Langmuir*, 17(7), 2076-2083.

Forgiarini, A., Márquez, L., Salager, J.L. (2006), Nanoemulsiones. *Cuaderno FIRP S237-A*.

Formulation-Smart Scientific Analysis (2009). Data interpretation for Turbiscan® analysis. *Application note TURBISCAN®* (www.formulation.com).

Fowkes, F. M. (1962). Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 66(2), 382.

Fox, T.G. (1956). Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bulletin of the American Physical Society*, 1, 123.

Frank, H. S., & Wen, W. (1957). Ion-solvent interaction. structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: A suggested picture of water structure. *Discussions of the Faraday Society*, 24, 133-140.

Fuzek, J. F. (1985). Absorption and desorption of water by some common fibers. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 24(1), 140-144.

-G-

Gacén, J. Fibras naturales. En: *Fibras Textiles – Propiedades y Descripción*. Ed. UPC, Barcelona (1991), 153-195.

Gacén, J., Maillo, J. Hinchamiento de las fibras celulósicas. En: *Algodón y Celulosa*, Ediciones UPC-ETSIIT, Barcelona (1987), 59-67.

Galindo-Álvarez, J., Boyd, D., Marchal, P., Tribet, C., Perrin, P., Marie-Bégué, E., Sadtler, V. (2011). Miniemulsion polymerization templates: A systematic comparison between low energy emulsification (near-PIT) and ultrasound emulsification methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 374(1-3), 134-141.

Gao, L., & McCarthy, T. J. (2006). Contact angle hysteresis explained. *Langmuir*, 22(14), 6234-6237.

Gómez-Carracedo, A., Alvarez-Lorenzo, C., Gómez-Amoza, J. L., & Concheiro, A. (2003). Chemical structure and glass transition temperature of non-ionic cellulose ethers DSC, TMDSC®: Oscillatory rheometry study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73(2), 587-596.

Gorberg, B. L., Ivanov, A. A., Mamontov, O. V., Stegnin, V. A., & Titov, V. A. (2013). Modification of textile materials by the deposition of nanocoatings by magnetron ion-plasma sputtering. *Russian Journal of General Chemistry*, 83(1), 157-163.

Gordon, S., Horne, S., van der Sluijs, M. (2009). Moisture in cotton – the fundamentals. *Ginning & Fibre Quality Series; The Australian Cottongrower*. December 2009-January 2010, 32-35.

Gorjanc, M., & Gorenšek, M. (2010). Cotton functionalization with plasma. *Tekstil*, 59(1-2), 11-19.

Gorjanc, M., Bukošek, V., Gorenšek, M., & Vesel, A. (2010). The influence of water vapor plasma treatment on specific properties of bleached and mercerized cotton fabric. *Textile Research Journal*, 80(6), 557-567.

Govind, N & Marlow, M.(Astrazeneca), (2010) Composition for inhalation. US Patent US20100275913 A1

- Gowri, S., Almeida, L., Amorim, T., Carneiro, N., Souto, A. P., & Esteves, M. F. (2010).** Polymer nanocomposites for multifunctional finishing of textiles - a review. *Textile Research Journal*, 80(13), 1290-1306.
- Greiner, A., & Wendorff, J. H. (2008).** Functional self-assembled nanofibers by electrospinning. *Advances in Polymer Science* 219 (1) , 107-171.
- Griffin, W. C. (1949).** Classification of Surface-Active Agents by 'HLB'. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1(5), 311-326.
- Griffin, W. C. (1954).** Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 5(4), 249-256.
- Grifoni, D., Bacci, L., Zipoli, G., Albanese, L., & Sabatini, F. (2011).** The role of natural dyes in the UV protection of fabrics made of vegetable fibres. *Dyes and Pigments*, 91(3), 279-285.
- Guía del algodón** (www.guiadealgodon.org/guia-de-algodon/hilado y www.guiadealgodon.org/guia-de-algodon/tejeduria) consultado por última vez en Octubre de 2013.
- Gulrajani, M. L., & Sukumar, N. (1985).** Optimization of a single-stage preparatory process for cotton using sodium hypochlorite. *Textile Research Journal*, 55(10), 614-619.
- H-**
- Hamdaoui, M., Fayala, F., & Ben Nasrallah, S. (2007).** Dynamics of capillary rise in yarns: Influence of fiber and liquid characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(5), 3050-3056.
- Hans, M. L., & Lowman, A. M. (2002).** Biodegradable nanoparticles for drug delivery and targeting. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(4), 319-327.
- Hayat, M.A.** Negative staining. En: *Basic Techniques for Transmission Electron Microscopy*, Academic Press, London (1986), 232-264.
- Hebeish, A., El-Naggar, M. E., Fouda, M. M. G., Ramadan, M. A., Al-Deyab, S. S., & El-Rafie, M. H. (2011).** Highly effective antibacterial textiles containing green synthesized silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 936-940.
- Heshmati, N., Cheng, X., Eisenbrand, G., & Fricker, G. (2013).** Enhancement of oral bioavailability of E804 by self-nanoemulsifying drug delivery system (SNEDDS) in rats. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 102(10), 3792-3799.

- Heunemann**, P., Prévost, S., Grillo, I., Marino, C. M., Meyer, J., & Gradzielski, M. (2011). Formation and structure of slightly anionically charged nanoemulsions obtained by the phase inversion concentration (PIC) method. *Soft Matter*, 7(12), 5697-5710
- Heurtault**, B., Saulnier, P., Pech, B., Proust, J. & Benoit, J. (2002). A novel phase inversion-based process for the preparation of lipid nanocarriers. *Pharmaceutical Research*, 19(6), 875-880.
- Hill**, C. A. S., Norton, A., & Newman, G. (2009). The water vapor sorption behavior of natural fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(3), 1524-1537.
- Hindeleh**, A. M. (1980). Crystallinity, crystallite size, and physical properties of native egyptian cotton. *Textile Research Journal*, 50(11), 667-674.
- Hirai**, T., Watanabe, T., & Komazawa, I. (1999). Preparation of semiconductor nanoparticle - polyurea composites using reverse micellar systems via an in situ diisocyanate polymerization. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(46), 10120-10126.
- Holmér**, I. (2006). Protective clothing in hot environments. *Industrial Health*, 44(3), 404-413.
- Hon**, D. N. & Feist, W. C. (1986). Weathering characteristics of hardwood surfaces. *Wood Science and Technology*, 20(2), 169-183.
- Hon**, D. N. (1984). Esca study of oxidized wood surfaces. *Journal of Applied Polymer Science*, 29(9), 2777-2784.
- Hu**, J., Xiao, Z., Ma, S., Zhou, R., Wang, M., & Li, Z. (2012). Properties of osmanthus fragrance-loaded chitosan-sodium tripolyphosphate nanoparticles delivered through cotton fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(6), 3748-3754.
- Huynh**, N. T., Passirani, C., Saulnier, P., & Benoit, J. P. (2009). Lipid nanocapsules: A new platform for nanomedicine. *International Journal of Pharmaceutics*, 379(2), 201-209.

