



***Facultad
de
Ciencias***

**Estudio de nanopartículas en cremas de
protección solar**
(Study of nanoparticles in Sunscreens)

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autora: Laura Madrigal Fontaneda
(lmf92@alumnos.unican.es)

Director: Fernando Aguado Menéndez

Septiembre – 2014

Agradecimientos

Una gran parte del trabajo que se ha llevado a cabo y queda recogido en esta memoria es de carácter experimental. Para su elaboración ha sido preciso la utilización de distintos equipos asociados a las técnicas experimentales empleadas, así como la inestimable colaboración de los técnicos y personal de la Universidad de Cantabria. Es por tanto necesario agradecer la participación en este trabajo de: Imanol de Pedro (difracción de RX), Jesús González (Espectroscopía Raman), Lidia Rodríguez (microscopía TEM), así como Belén Ortiz y Ana Perdigón (tratamientos térmicos).

RESUMEN

El objetivo fundamental de este estudio es la caracterización estructural y óptica de nanopartículas de óxidos (como TiO_2) presentes en cremas de protección solar comerciales, a través de diferentes técnicas experimentales (difracción de rayos X, Raman y microscopía electrónica). De esta forma, a partir de la comparación de diferentes métodos se tratará de establecer un procedimiento para determinación de propiedades estructurales (tamaños y distribución) que pueda ser empleado de forma general. Por otro lado se explorarán diferentes candidatos para incorporar a este tipo de productos, prestando atención a sus propiedades ópticas en relación con el tamaño de partícula.

Abstract

The main goal of this work is the study of the structural and optical characterization of oxide nanoparticles (such as TiO_2) present in commercial sunscreens, through different experimental techniques (X-ray diffraction, Raman spectroscopy and electron microscopy). Thus, from the comparison of different methods we will try to establish a procedure for determining structural properties (size and distribution) to be used in a general way. Furthermore, additional studies of different candidates are made for incorporating to this product, paying attention to their optical properties in relation to the particle size.

Palabras clave

TiO_2 , anatasa, rutilo, Difracción de RX, Espectroscopía Raman, Microscopía TEM, cremas solares, tamaño de nanopartículas

Keywords

TiO_2 , anatase, rutile, X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy, TEM, sunscreen, nanoparticle size.

Tabla de contenidos

1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. CONCEPTOS GENERALES.....	6
2.1. Efectos adversos de la radiación ultravioleta (UVR).....	6
2.2. Cremas solares	7
2.2.1. Factor de Protección Solar (SPF)	7
2.2.2. Regulación en cremas solares.	9
2.2.3. TiO ₂ en cremas solares.	9
2.3. Características y propiedades del TiO₂	10
2.3.1. Estructura cristalina	10
2.3.2. Propiedades del TiO ₂ . Absorción.....	10
2.3.3. Partículas de TiO ₂ y sus efectos en la salud.....	11
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	14
3.1. Difracción Rayos-X.....	16
3.1.1. Forma de los picos en XRD. Determinación de tamaño de partículas	18
3.1.2. Dispositivo experimental.....	24
3.2. Espectroscopía Raman.....	25
3.2.1. Modelo de confinamiento de fonones	26
3.2.2. Dispositivo experimental.....	27
3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	28
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo (impurificadas)	30
4.1.1. Microscopía TEM	30
4.1.2. Difracción de RX	33
4.1.3. Espectroscopía Raman.....	39
4.2. Estudio de las muestras comerciales	41
4.2.1 Difracción de RX	41
4.2.2 Espectroscopia Raman.....	43
4.3. Propiedades de las cremas solares. Espectro de absorción	46
5. CONCLUSIONES	47
6. REFERENCIAS.....	48
ANEXO 1	50
ANEXO 2	51

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de diferentes tipos de nanopartículas en cremas de protección solar ha supuesto un avance importante en este tipo de cosméticos, a la vez que una fuente de incertidumbre sobre sus posibles efectos adversos. La toxicidad de los compuestos utilizados en las formulaciones depende en gran medida del tamaño de las partículas. En este sentido, diferentes normativas están surgiendo para el control del tipo y tamaño de partículas presentes en productos de consumo. Sin embargo, la determinación de tamaños de partícula puede ser compleja y está ligada a la técnica empleada, de forma que se pueden encontrar diferencias muy importantes entre unas y otras. Por ello, es conveniente realizar un estudio sobre los diferentes métodos para la determinación de tamaños mediante técnicas convencionales comunes, de forma que la comparativa sirva para establecer bases para su utilización en el futuro en este tipo de productos. Ese es el objetivo fundamental de este trabajo. Para ello se ha procedido al análisis de muestras de cremas solares con tres técnicas diferentes: Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopía Raman. Las dos primeras se utilizan ya ampliamente para la determinación de tamaños de partícula de todo tipo de compuestos inorgánicos, mientras que la tercera está limitada a unos pocos sistemas y es un método no directo basado en modelos de confinamiento de fonones en semiconductores.

Hay que tener en cuenta, que todo lo referente a biocompatibilidad, normativa, propiedades, etc. de las nanopartículas es un tema relativamente reciente, por lo que se revisa constantemente y es objeto de numerosas publicaciones. De momento no hay establecido un protocolo en base a una técnica para determinar un único tamaño de las nanopartículas en las cremas de manera rápida y precisa.