-I-

Israelachvili, J. (1994). The science and applications of emulsions - an overview. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91(C), 1-8.

Israelachvili, J. van der Waals Forces. En: *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London-San Diego-New York-Boston-Sidney-Tokyo-Toronto (1991), 83-108.

IUPAC, Sing, K. S. W (1984). Technical Reports and Recommendations Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, 603.

Izquierdo, P., Esquena, J., Tadros, T. F., Dederen, C., Garcia, M. J., Azemar, N., & Solans, C. (2002). Formation and stability of nano-emulsions prepared using the phase inversion temperature method. *Langmuir*, 18(1), 26-30.

-J-

Jaâfar, F., Lassoued, M. A., Sahnoun, M., Sfar, S., & Cheikhrouhou, M. (2012). Impregnation of ethylcellulose microcapsules containing jojoba oil onto compressive knits developed for high burns. *Fibers and Polymers*, 13(3), 346-351.

Jarupaiboon, S., Rungsardthong, K., Sramala, I., Kangwansupamonkon, W., Puttipipatkachorn, S., & Ruktanonchai, U. (2007). Improved anti-dust mite properties of textiles by eugenol loaded chitosan nanoparticles. *Proceedings of the 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, IEEE NEMS 2007*, 1016-1019.

Joanny, J. F., & De Gennes, P. G. (1984). A model for contact angle hysteresis. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1), 552-562.

Johari, G. P., Hallbrucker, A., & Mayer, E. (1987). The glass-liquid transition of hyperquenched water. *Nature*, 330(6148), 552-553.

Johnson Jr., R. E., & Dettre, R. H. (1964). Contact angle hysteresis. III. study of an idealized heterogeneous surface. *Journal of Physical Chemistry*, 68(7), 1744-1750.

Joshi, M., & Bhattacharyya, A. (2011). Nanotechnology - A new route to high-performance functional textiles. *Textile Progress*, 43(3), 155-233.

-K -

Kan, C.W., 1, Lam, Y.L. & C. Yuen, W.M. Microscopic study of cotton fibre subjected to different functional treatments. En: *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology* (A. Méndez-Vilas, Ed.), Formatex (2012), (1130-1136).

Kandadi, P., Syed, M. A., Goparaboina, S., & Veerabrahma, K. (2012). Albumin coupled lipid nanoemulsions of diclofenac for targeted delivery to inflammation. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 8(7), 1162-1171.

- Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., & Kumar, R. (2013).** Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review. *Progress in Polymer Science*, 38(8), 1232-1261.
- Karahan, M., & Eren, R. (2006).** Experimental investigation of the effect of fabric parameters on static water absorption in terry fabrics. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 14(2), 59-63.
- Karimi, L., Mirjalili, M., Yazdanshenas, M. E., & Nazari, A. (2010).** Effect of nano TiO₂ on self-cleaning property of cross-linking cotton fabric with succinic acid under UV irradiation. *Photochemistry and Photobiology*, 86(5), 1030-1037.
- Kathirvelu, S., D'Souza, L., & Dhurai, B. (2009).** UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 34(3), 267-273.
- Keesom, W.H. (1922).** Die berechnung der molekularen quadrupol-momente aus der zustandsgleichung. *Zeitschrift für Physik*, 23, 225.
- Kelmann, N.G, Kuminek G., Teixeira H., Koester L. S. (2007).** Carbamazepine parenteral nanoemulsions prepared by spontaneous emulsification process. *International Journal of Pharmaceutics* 342, 231–239.
- Koch, W. (1937).** Properties and uses of ethylcellulose. *Industrial and engineering chemistry*, 29(6), 687-690.
- Kotyla, T., Kuo, F., Moolchandani, V., Wilson, T., & Nicolosi, R. (2008).** Increased bioavailability of a transdermal application of a nano-sized emulsion preparation. *International Journal of Pharmaceutics*, 347(1-2), 144-148.
- Krässig, H., Schurz J., Steadman, R. G., Schliefer, K., Albrecht, W., Mohring, M., Schlosser, H. Cellulose.** En: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (F. Ullmann, M. Bohnet Eds), Wiley (2004).
- Krumpfer, J. W., & McCarthy, T. J. (2010).** Contact angle hysteresis: A different view and a trivial recipe for low hysteresis hydrophobic surfaces. *Faraday Discussions*, 146, 103-111.
- Kuan, C., Yee-Fung, W., Yuen, K., & Liong, M. (2012).** Nanotech: Propensity in foods and bioactives. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52(1), 55-71.
- Kumar, K. S., & Jaikumar, V. (2011).** Gold and iron oxide nanoparticle-based ethylcellulose nanocapsules for cisplatin drug delivery. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 10(3), 415-424.

-L-

Laing, R. M., Gore, S. E., Wilson, C. A., Carr, D. J., & Niven, B. E. (2010). Standard test methods adapted to better simulate fabrics in use. *Textile Research Journal*, 80(12), 1138-1150.

Lambert, G., Fattal, E., Pinto-Alphandary, H., Gulik, A., & Couvreur, P. (2000). Polyisobutylcyanoacrylate nanocapsules containing an aqueous core as a novel colloidal carrier for the delivery of oligonucleotides. *Pharmaceutical Research*, 17(6), 707-714.

Landfester, K., Montenegro, R., Scherf, U., Güntner, R., Asawapirom, U., Patil, S., Kietzke, T. (2002). Semiconducting polymer nanospheres in aqueous dispersion prepared by a miniemulsion process. *Advanced Materials*, 14(9), 651-655.

Landfester, K., Tiarks, F., Hentze, H. & Antonietti, M. (2000). Polyaddition in miniemulsions: A new route to polymer dispersions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201(1), 1-5.

Lante, A., & Friso, D. (2013). Oxidative stability and rheological properties of nanoemulsions with ultrasonic extracted green tea infusion. *Food Research International*, 54(1), 269-276.

Lee, H.J., Jeong, S.H. (2004). Bacteriostasis of nanosized silver on polyester nonwovens. *Textile Research Journal* 74(5) 442–447.

Lehnert, S., Tarabishi, H., & Leuenberger, H. (1994). Investigation of thermal phase inversion in emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91(C), 227-235.

Leng, Y. Electron Spectroscopy for Surface Analysis. En: *Materials characterization; Introduction to microscopic and spectroscopic method*, John Wiley & Sons (Asia), Singapore (2008), 197-223.

Leroux, J.C., Allémann, E., Doelker, E., Gurny, R. (1995). New approach for the preparation of nanoparticles by an emulsification–diffusion method. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 41 (1), 14–18.

Li, D., & Sun, G. (2007). Coloration of textiles with self-dispersible carbon black nanoparticles. *Dyes and Pigments*, 72(2), 144-149.

Li, S., Lewis, J., Stewart, N., Qian, L., & Boyter, H. (2008). Effect of finishing methods on washing durability of microencapsulated aroma finishing. *Journal of the Textile Institute*, 99(2), 177-183.

Lieberman, H. A., Rieger, M.M., Banker, G.S., *Pharmaceutical Dosage Forms: Disperse Systems Vol. 2*, (Marcel Dekker Ed.), New York, (1989).

- Lifshitz, I. M., & Slyozov, V. V. (1961).** The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1-2), 35-50.
- Liu, X., Guan, Y., Ma, Z., & Liu, H. (2004).** Surface modification and characterization of magnetic polymer nanospheres prepared by miniemulsion polymerization. *Langmuir*, 20(23), 10278-10282.
- Locatelli, E., & Franchini, M. C. (2012).** Biodegradable PLGA-b-PEG polymeric nanoparticles: Synthesis, properties, and nanomedical applications as drug delivery system. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(12), art. no. 1316
- Lockuán Lavado, F.E. La Industria Textil y su Control de Calidad.** Creative Commons (2012).
- London, F. (1937).** The general theory of molecular forces. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 33:8.
- Lu, H., Fei, B., Xin, J.H., Wang, R., Li, L. (2006).** Fabrication of UV-blocking nanohybrid coating via miniemulsion polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science* 300, 111–116.
- Lucas, R., McMichael, T., Smith, W., Armstrong, B. Solar Ultraviolet Radiation.** Environmental Burden of Disease Series, n°13. (Prüss-Üstün, A. et. Al. eds.) World Health Organization, Geneva (2006).
- Luner, P. E., & Oh, E. (2001).** Characterization of the surface free energy of cellulose ether films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 181(1-3), 31-48.
- M-**
- Macdonald, V. (2005).** Nanotechnology finds some growing applications. *Chemical Week*, 167(16), 35-38.
- Machado, A. H. E., Lundberg, D., Ribeiro, A. J., Veiga, F. J., Lindman, B., Miguel, M. G., & Olsson, U. (2012).** Preparation of calcium alginate nanoparticles using water-in-oil (W/O) nanoemulsions. *Langmuir*, 28(9), 4131-4141.
- Maciej, W., Anna, D., Pawel, R., & Dariusz, K. (2013).** Thermal conductivity of highly loaded aluminium nitride-poly(propylene glycol) dispersions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 65, 592-598.

- Maitre, C., Ganachaud, F., Ferreira, O., Lutz, J. F., Paintoux, Y., & Hémary, P. (2000).** Anionic polymerization of phenyl glycidyl ether in miniemulsion. *Macromolecules*, 33(21), 7730-7736.
- Malvern Instruments.** *DLS Technical note.* Dynamic Light Scattering: an introduction in 30 min. Obtenido de: www.malvern.com
- Mandal, B., Bhattacharjee, H., Mittal, N., Sah, H., Balabathula, P., Thoma, L. A., & Wood, G. C. (2013).** Core-shell-type lipid-polymer hybrid nanoparticles as a drug delivery platform. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 9(4), 474-491.
- Mandal, B., Halder, K. K., Dey, S. K., Bhoumik, M., Debnath, M. C., & Ghosh, L. K. (2009).** Development and physical characterization of chloramphenicol loaded biodegradable nanoparticles for prolonged release. *Pharmazie*, 64(7), 445-449.
- Mao, Z., Shi, Q., Zhang, L., & Cao, H. (2009).** The formation and UV-blocking property of needle-shaped ZnO nanorod on cotton fabric. *Thin Solid Films*, 517(8), 2681-2686.
- Marfisi, S., Rodríguez, M. P., Alvarez, G., Celis, M., Forgiarini, A., Lachaise, J., & Salager, J. (2005).** Complex emulsion inversion pattern associated with the partitioning of nonionic surfactant mixtures in the presence of alcohol cosurfactant. *Langmuir*, 21(15), 6712-6716.
- Mayer, S., Weiss, J., & McClements, D. J. (2013).** Vitamin E-enriched nanoemulsions formed by emulsion phase inversion: Factors influencing droplet size and stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 402, 122-130.
- McClements, D. J. (2011).** Edible nanoemulsions: Fabrication, properties, and functional performance. *Soft Matter*, 7(6), 2297-2316.
- McKinlay, A.F., Diffey, B.L. (1987).** A reference action spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin. *CIE Research Note* 6(1), 17-22.
- Mehnert, W., & Mäder, K. (2012).** Solid lipid nanoparticles: Production, characterization and applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64(SUPPL.), 83-101.
- Meier, W. (2000).** Polymer nanocapsules. *Chemical Society Reviews*, 29(5), 295-303.
- Meier-Westhues, U.** Polyurethanes- Coatings, Adhesives and Sealants, Vincentz, Hannover (2007).
- Mendoza-Muñoz, N., Quintanar-Guerrero, D., & Allémann, E. (2012).** The impact of the salting-out technique on the preparation of colloidal particulate systems for

pharmaceutical applications. *Recent Patents on Drug Delivery and Formulation*, 6(3), 236-249.

Merck (2011). Ficha técnica Eusolex® 6007. Obtenido de: www.merck.es

Mihailović, D., Šaponjić, Z., Radoičić, M., Radetić, M. et al. (2011). Functionalization of cotton fabrics with corona/air RF plasma and colloidal TiO₂ nanoparticles. *Cellulose*, 18(3), 811-825.

Mihailović, D., Šaponjić, Z., Radoičić, M., Radetić, T., Jovančić, P., Nedeljković, J., & Radetić, M. (2010). Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO₂ nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 79(3), 526-532.