En este estudio se han analizado un total de 23 cremas solares comerciales diferentes, así como 3 muestras en polvo de TiO_2 de diferente tamaño. Se han comparado los métodos de determinación de tamaños, explorando los factores que afectan a estos últimos. También se han intentado validar modelos generales como herramienta para determinar el tamaño de forma rápida (espectroscopía Raman). Finalmente se han analizado las propiedades de los filtros inorgánicos en función del tipo y tamaño de partícula.

Esta memoria está organizada en cuatro capítulos. En primer lugar se recogen conceptos generales asociados a las cremas solares (Capítulo 2). Posteriormente, en el capítulo 3, se describen tanto las muestras (materiales) como los métodos empleados para su caracterización (técnicas experimentales). A continuación se presentan brevemente los resultados más relevantes del trabajo (Capítulo 4) para finalizar con un resumen de las conclusiones más importantes.

2. CONCEPTOS GENERALES

Las cremas solares son lociones, sprays o cualquier producto tópico que ayuda a la protección de la piel de la radiación UV, reduciendo las quemaduras y otros posibles daños, con el objetivo de disminuir el riesgo de cáncer [1]. Lo que diferencia una crema normal y una solar es, principalmente, el filtro solar que se le añade. Pueden ser de tres tipos: químicos, físicos o biológicos.

Los filtros químicos son sustancias sintéticas complejas, casi todas derivadas del petróleo. La mayoría absorben la radiación UVB. El principal problema es que algunas de esas sustancias son cancerígenas, otras actúan como disruptores endocrinos y otras son dañinas para nuestro organismo en otros aspectos. Estos filtros químicos atraviesan la barrera cutánea y penetran en ella y pueden originar daños.

En cuanto a los físicos, son polvos minerales inertes que actúan a modo de pantalla, es decir reflejan y absorben las radiaciones para que no penetren en la piel, de modo que se evitan las reacciones químicas. El más usado es el Dióxido de Titanio (en el que se centra el presente trabajo). En el Anexo 1 se muestran los filtros ultravioletas admitidos en los productos cosméticos publicados en el Diario Oficial de la UE [2].

2.1. Efectos adversos de la radiación ultravioleta (UVR)

La radiación ultravioleta (UVR) procedente del sol se puede dividir según su longitud de onda en UVA (400 - 320 nm), UVB (320 - 290 nm) y UVC (290 - 200 nm). Estas últimas al ser de menor longitud de onda, son por tanto más energéticas. Afortunadamente, la radiación UVC es completamente absorbida por la atmósfera y no llega a la superficie terrestre. En el extremo opuesto, los rayos UVA suponen más del 95% de la radiación UV que nos llega y están asociados al daño de la piel a largo plazo. Aunque dicha radiación no es directamente absorbida por el ADN, origina radicales libres de oxígeno que pueden interactuar con el ADN. Por otro lado, la radiación UVB, aunque apenas suponga un 5%, puede causar daño directo al ADN de las células de la piel al ser más energética y es la principal causante de quemaduras de sol [3-4].

En primer lugar conviene analizar la penetración de los rayos UV en la piel. La figura 1 muestra esquemáticamente la penetración UV en las diferentes capas de la piel.

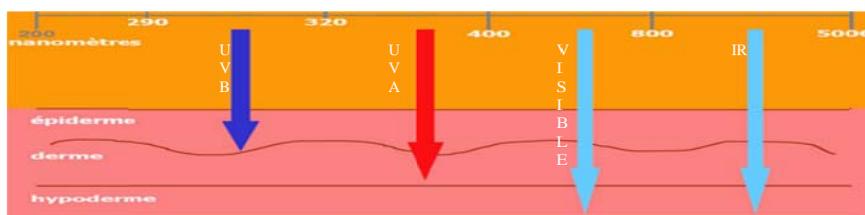


Figura 1: Esquema de las capas de la piel y la profundidad a la que llega cada tipo de radiación.

La capa más externa es la epidermis, seguida de la dermis y la hipodermis. La epidermis está a su vez dividida en estratos. Los melanocitos son los componentes mayoritarios de esta capa y los que dan color a la piel, además de regular la cantidad de radiación UV que pasa [5]. A medida que aumenta la longitud de onda se produce también un incremento porcentual de la magnitud de la radiación penetrante y de la profundidad de la penetración. En 300 nm (de la región UVB) el 10% de la radiación accede todavía al último estrato de la epidermis [6], mientras que la radiación UVA interacciona tanto en la epidermis como en la dermis. Esto es, los rayos UVA son menos energéticos pero más penetrantes, lo que se traduce en un envejecimiento prematuro de la piel.

En resumen, los rayos UVB son causantes más potentes de al menos ciertos cánceres de piel, aunque hasta donde se sabe, ningún rayo UV es seguro. Por tanto es preciso encontrar sustancias que bloqueen esta radiación, permitiendo el paso de la región visible del espectro.