Mitchell, R., Carr, C. M., Parfitt, M., Vickerman, J. C., & Jones, C. (2005). Surface chemical analysis of raw cotton fibres and associated materials. *Cellulose*, 12(6), 629-639.

Molina, R., Esquena, J., & Erra, P. (2010). Interfacial processes in textile materials: Relevance to adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(1), 7-33.

Montes, R. (2009). Estudi de la preparació de nanopartícules polimèriques en nano-emulsions obtingudes mitjançant mètodes de baixa energia. *Màster Experimental en Enginyeria Química (UB)*. Directores: Gabriela Calderó Linnhoff i Montserrat Porrás Rodríguez.

Mora-Huertas, C.E., Fessi, H., Elaissari, A. (2010). Polymer-based nanocapsules for drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics* 385, 113-142.

Morales, M. E., Ruiz, M. A., Oliva, I., Oliva, M., & Gallardo, V. (2007). Chemical characterization with XPS of the surface of polymer microparticles loaded with morphine. *International Journal of Pharmaceutics*, 333(1-2), 162-166.

Moreno, M.I., Moreno, L.H. (2010). Fotoprotección. *Revista de la Asociación Colombiana de Dermatología*, 18, 31-39.

Morganti, P. (2010). Use and potential of nanotechnology in cosmetic dermatology. *Clinical, Cosmetic and Investigational Dermatology*, 3, 5-13.

-N-

Nagarwal, R. C., Kant, S., Singh, P. N., Maiti, P., & Pandit, J. K. (2009). Polymeric nanoparticulate system: A potential approach for ocular drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 136(1), 2-13.

Nanjwade, V. K., Katare, O. P., Manvi, F. V., & Nanjwade, B. K. (2013). Lipid-nanoemulsions as drug delivery carriers for poorly-water soluble drug. *International Journal of Drug Development and Research*, 5(1), 333-338.

Navarro, A., & Bautista, L. (2005). Wettability of fabrics. [Mojabilidad de tejidos] *Revista de Química Textil*, (175), 38-45.

-O-

Obiols-Rabasa, M., Calderó, G., Schurtenberger, P., García-Celma, M.J., Solans, C. (2010). Characterization of nanoparticle formation from nano-emulsions via solvent evaporation. *COST Action D43 "Colloid and Interface Science for Nanotechnology" Book of Abstracts*.

Ogiwara, Y., Kubota, H., Hayashi, S. & Mitomo, N. (1970). Temperature dependency of bound water of cellulose studied by a high-resolution NMR spectrometer. *Journal of Applied Polymer Science*, 14(2), 303-309.

Okubayashi, S., Griesser, U. J., & Bechtold, T. (2005). Moisture sorption/desorption behavior of various manmade cellulosic fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(4), 1621-1625.

Ong Shwu Yng (2005). Liposomal preparations of benzoyl peroxide for the treatment of acne. Degree of master of science, National University of Singapore. Supervisor: Lim Lee Yong.

Owens, D. K., & Wendt R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8), 1741-1747.

-P-

Pacheco-Torgal, F., & Jalali, S. (2011). Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials*, 25(2), 582-590.

Palm, M. D., & O'Donoghue, M. N. (2007). Update on photoprotection. *Dermatologic Therapy*, 20(5), 360-376.

Parikh, D. V., Thibodeaux, D. P., & Condon, B. (2007). X-ray crystallinity of bleached and crosslinked cottons. *Textile Research Journal*, 77(8), 612-616.

Patel, T., Zhou, J., Piepmeier, J. M., & Saltzman, W. M. (2012). Polymeric nanoparticles for drug delivery to the central nervous system. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64(7), 701-705.

- Perepelkin, K. E. (2005).** Principles and Methods of Modification of Fibres and Fibre Materials. A Review. *Fibre Chemistry*, 37 (2), 123-140.
- Pérez-de-Luque, A., & Hermosín, M.C.** Nanotechnology and its use in agriculture. En: *Bio-Nanotechnology: A Revolution in Food, Biomedical and Health Sciences*. (Bagchi, D., Bagchi, M., Moriyama, H., Shashidi, F. eds.) Wiley-Blackwell (2013), 383-398.
- Perrenot, B., & Widmann, G. (1994).** Polymorphism by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 234(C), 31-39.
- Petrulyte, S., & Baltakyte, R. (2009).** Static water absorption in fabrics of different pile height. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 74(3), 60-65.
- Pey, C. M., Maestro, A., Solé, I., González, C., Solans, C., & Gutiérrez, J. M. (2006).** Optimization of nano-emulsions prepared by low-energy emulsification methods at constant temperature using a factorial design study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 288(1-3), 144-150.
- Pinto Reis, C., Neufeld, R. J., Ribeiro, A. J., & Veiga, F. (2006).** Nanoencapsulation I. methods for preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2(1), 8-21.
- Prince, L. M.** Schulman's Microemulsions. En: *Microemulsions, theory and practice* (Prince, L. M. ed.), Academic Press, New York (1977), 1-19.
- Pyell, U. (2010).** Characterization of nanoparticles by capillary electromigration separation techniques. *Electrophoresis*, 31(5), 814-831.

-Q-

- Quemin, E. (L'Oreal), (2005)** Translucent nanoemulsion, production method, and uses thereof in the cosmetic, dermatological and/or ophthalmological fields. US Patent US6902737 B2
- Quintanar-Guerrero, D., Allémann, E., Fessi, H., & Doelker, E. (1999).** Pseudolatex preparation using a novel emulsion-diffusion process involving direct displacement of partially water-miscible solvents by distillation. *International Journal of Pharmaceutics*, 188(2), 155-164.
- Quintanar-Guerrero, D., Allémann, E., Fessi, H., & Doelker, E. (1998).** Preparation techniques and mechanisms of formation of biodegradable nanoparticles from preformed polymers. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 24(12), 1113-1128.

-R-

- Rachini, A., Le Troedec, M., Peyratout, C., & Smith, A. (2009).** Comparison of the thermal degradation of natural, alkali-treated and silane-treated hemp fibers under air and an inert atmosphere. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(1), 226-234.
- Radetić, M. (2013a).** Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 16, 62-76.
- Radetić, M. (2013b).** Functionalization of textile materials with silver nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 48(1), 95-107.
- Raj, S., Jose, S., Sumod, U. S., & Sabitha, M. (2012).** Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges. *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, 4(3), 186-193.
- Rajendran, R., Radhai, R., Kotresh, T. M., & Csiszar, E. (2013).** Development of antimicrobial cotton fabrics using herb loaded nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 91(2), 613-617.
- Ravikumara, N. R., Madhusudhan, B., Nagaraj, T. S., Hiremat, S. R., & Raina, G. (2009).** Preparation and evaluation of nimesulide-loaded ethylcellulose and methylcellulose nanoparticles and microparticles for oral delivery. *Journal of Biomaterials Applications*, 24(1), 47-64.
- Riva, A., & Algaba, I. (2006).** Ultraviolet protection provided by woven fabrics made with cellulose fibres: Study of the influence of fiber type and structural characteristics of the fabric. *Journal of the Textile Institute*, 97(4), 349-357.
- Riva, A., Algaba, I. M., & Pepió, M. (2006).** Action of a finishing product in the improvement of the ultraviolet protection provided by cotton fabrics. Modelisation of the effect. *Cellulose*, 13(6), 697-704.
- Rollerova, E., Scsukova, S., Jurcovicova, J., Mlynarcikova, A., Szabova, E., Kovriznych, J., & Zeljenkova, D. (2011).** Polymeric nanoparticles - targeted drug delivery systems for treatment of CNS disorders and their possible endocrine disrupting activities. *Endocrine Regulations*, 45(1), 49-60.
- Rowe, R.C., Sheskey, P.J. & Owen, S.C. (eds.).** Polyoxyethylene Alkyl Ethers. En: *Handbook of Pharmaceutical Excipients, 5th Edition*, Pharmaceutical Press, London (2006 a), 5564-571.
- Rowe, R.C., Sheskey, P.J. & Owen, S.C. (eds.).** Poxoxyethylene Castor Oil Derivatives. En: *Handbook of Pharmaceutical Excipients, 5th Edition*, Pharmaceutical Press, London (2006 b), 572-579.

Rowe, R.C., Sheskey, P.J. & Owen, S.C. (eds.). Polyoxyethylene Sorbitan Fatty Acid Esters. En: *Handbook of Pharmaceutical Excipients, 5th Edition*, Pharmaceutical Press, London (2006 c), 580-584.

Ruchatz, F. (2002). Applications of Solutol® HS15- A potent solubilizer with a low toxicity. *BASF ExAc* 9, 6-8.

-S-

Sah, H. (2000). Ethyl formate - alternative dispersed solvent useful in preparing PLGA microspheres. *International Journal of Pharmaceutics*, 195(1-2), 103-113.

Sah, H., Smith, M. S., & Chern, R. T. (1996). A novel method of preparing PLGA microcapsules utilizing methylethyl ketone. *Pharmaceutical Research*, 13(3), 360-367.

Salager, J.L. (2002). Surfactantes-Tipos y Usos. *Cuaderno FIRP S300-A*.

Salager, J.L. (2007), Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos (DLVO y Von Smoluchovski). *Cuaderno FIRP S614-A*.

Salvador, A., De La Ossa, M. D., & Chisvert, A. (2003). Determination of butyl methoxydibenzoylmethane, benzophenone-3, octyl dimethyl PABA and octyl methoxycinnamate in lipsticks. *International Journal of Cosmetic Science*, 25(3), 97-102.

Sambandan, D. R., & Ratner, D. (2011). Sunscreens: An overview and update. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 64(4), 748-758.

Saravanan, D. (2007). UV protection textile materials. *Autex Research Journal*, 7(1), 53-62.

Saupe, a. & Rades, T. Solid lipid nanoparticles. En: *Nanocarrier Technologies: Frontiers of Nanotherapy* (Mozafari, M.R. ed.) Springer, Netherlands. (2006), 41-50.

Sawhney, A. P. S., Condon, B., Singh, K. V., Pang, S. S., Li, G., & Hui, D. (2008). Modern applications of nanotechnology in textiles. *Textile Research Journal*, 78(8), 731-739.

Scalia, S., Tursilli, R., Bianchi, A., Nostro, P. L., Bocci, E., Ridi, F., & Baglioni, P. (2006). Incorporation of the sunscreen agent, octyl methoxycinnamate in a cellulosic fabric grafted with β -cyclodextrin. *International Journal of Pharmaceutics*, 308(1-2), 155-159.

- Schindler**, W. D. & Hauser, P. J.. Ultraviolet protection finishes. En: *Chemical finishing of textiles*. CRC press, Boca Raton Boston New York Washington, DC (2000), 157-164.
- Schroeter**, J., & Felix, F. (2005). Melting cellulose. *Cellulose*, 12(2), 159-165.
- Schwartz**, L. W., & Garoff, S. (1985). Contact angle hysteresis on heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 1(2), 219-230.
- Seidlitz**, H.K. & Krins. A. Solar radiation and its measurement. En: *Environmental UV Radiation: Impact on Ecosystems and Human Health and Predictive Models*, (F. Ghetti et al eds.) Springer, Netherlands (2006), 25–38.
- Serpone**, N., Salinaro, A., Emeline, A. V., Horikoshi, S., Hidaka, H., & Zhao, J. (2002). An in vitro systematic spectroscopic examination of the photostabilities of a random set of commercial sunscreen lotions and their chemical UVB/UVA active agents. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 1(12), 970-981.
- Sewing & Craft Alliance** (2008). Cotton-The most popular fabric in the world. *Sew-lutions Guidelines 4.105*, 1-2.
- Sezen**, M. (2008). Challenging issues for the use of nano-particle additives in PET fiber spinning. *Chemical Fibers International*, 58(2), 112+114-115.
- Shaat**, N.A. (2010). Ultraviolet filters. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 9(4), 464-469.
- Shakeel**, F., Baboota, S., Ahuja, A., Ali, J., Aqil, M., & Shafiq, S. (2007). Nanoemulsions as vehicles for transdermal delivery of aceclofenac. *AAPS PharmSciTech*, 8(4), article no. 104
- Sharabaty**, T., Biguenet, F., Dupuis, D., & Viallier, P. (2008). Investigation on moisture transport through polyester/cotton fabrics. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 33(4), 419-425.
- Shiao**, S. Y., Patist, A., Free, M. L., Chhabra, V., Huibers, P. D. T., Gregory, A., Shah, D. O. (1997). The importance of sub-angstrom distances in mixed surfactant systems for technological processes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 128(1-3), 197-208.
- Shin**, J., Shin, K., Lee, H., Nam, J.B., Jung, J.E., Ryu, J.H., Han, J.H., Suh, K.D., Kim, Y.J., Shim, J., Kim, J., Han, S.H., Char, K., Kim, Y.K., Chung, J.H., Lee, M.J., Kang, B.C., Kim, J.W. (2010). Non-invasive transdermal delivery route using electrostatically interactive biocompatible nanocapsules. *Advanced Materials* 22, 739–743.