2.2. Cremas solares

Las cremas solares, y a menudo las de factores de protección más altos, contienen una mezcla de filtros UV orgánicos e inorgánicos. Alrededor de 1970 se incorporó por primera vez el TiO_2 a las cremas solares. El “problema estético” es que al aplicarlas sobre la piel dejaban una capa blanca. Para evitar ese inconveniente, a lo largo de los años se ha ido reduciendo el tamaño de las partículas de TiO_2 hasta llegar a la situación actual en la que dichas partículas son nanométricas, lo que potencialmente puede constituir un problema de salud. En los siguientes apartados se va a explicar qué es el factor de protección solar y cuál es la situación legal actual de las nanopartículas, en concreto la del TiO_2 , en cremas solares.

2.2.1. Factor de Protección Solar (SPF)

El factor de protección solar (SPF por sus siglas en inglés *SunProtection Factor*) indica cuánto tiempo aumenta un protector solar la capacidad de defensa natural de la piel antes de llegar a quemarse una persona.

Para asegurar la reproductibilidad y comparación del SPF entre diferentes productos y países se desarrolló y se actualizó en 2006 un Método internacional de medida del factor de protección solar (*International SunProtection Factor Test Method*). El SPF es un cálculo en el cual se mide el eritema (enrojecimiento) que se produce con la piel protegida con el producto solar en relación con el eritema con la piel sin protección, es decir, la resistencia de la piel sin quemarse al aplicar $2\text{mg}/\text{cm}^2$ de producto. [7]

Además, el valor ofrecido en las cremas nos indica la proporción inversa de UVB que penetra el bloqueador. Es decir, una loción con SPF de p bloquea una proporción de

$(p-1)/p$ de UVB [8]. Por ejemplo, un SPF10 bloquea el 90% de UVB, uno de SPF30 bloquea el 96.7% y uno de SPF50, el 98%.

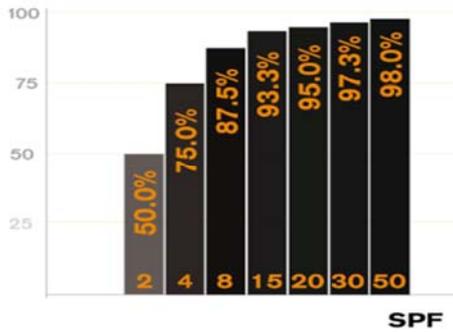


Figura 2: gráfico explicativo de la cantidad de protección UVB que representa cada SPF.

Matemáticamente, el SPF se calcula a partir de datos medidos como [9]:

$$SPF = \int E(\lambda)I(\lambda)d\lambda / \int \frac{E(\lambda)I(\lambda)}{MPF(\lambda)} d\lambda \quad (1)$$

donde $I(\lambda)$ es el espectro de irradiancia solar, $E(\lambda)$ es la irradiancia eritemática y $MPF(\lambda)$ el factor de protección monocromática. $E(\lambda)$ se define como la integral de la irradiancia solar por un coeficiente de acción del eritema. El $MPF(\lambda)$ se define como el ratio de la intensidad de señal detectada por el espectrofotómetro cuando hay crema y cuando no se aplica crema.

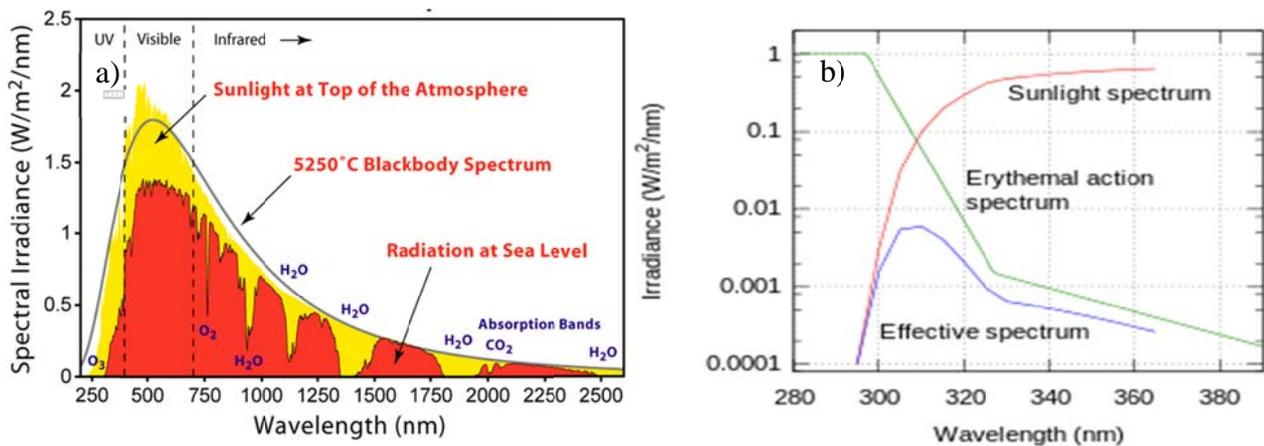


Figura 3: a) Espectro de radiación solar. La línea continua negra es el espectro de un cuerpo negro a 5250°C; la irradiancia del sol en la parte superior de la atmósfera está en amarillo y la irradiancia a nivel del mar, en rojo. b) Espectro de la luz solar UV junto con el espectro de acción del eritema; el espectro eficaz es el producto de los dos primeros.