- Shinoda, K., & Saito, H. (1969).** The stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: The emulsification by PIT-method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 30(2), 258-263.
- Siekman, B. & Westesen, K. (1996).** Investigation on solid lipid nanoparticles prepared by precipitation in o/w emulsion. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 42 (2), 104–109.
- Silva, H. D., Cerqueira, M. A., & Vicente, A. A. (2012).** Nanoemulsions for food applications: Development and characterization. *Food and Bioprocess Technology*, 5(3), 854-867.
- Singh, M. K., Varun, V. K., & Behera, B. K. (2011).** Cosmetotextiles: State of art. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 87(4), 27-33.
- Sjöström, B., Bergenstahl, B. (1992).** Preparation of submicron drug particles in lecithin-stabilized o/w emulsions I. Model studies of the precipitation of cholesteryl acetate. *International Journal of Pharmaceutics*, 88 (1-3), 53–62.
- Smith, B.C.** *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton (2011), capítulos 1, 2 y 4.
- Solans, C. Esquena, J., Forgiarini, A., Usón N., Morales, D., Izquierdo, P., Azemar N., Garcia-Celma M.J.** Nano-emulsions: formation, properties and applications. En: *Adsorption and aggregation of surfactants in solution*. (K.L. Mittal, D.O. Shah, Ed.) Marcel Dekker, New York (Surfactant Science Series) (2003), 525–554.
- Solans, C., Izquierdo, P., Nolla, J., Azemar, N., & Garcia-Celma, M. J. (2005).** Nano-emulsions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 10(3-4), 102-110.
- Solè, I., Pey, C. M., Maestro, A., González, C., Porrás, M., Solans, C., & Gutiérrez, J. M. (2010).** Nano-emulsions prepared by the phase inversion composition method: Preparation variables and scale up. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 417-423.
- Sonneville-Aubrun, O., Simonnet, J. & L'Alloret, F. (2004).** Nanoemulsions: A new vehicle for skincare products. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108-109, 145-149.
- Soper, A. K., & Finney, J. L. (1993).** Hydration of methanol in aqueous solution. *Physical Review Letters*, 71(26), 4346-4349.
- Sozer, N., & Kokini, J. L. (2009).** Nanotechnology and its applications in the food sector. *Trends in Biotechnology*, 27(2), 82-89.

- Specos, M.,** García, J., Tormesello, J., Marino, P., Vecchia, M. D., Tesoriero, M. V. D., & Hermida, L. G. (2010). Microencapsulated citronella oil for mosquito repellent finishing of cotton textiles. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, 104(10), 653-658.
- Spernath, L.,** & Magdassi, S. (2007). Preparation of ethyl cellulose nanoparticles from nano-emulsion obtained by inversion at constant temperature. *Micro and Nano Letters*, 2(4), 90-95.
- Spernath, L.,** Regev, O., Levi-Kalisman, Y., & Magdassi, S. (2009). Phase transitions in O/W lauryl acrylate emulsions during phase inversion, studied by light microscopy and cryo-TEM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 332(1), 19-25.
- Sreekumar, T. V.,** Das, A., Chandra, L., Srivastava, A., & Shasker Rao, K. U. (2009). Inherently colored antimicrobial fibers employing silver nanoparticles. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 5(1), 115-120.
- Srinivasan, M.,** & Gatewood, B. M. (2000). Relationship of dye characteristics to UV protection provided by cotton fabric. *Textile Chemist and Colorist and American Dyestuff Reporter*, 32(4), 36-43.
- Sukumar, N.,** & Gulrajani, M. L. (1985). Kinetics of bleaching agent decomposition in a single-stage preparatory process. Part I: hydrogen peroxide bleaching. *Textile Research Journal*, 55(6), 367-371.
- Sukumar, N.,** & Gulrajani, M. L. (1987). Kinetics of bleaching agent decomposition in a single-stage preparatory process. Part II: sodium hypochlorite bleaching. *Textile Research Journal*, 57(2), 105-109.
- Sutherland, J. C.,** & Griffin, K. P. (1984). P-aminobenzoic acid can sensitize the formation of pyrimidine dimers in DNA: Direct chemical evidence. *Photochemistry and Photobiology*, 40(3), 391-394.
- Swihart, M. T.** (2003). Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8(1-2), 127-133.

-T-

- Tadros, T.F.** & Vincent, B. Emulsion stability. En: *Encyclopedia of Emulsion Technology*, vol.1 (Becher, P. ed.), Marcel Dekker, New York (1983), 57-129.
- Takafuji, M.,** Ide, S., Ihara, H., & Xu, Z. (2004). Preparation of poly(1-vinylimidazole)-grafted magnetic nanoparticles and their application for removal of metal ions. *Chemistry of Materials*, 16(10), 1977-1983.

- Tartaj, P., Del Puerto Morales, M., Veintemillas-Verdaguer, S., González-Carreño, T., & Serna, C. J. (2003).** The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13), R182-R197.
- Taylor, P. (1998).** Ostwald ripening in emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 75(2), 107-163.
- Tebbe, G. (2002).** Textile material for garments. *United States Patent Application Publication*. US 2002/0137417 A1.
- ten Breteler, M. R., Nierstrasz, V. A., & Warmoeskerken, M. M. C. G. (2002).** Textile slow-release systems with medical applications. *Autex Research Journal*, 2(4), 175-189.
- Tiarks, F., Landfester, K., & Antonietti, M. (2001).** Preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization. *Langmuir*, 17(3), 908-918.
- Tomasino, C.** Mercerizing. En: *Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing*. North Carolina State University Editions, USA (1992b), 72-76.
- Tomasino, C.** Scouring. En: *Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing*. North Carolina State University Editions, USA (1992a), 31-59.
- Tomljenović, A., & Pezelj, E. (2010).** Shading woven fabrics multifunctionally modified with TiO₂ and ZnO nanoparticles. *Materials Technology*, 25(2), 81-88.
- Tomov, A., Broyer, J. -, & Spitz, R. (2000).** Emulsion polymerization of ethylene in water medium catalysed by organotransition metal complexes. *Macromolecular Symposia*, 150, 53-58.
- Topalovic, T., Nierstrasz, V. A., Bautista, L., Jovic, D., Navarro, A., & Warmoeskerken, M. M. C. G. (2007).** XPS and contact angle study of cotton surface oxidation by catalytic bleaching. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 296(1-3), 76-85.
- Trotta, M., Gallarate, M., Pattarino, F., & Morel, S. (2001).** Emulsions containing partially water-miscible solvents for the preparation of drug nanosuspensions. *Journal of Controlled Release*, 76(1-2), 119-128.
- Trotta, M., Pattarino, F., & Ignoni, T. (2002).** Stability of drug-carrier emulsions containing phosphatidylcholine mixtures. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 53(2), 203-208.
- Tsar'kova, M. S., Gritskova, I. A., Simakova, G. A., Nikitina, T. S., & Pravednikov, A. N. (1989).** Influence of emulsifier nature on the properties of emulsions of α,β,β -trifluorostyrene. *Colloid Journal of the USSR*, 51(2), 345-349.