Desde 2009, tras la propuesta de la *U.E. Food and Drug Administration*, FDA, y el *Comité de estandarización de la UE*, CEN, se informa a los consumidores sobre el

bloqueo de rayos UVA en las etiquetas de las cremas solares basándose en la cantidad de rayos UVA que pasan y en la reducción del bronceado. Para llevar el sello UVA existe un requisito de proporcionar al consumidor un nivel mínimo de protección UVA de al menos un tercio del SPF [7].

2.2.2. Regulación en cremas solares.

En 2013 entró en vigor el Reglamento (CE) N°1223/2009 del Parlamento Europeo y del consejo de 30 de noviembre de 2009 sobre los productos cosméticos que obliga a las casas comerciales a notificar a la Comisión información de cada producto. Entre los requisitos mínimos que se deben comunicar están las especificaciones del nanomaterial, incluidos el tamaño de las partículas y las propiedades físicas y químicas, además de una estimación de la cantidad de nanomaterial contenido en los productos cosméticos y su perfil toxicológico [10]. Además se está tramitando un reglamento que obligará a todas las industrias de cosméticos a emplear partículas mayores de 100 nm. Ello implicará que la determinación precisa del tamaño de las nanopartículas sea un aspecto crítico a determinar. En muchas ocasiones los fabricantes de productos cosméticos (cremas solares) confían en las especificaciones de los proveedores, que podrían no cumplir los requerimientos establecidos.

2.2.3. TiO₂ en cremas solares.

El dióxido de titanio es una de las sustancias químicas más blancas que existen: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega y mantiene su color al contrario que otros compuestos que se decoloran con la luz. Por eso el TiO₂ se usa como pigmento blanco, por su estabilidad química y su supuesta no toxicidad, siendo el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial [1]. Su ficha técnica se puede encontrar en *CosIng*, que es la base de datos de la Comisión Europea que contiene información sobre las sustancias cosméticas y los ingredientes contenidos en ellas [10]. En el anexo VI del Reglamento del Parlamento Europeo (2009) se encuentra una lista con los filtros permitidos (ver Anexo 1 de este trabajo), no aceptando el ZnO manométrico para los protectores solares y una cantidad máxima del 25% para el TiO₂. El problema del TiO₂ es que a concentraciones mayores de un 5% crea efecto "máscara", motivo por el que a veces se ha descartado su uso y por el que se ha tendido a disminuir el tamaño de las partículas. Se ha especulado con la gravedad de que el tamaño de estas partículas tuvieran dimensiones menores de 100 nm (nanopartículas) y pudieran pasar al torrente sanguíneo y ser perjudiciales. La UE se ha mostrado muy preocupada por el creciente incremento del uso de las nanopartículas en productos de uso cotidiano, por lo que se ha creado un Grupo de Evaluación de Nanomateriales ya Registrados en la ECHA [11], para investigar sobre estos materiales y sus posibles efectos en los seres humanos y el medio ambiente.

2.3. Características y propiedades del TiO₂

Debido a que el presente estudio se centra en analizar el tamaño de cremas con TiO₂, a continuación se tratan algunas características de dicho compuesto.

2.3.1. Estructura cristalina

El dióxido de titanio está en la naturaleza en tres formas cristalinas: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brukita (ortorrómbico); siendo la fase rutilo la fase termodinámicamente estable. En el rutilo, la estructura se basa en octaedros de óxido de titanio que comparten dos aristas del octaedro con otros octaedros. En la anatasa, los octaedros comparten cuatro aristas. La celda unidad del rutilo contiene seis átomos, con parámetros de malla: $a = 4.595 \text{ \AA}$ y $c = 2.959 \text{ \AA}$. La anatasa contiene doce átomos por celda unidad, con parámetros: $a = 3.784 \text{ \AA}$ y $c = 9.515 \text{ \AA}$. [12,13,14]. En la Figura 4 se muestran las tres fases del TiO₂.

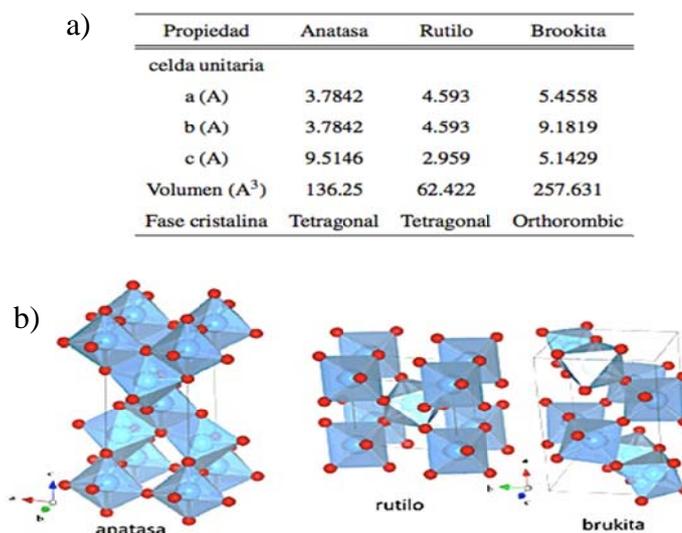


Figura 4: a) Datos cristalográficos de las tres fases del TiO₂: anatasa, rutilo y brukita b) Representación de las estructuras de las fases del TiO₂. Los átomos rojos corresponden al O y los azules al Ti.