Türkoğlu, M., & Yener, S. (1997). Design and in vivo evaluation of ultrafine inorganic-oxide-containing-sunscreen formulations. *International Journal of Cosmetic Science*, 19(4), 193-201.

-V-

Vanderhoff, J. W., El Aasser, M. S & J. Ugelstad. Polymer emulsification process. US Patent 4,177,177 (1979)

van Oss, C. J. (1990). Aspecific and specific intermolecular interactions in aqueous media. *Journal of Molecular Recognition : JMR*, 3(3), 128-136.

Vauthier, C., Fattal, E. & Labarre, D. From polymer chemistry and physicochemistry to nanoparticulate drug carrier design and applications. En: *Biomaterial Handbook-Advanced Applications of Basic Sciences and Bioengineering* (Yaszemski, M. J., Trantolo, D. J., Lewandrowski, K. U., Hasirci, V., Altobelli, D. E. & Wise, D. L. eds.), Marcel Dekker, New York (2004) 563–598.

Venkateshwarlu, I., Prabhakar, K., Ali, M., & Kishan, V. (2010). Development and in vitro cytotoxic evaluation of parenteral docetaxel lipid nanoemulsions for application in cancer treatment. *PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology*, 64(3), 233-241.

Verwey, E.J.W., Overbeek, J.Th.G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. (Elsevier publishing company inc.), Amsterdam/Houston/New York (1948).

Volkov, V. A., Amarlui, A., Shchukina, E. L., Egorova, O. S., & Eleev, A. F. (2009). Modification of textile fibres with nanolayers of fluorine-containing interpolymer complexes. *Fibre Chemistry*, 41(6), 350-354.

Voncina, B., Le Marechal, A. M., & Feczko, T. (2012). Encapsulation as a green chemistry approach in eco-dyeing/finishing. *Advanced Materials Research*, 441, 489-493.

-W-

Wagner, C. (1961). Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlosen. (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie* 65, 581– 591.

Wakelyn, P. J., Bertoniere, N. R., French, A.D., Thibodeaux, D.P. et al. Cotton Fibers. En: *Handbook of Fiber Chemistry*. (Lewin M. ed.) Taylor & Francis (2000), 521-666.

- Wakida, T., Kida, K., Lee, M., Bae, S., Yoshioka, H., & Yanai, Y. (2000).** Dyeing and mechanical properties of cotton fabrics treated with sodium hydroxide/liquid ammonia and liquid ammonia/sodium hydroxide. *Textile Research Journal*, 70(4), 328-332.
- Walstra, P.** Formation of emulsions. En: *Encyclopedia of Emulsion Technology*, vol.1 (Becher, P. ed.), Marcel Dekker, New York (1983), 57-129.
- Wang, C., Chu, F., Graillat, C., Guyot, A., Gauthier, C., & Chapel, J. P. (2005).** Hybrid polymer latexes: Acrylics-polyurethane from miniemulsion polymerization: Properties of hybrid latexes versus blends. *Polymer*, 46(4 SPEC. ISS.), 1113-1124.
- Wang, N., & Wu, X. S. (1997).** Preparation and characterization of agarose hydrogel nanoparticles for protein and peptide drug delivery. *Pharmaceutical Development and Technology*, 2(2), 135-142.
- Wang, Y., Yang, T., & Li, J. (2012).** Glass transition temperature and mechanical properties in amorphous region of transformer insulation paper by molecular dynamic simulations. Paper presented at the *Conference Record of IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, 164-168.
- Washburn, E. W. (1921).** The dynamics of capillary flow. *Physical Review*, 17(3), 273-283.
- Wells, M.** Principles of extraction and the extraction of semivolatile organics from liquids. En: *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*, (Somenath Mitra Ed.), John Wiley & Sons (2003), 37-138.
- Wertz, J.L., Bédoué, O., Mercier, J.P.** Cellulose derivatives. En: *Cellulose Science and Technology* (Girault, H. ed.), CRC Press (2010), 275-302.
- Williams, D., Carter, C.** The Transmission Electron Microscope. En: *Transmission Electron Microscopy [I - Basics]*, Plenum, New York (1996), 3-17.
- Wong, Y. W. H., Yuen, C. W. M., Leung, M. Y. S., Ku, S. K. A., & Lam, H. L. I. (2006).** Selected applications of nanotechnology in textiles. *Autex Research Journal*, 6(1), 1-8.
- Wu, H., Ramachandran, C., Weiner, N. D., & Roessler, B. J. (2001).** Topical transport of hydrophilic compounds using water-in-oil nanoemulsions. *International Journal of Pharmaceutics*, 220(1-2), 63-75.
- Wu, W., & Nancollas, G. H. (1998).** A new understanding of the relationship between solubility and particle size. *Journal of Solution Chemistry*, 27(6), 521-531.

-X, Y, Z-

Xu, X., Zhuang, X., Chen, X., Wang, X., Yang, L., & Jing, X. (2006). Preparation of core-sheath composite nanofibers by emulsion electrospinning. *Macromolecular Rapid Communications*, 27(19), 1637-1642.

Yadav, A., Prasad, V., Kathe, A.A., Raj, S., Yadav, D., Sundaramoorthy, C., & Vigneshwaran, N. (2006). Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, 29(6), 641-645.

Yang, C., Gao, P., & Xu, B. (2009). Investigations of a controllable nanoscale coating on natural fiber system: Effects of charge and bonding on the mechanical properties of textiles. *Journal of Materials Science*, 44(2), 469-476.

Yuan, Y. & Lee, T.R. Contact Angle and Wetting Properties. En: *Surface science techniques* (Bracco, G. & Holst, B. eds.), Springer (2013), 3-34.