2.3.2. Propiedades del TiO₂. Absorción

Las diferencias estructurales dan lugar a distintas propiedades. El rutilo tiene menor densidad, un índice de reflexión mayor y menos fotoactividad que la anatasa [14]. Este último aspecto es muy importante en términos de su toxicidad, como se verá más adelante. El TiO₂ es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región UV. De forma general se considera que el rutilo tiene un gap directo y la anatasa un gap indirecto. Sin embargo se pueden encontrar estudios en los que se investiga el gap directo en la anatasa [15].

Si la energía de la radiación incidente es mayor que el gap entre la banda de conducción y la de valencia, es posible que se de la promoción de un electrón de una banda a otra. Aunque difieren ligeramente, cada fase del TiO_2 tiene un gap distinto. Mientras que el del rutilo es de 3.1 eV ($\lambda = 397 \text{ nm}$), el de la anatasa es de 3.3 eV ($\lambda = 377 \text{ nm}$) [15].

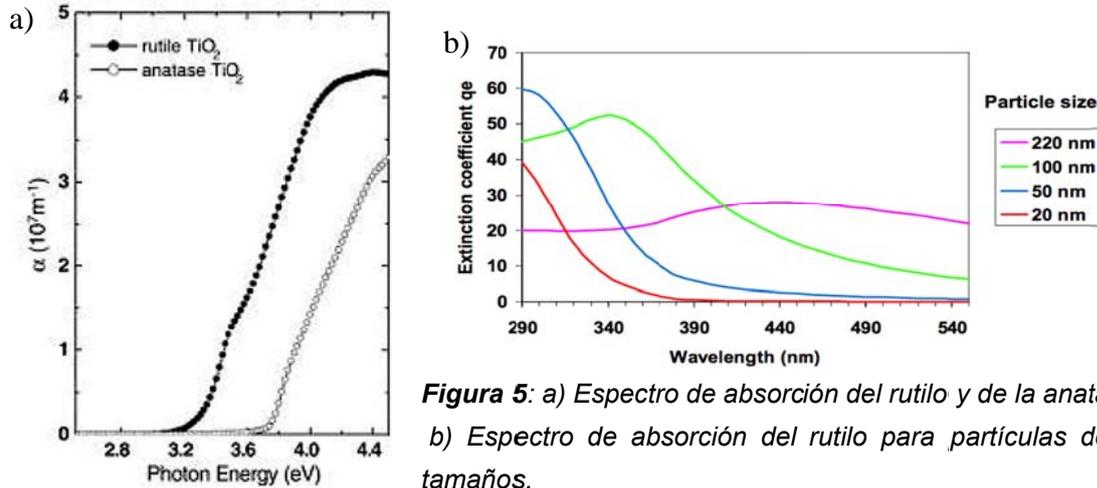


Figura 5: a) Espectro de absorción del rutilo y de la anatasa.

b) Espectro de absorción del rutilo para partículas de distintos tamaños.

Otra característica importante es que la absorción de las partículas de TiO_2 varía según el tamaño de éstas, como se aprecia en la figura 5. Se observa (en azul) un comportamiento idóneo para partículas de 50 nm: son transparentes en la zona del visible y absorben fuertemente en el UV.

Cuando el tamaño de la partícula es mucho menor que la longitud de onda incidente, tiene lugar la dispersión de Rayleigh. En concreto, el grado de dispersión de Rayleigh que sufre un rayo de luz depende del coeficiente de dispersión y por lo tanto, la intensidad de la luz dispersada depende inversamente de la cuarta potencia de la longitud de onda, relación conocida como Ley de Rayleigh. Es por este motivo que las partículas de las cremas menores de 100 nm evitan que aparezca una capa blanca sobre la piel, pero siguen siendo igual de efectivas atenuando la radiación UV. [3,12]

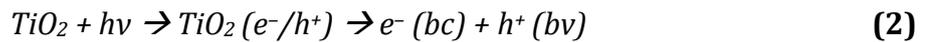
2.3.3. Partículas de TiO_2 y sus efectos en la salud

Aparte del efecto del tamaño es importante conocer los efectos que pueden causar estas partículas en el cuerpo humano. En particular, existe una nueva rama denominada nanotoxicología, que se basa en el estudio de la toxicidad de los nanomateriales, nanopartículas y nanocomposites. Los estudios han demostrado un aumento de la toxicidad de las nanopartículas en comparación con las micropartículas de la misma composición, lo que ha aumentado la preocupación por el impacto en la salud humana de estas partículas de tamaño nanométrico. Debido a su gran área

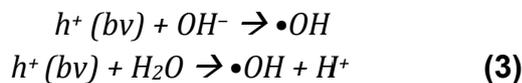
superficial, las nanopartículas, cuando se exponen a los tejidos y líquidos, se adsorben inmediatamente sobre casi cualquier superficie. [14,16]

Se han realizado numerosas pruebas para tratar de determinar si hay efectos dañinos tras el empleo de cremas solares por vía tópica. En uno de esos estudios [17] se muestra la cantidad de partículas de TiO₂ que quedan depositadas en las diferentes capas de la piel tras usar una crema solar sobre un cerdo y cómo las nanopartículas de TiO₂ apenas penetran en la piel. Ello ha llevado a publicar al SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety) un documento en el que se da a conocer la opinión de la Comunidad Europea sobre el tema [10]. En dicha publicación se recoge que las evidencias de los estudios llevados a cabo llevan a la conclusión de que las nanopartículas de TiO₂ apenas penetran más allá de la epidermis, que no está claro qué pasa una vez han penetrado en el organismo (por vía oral o inhalación) y que las nanopartículas pueden permanecer días en los folículos y glándulas sudoríparas.