Zenkiewicz, M. (2007). Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24(1), 137-145.

Zeronian S. H. Heat-Induced Changes in the Properties of Cotton Fibers. En: *Cellulose Chemistry and Technology (ACS Symposium Series, Vol. 48)*, American Chemical Society eds. (1977), 189-205.

Zeronian, S. H., & Ellison, M. S. (1979). Temperature dependence of the brittleness of cellulose fibres and of chemically-modified cellulose fibres. *Journal of Applied Polymer Science*, 24(6), 1497-1502.

Zeronian, S. H., & Inglesby, M. K. (1995). Bleaching of cellulose by hydrogen peroxide. *Cellulose*, 2(4), 265-272.

Zhang, F., Wu, X., Chen, Y., & Lin, H. (2009). Application of silver nanoparticles to cotton fabric as an antibacterial textile finish. *Fibers and Polymers*, 10(4), 496-501.

Zhu, C., & Takatera, M. (2013). Effect of fabric structure and yarn on capillary liquid flow within fabrics. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 6(2), 205-215.

Zuelli, F., Belser, E., Schmid, D., Liechti, Ch & Suter, F. (2006) Preparation and Properties of Coenzyme Q10 Nanoemulsions. *Cosmetic Science Technology*, 40-46.

7. Publicaciones, participación en congresos y premios

Publicaciones

S. Vílchez-Maldonado, N. Azemar, G. Calderó, C. Solans.

Studies on the incorporation of biocompatible polymeric nanoparticles on textiles

Book of Abstracts 2nd Aachen Dresden International Textile Conference , pg.158 (2008)

S. Vílchez-Maldonado, N. Azemar, G. Calderó, C. Solans.

Studies on the incorporation of biocompatible polymeric nanoparticles on textiles and their resistance to wash

Comunicaciones 39 Jornadas Anuales del Comité Español de la Detergencia, pg.49 (2009)

S. Vílchez-Maldonado, N. Azemar, R. Molina, G. Calderó, C. Solans.

Preparation of polymeric nanoparticles from nano-emulsions and their use as nanocarriers

III. Reunión Ibérica de Coloides e Interfases (RICI) VIII. Reunión del Grupo Especializado de Coloides e Interfases (GECI), pg. 158 (2009)

S. Vílchez-Maldonado, N. Azemar, R. Molina, G. Calderó, C. Solans.

Studies on the incorporation of polymeric nanoparticles on textiles

Book of Abstracts 12th European Student Conference, pg.3 (2009)

S. Vílchez-Maldonado, N. Azemar, R. Molina, G. Calderó, C. Solans.

Formation and Characterization of polymeric O/W nano-emulsions prepared by a low-energy method

Book of Abstracts Formula VI, Opportunities in Formulating on the Nanoscale, OR5 (2010)

S. Vílchez-Maldonado, G. Calderó, R. Molina.

Skin-care polymeric nanoparticles prepared from O/W nano-emulsions

Book of Abstracts 13th European Student Conference, pg.106 (2011)

Silvia Vílchez-Maldonado, Ricardo Molina, Jordi Esquena, Gabriela Calderó.

Preparation of organic solvent resistant nanocarriers from O/W nano-emulsions as templates

Book of Abstracts 5th Iberian Meeting on Colloids and Interfaces, RICI5, pg. 125 (2013)

S.Vílchez-Maldonado, G.Calderó, J.Esquena, R.Molina.

UV protective textiles by the incorporation of functional ethylcellulose nanoparticles

Cellulose, 2014 (artículo en revisión)

Participación en congresos

2nd Aachen. Dresden International Textile Conference

Dresden (Alemania), Diciembre 2008

S. Vílchez-Maldonado, N. Azemar, G. Calderó, C. Solans.

Studies on the incorporation of biocompatible polymeric nanoparticles on textiles

Tipo de participación: **Breve ponencia oral y Póster**

39 Jornadas del Comité Español de la Detergencia

Barcelona (España), Marzo 2009

S. Vílchez-Maldonado, N. Azemar, G. Calderó, C. Solans.

Studies on the incorporation of biocompatible polymeric nanoparticles on textiles and their resistance to wash

Tipo de participación: **Ponencia oral**

Reunión Ibérica de Coloides e Interfases

Granada (España), Julio 2009

S. Vílchez-Maldonado, N. Azemar, R. Molina, G. Calderó, C. Solans.

Preparation of polymeric nanoparticles from nano-emulsions and their use as nanocarriers

Tipo de participación: **Póster**

European Student Colloid Conference

Almería (España), Julio 2009

S. Vílchez-Maldonado, N. Azemar, R. Molina, G. Calderó, C. Solans.

Studies on the incorporation of polymeric nanoparticles on textiles

Tipo de participación: **Ponencia oral**

36 Simposium de la AEQCT (Asociación Española de Químicos y Coloristas Textiles)

Barcelona (España), Marzo 2010

S. Vílchez-Maldonado, N. Azemar, R. Molina, G. Calderó, C. Solans.

Incorporación de nanopartículas poliméricas biocompatibles sobre tejido de algodón

Tipo de participación: **Ponencia oral**

Formula VI

Estocolmo (Suecia), Junio 2010

S. Vílchez-Maldonado, N. Azemar, R. Molina, G. Calderó, C. Solans.

Formation and Characterization of polymeric O/W nano-emulsions prepared by a low-energy method

Tipo de participación: **Ponencia oral**

European Student Colloid Conference

Falkenberg (Suecia), Junio 2011

S. Vílchez-Maldonado, G. Calderó, R. Molina.

Skin-care polymeric nanoparticles prepared from O/W nano-emulsions

Tipo de participación: **Ponencia oral**

38 Simposium de la AEQCT (Asociación Española de Químicos y Coloristas Textiles)

Barcelona (España), Marzo 2012

Tipo de participación: **Oyente**

5th Iberian Meeting on Colloids and Interfaces, RIC15

San Sebastián (España), Junio 26-28 2013

Silvia Vílchez-Maldonado, Ricardo Molina, Jordi Esquena, Gabriela Calderó.

Preparation of organic solvent resistant nanocarriers from O/W nano-emulsions as templates

Tipo de participación: **Breve ponencia oral y Póster**

Premios relacionados con este trabajo

“Premio al mejor estudio textil o químico textil de aplicación a la industria de la AEQCT”

(Marzo 2012)

- Ganadora del **primer premio** por el trabajo “*Aplicación de nanopartículas poliméricas sobre algodón para la obtención de textiles funcionales con protección UV*”