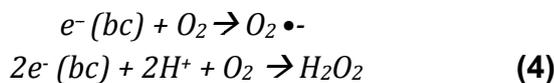
Es ese último punto quizás el más preocupante. Una radiación incidente de energía igual o superior a 3.1 eV o 3.3 eV (gaps del rutilo y de la anatasa respectivamente) puede excitar electrones de la banda de valencia (bv) a la de conducción (bc) generando pares electrón/hueco.



En un ambiente con mucha humedad, En la superficie del TiO₂, los huecos reaccionan tanto con H₂O adsorbida como con aniones OH⁻ para formar radicales libre hidroxilo (•OH):



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales libre superóxido (O₂ •-) y peróxido de hidrógeno [14,19]:



El superóxido y, en particular, los radicales hidroxilos son agentes que intervienen en la degradación de componentes orgánicos. La anatasa es más fotoactiva que el rutilo, de manera que es este último el más apropiado para incorporar a cremas solares. La posibilidad de que las nanopartículas de TiO₂ interaccionen con las moléculas y con el ADN hace que se sitúe dentro de los genotóxicos. [18,19]

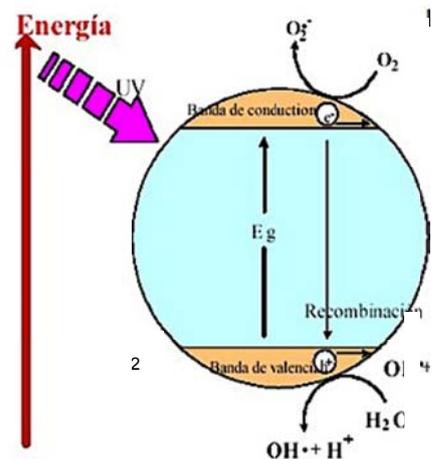


Figura 6: Representación del proceso de fotocatalisis en una partícula de TiO₂.

Es decir, el principal problema del contacto de nanomateriales con la piel no es su absorción (no muy frecuente), sino que por el inhalación pueden introducirse al organismo. Aparte de la creación de radicales que interactúen con el ADN originando mutaciones.

Para reducir la fotoactividad de las nanopartículas de TiO_2 existen varias soluciones técnicas. Una de las más comunes es la introducción de átomos de Mn en la red de TiO_2 por su capacidad de adoptar diferentes valencias y su similitud con el Ti (radio iónico similar y misma coordinación). De esta forma, iones Mn^{3+} presentes en la red pueden captar iones OH^- que producirían radicales libres en entornos orgánicos. El producto comercial incluye generalmente menos de un 1% de Mn introducido en una red de rutilo puro. Este producto (*Optisol*) ha sido proporcionado por un fabricante de cremas solares para poder desarrollar el presente estudio. La diferencia de tamaños de los átomos en la estructura: radio iónico del Ti^{4+} (VI), $r_{\text{Ti}} = 0.61\text{\AA}$, frente al del Mn^{3+} (VI), $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.64\text{\AA}$ (high spin) [20] puede introducir tensiones en la red, que se ponen de manifiesto a través de la difracción de RX. De hecho, como se verá a continuación, suponen un proceso competitivo con el ensanchamiento de los picos de difracción producido por la reducción del tamaño de partícula y, por tanto, deben tenerse en cuenta para la determinación del mismo.

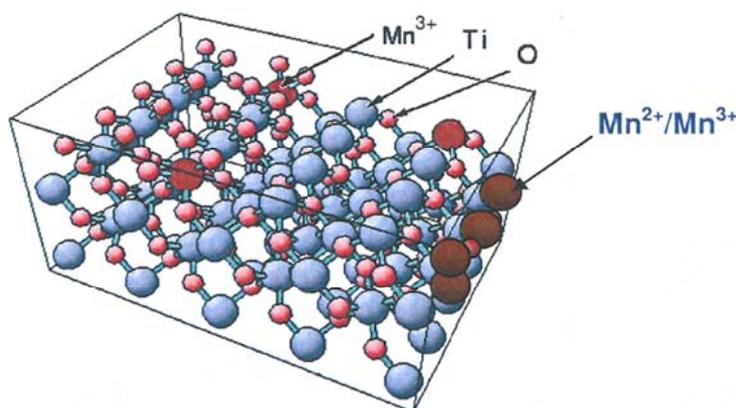


Figura7: Ilustración esquemática de una estructura de TiO_2 impurificada con átomos de Mn (*Optisol*). Se aprecia que existe también un tratamiento superficial.

3. Materiales y métodos

Como ya se ha expuesto anteriormente, el objetivo final de este trabajo es el análisis del tamaño de las partículas presentes en diferentes cremas de protección solar comerciales, utilizando distintos métodos disponibles a través de tres técnicas experimentales diferentes.

En primer lugar se han analizado diferentes muestras correspondientes a nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo impurificado con Mn y que han sido proporcionadas por un fabricante de productos cosméticos. De esta forma se han analizado tres lotes diferentes de dicho producto, para estudiar posibles diferencias en morfología y/o tamaño de las partículas. Además, el proveedor ha proporcionado los productos finales (cremas solares), de forma que será posible realizar una comparativa con el producto final. El objetivo de este primer estudio es evaluar el tamaño de partícula en un sistema simple (únicamente nanopartículas de un compuesto) donde las tres técnicas experimentales son aplicables. De esta forma se pretenden evaluar las diferencias en la determinación de tamaños, dado que, en general, estas técnicas proporcionan diferentes magnitudes relacionadas con el tamaño real de las partículas. Además, se ha realizado un estudio comparativo de las cremas solares mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman. En principio es previsible que el análisis sea más complejo, debido a la gran cantidad de componentes que constituyen las cremas y a su disposición final (fluido).

Una vez completado el estudio inicial, se aplicaron los mismos métodos al análisis de cremas solares comerciales. El estudio se ha llevado a cabo sobre un total de 21 muestras que cubren diferentes factores de protección, diferentes tipologías (cremas, fluidos y sprays) y diferentes laboratorios cubriendo amplios rangos de precio. En la Tabla 1 se recogen las características más importantes de los productos analizados.

Aparte de la presencia de TiO_2 (que todas poseen excepto #4, #10 y #14), se incluye otra información relativa etiquetado: inclusión del término nano y presencia de otros óxidos (usados o no como filtro). En algunos casos se ha analizado el mismo producto (denominación comercial) con diferente grado de factor de protección, para evaluar si corresponde al mismo tipo de filtro (nanopartícula) en diferente proporción. De la misma forma se han analizado diferentes disposiciones (tipos) de protectores solares con la misma denominación.

Tabla 1: Protectores solares empleados para el estudio del tamaño de las partículas de TiO₂. Se muestra el número asignado, #; el factor de protección solar que indica la etiqueta, SFP; la marca comercial, el tipo, si posee la etiqueta UVA, la etiqueta de TiO₂(nano) , la presencia de otros compuestos indicados en la etiqueta.

#	SFP	Marca comercial	Laboratorio	Tipo	Etiqueta UVA	Etiqueta (nano)	ZnO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ /FeO	talco
1	50	Solcare	RNB	spray	si	si					
2	50	Veckia niños	Perseida	crema	si	no			si		
3	30	Veckia niños	Perseida	spray	si	no			si		
4	50	Protexterm kids	Ferrer	crema	si	filtros químicos					
5	50	Eucerin kids	Beiersdorf	crema	si	si					
6	50	Carrefour baby	Beiersdorf	crema	si	no					
7	50	Sun Ultimate Protect	Les Cosmetiques	crema	si	no					
8	50	Heliocare color	IFC	crema	si	no		si			
9	90	Heliocare ultra	IFC	crema	si	no	si		si		
10	50	ISDIN pediatrics	ISDIN	crema	si	filtros químicos					
11	50	Sunlaude infantil	Cumlaude	crema	si	no					
12	50	La Roche-Posay	La Roche-Posay	crema	si	no					
13	15	Sun uUltimate Protect	Les Cosmetiques	crema	si	no					
14	50	ISDIN pediatrics extreme	ISDIN	crema	si	filtros químicos					
15	50	Avène	Avène	crema	si	no			si	si	
16	50	ISDIN	ISDIN	gel	si	si					
17	100	ISDIN	ISDIN	crema	si	Si					
18	50	Nivea sun kids	Beiersdorf	crema	si	no					
19	50	Protextrem	Ferrer	crema	si	no					
20	50	La Roche-Posay color	La Roche-Posay	crema	si	si					si
21	30	La Roche-Posay	La Roche-Posay	crema	si	si					si

Además de las cremas de la tabla 1, se contaron con muestras correspondientes al producto comercial *Optisol* (polvo) con diferente tamaño de las partículas. Estas muestras se han etiquetado como P1, P2, P3. Además, el propio fabricante proporcionó dos productos cosméticos acabados. Las cremas son nombradas como C1 y C2.

Estas muestras han sido fundamentales en este trabajo ya que los polvos no solo han permitido comparar los métodos por diferentes técnicas sino que se han podido determinar también la distribución de tamaños y de formas (mediante TEM), así como investigar correlaciones con parámetros espectroscópicos (análisis Raman) para establecer otros métodos.

Antes de mostrar y analizar los resultados (apartado 4) es conveniente introducir los métodos empleados.

3.1. Difracción Rayos-X

En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos x en cristales, lo que proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia a nivel atómico. Los rayos X empleados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å.

La interacción de los RX con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos [21]:

- a) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.
- b) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyendo una radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente. Esta es la que origina el fenómeno de la difracción, estudiado en este trabajo. □

En los difractogramas típicos de cualquier material cristalino hay varios observables que permiten un análisis cualitativo y cuantitativo de fases, e incluso la determinación de estructuras desconocidas [22]. El análisis de estos dos observables es lo que se conoce tradicionalmente como método Rietveld. Aunque fue concebido originalmente para refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones, este método ha sido ampliado para tratar un gran número de problemas con datos de difracción de rayos X. El refinamiento de una estructura cristalina por el método de Rietveld consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado utilizando un modelo estructural aproximado y unos parámetros que permitan distribuir las intensidades de las diferentes reflexiones en el difractograma. La función a minimizar S_y , se da en la ecuación (3):

$$S_y = \sum w_i |y_i(o) - y_i(c)|^2 \quad (5)$$

donde $y_i(o)$ e $y_i(c)$ son la intensidad observada y calculada, respectivamente, del punto i -ésimo del conjunto de datos, y w_i es el peso asignado a cada punto.

El refinamiento consiste, por tanto, en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible.

Los observables analizados son los siguientes:

1. La posición de los picos en el difractograma, que permiten conocer la estructura cristalina y los parámetros de red a partir de la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

Establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción. n es el orden de reflexión (1,2,3...), λ es la longitud de onda, d es la distancia entre planos paralelos de la red y θ es el ángulo entre el rayo incidente y el plano de la red conocido también como ángulo del Bragg.

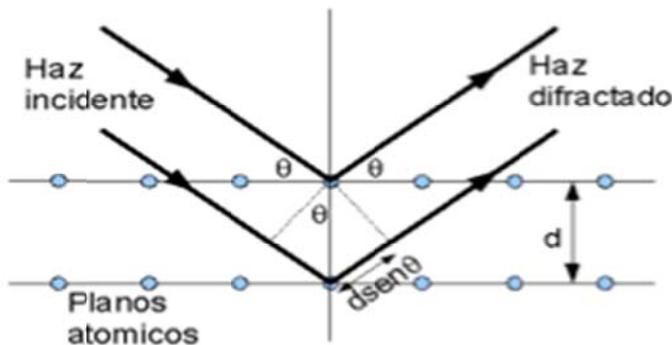


Figura 8: Los rayos reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. La condición para que se de una interferencia constructiva es conocida como ley de Bragg.

2. Las intensidades relativas de los picos, que permiten conocer las posiciones atómicas a través del factor de estructura (además de otros factores como, por ejemplo, los factores térmicos). La intensidad y_{calc} de un patrón de difracción de rayos X depende de múltiples factores y en general se expresa como:

$$y_{calc} = K \cdot p_{hkl} \cdot L_{\theta} \cdot P_{\theta} \cdot A_{\theta} \cdot T_{hkl} \cdot E_{hkl} \cdot F_{hkl}^2 \quad (7)$$

donde:

- K es el factor de escala, requerido para normalizar las intensidades observadas con las calculadas.
- P_{hkl} es la multiplicidad. Factor que tiene en cuenta la presencia de puntos simétricamente equivalentes en la red recíproca.
- L_{θ} es el factor de Lorentz, el cual está definido por la geometría de difracción. □

- P_{θ} es el factor de polarización y representa una polarización parcial de la onda electromagnética difractada.
- A_{θ} es el factor de absorción, el cual representa la absorción de los haces incidente y difractado y la porosidad de la muestra en polvo.
- T_{hkl} es la orientación preferencial. Factor que representa las posibles desviaciones en las orientaciones de los granos. Es indispensable cuando no se tienen los cristales en la disposición aleatoria deseada.
- E_{hkl} es el factor de extinción, responsable de las desviaciones del modelo de difracción cinemático. Normalmente es despreciable en muestras en polvo.
- F_{hkl} es el factor de estructura, el cual es definido en detalle por la estructura cristalina del material: coordenadas y tipos de átomos, su distribución entre los diferentes sitios de la red y el movimiento térmico.

3. Para la realización de este trabajo, además de aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc) e instrumentales (anchura de las rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, etc.), el patrón de difracción calculado incluyó un modelo destinado a la obtención de la microestructura (tamaño de cristal, microtensiones) en relación con la forma y anchura de los picos de difracción, como se detallará a continuación.

3.1.1. Forma de los picos en XRD. Determinación de tamaño de partículas

El problema para obtener el tamaño de las partículas por RX es que hay múltiples factores que contribuyen de una misma manera al difractograma en polvo, por lo que sus parámetros asociados pueden estar fuertemente correlacionados. La forma de un pico de difracción es, en general, una función compleja resultado de la convolución de varios factores, tanto ligados a la técnica empleada, $g(x)$, como a la naturaleza de la muestra, $f(x)$. Así:

$$h(x) = g(x) * f(x) \quad (8)$$

La función instrumental $g(x)$ es, a su vez, producto de al menos dos factores: uno ligado a la geometría instrumental, $J(2\theta)$, y otro ligado al perfil de emisión de los RX, $w(2\theta)$, que en el caso más frecuente (tubo de Cu) corresponde a una doble línea lorentziana. En la figura 9 se muestran las diferentes convoluciones y la forma de pico final.

La función instrumental $J(2\theta)$ es el producto de los diferentes elementos introducidos en el montaje experimental para una geometría determinada, como rendijas, colimadores, monocromadores...(Fig 9) En principio es posible parametrizar el efecto de estos elementos y determinar a priori cuál va a ser la función instrumental en un equipo. De esta forma sería posible extraer la información relativa a la contribución de la muestra de forma directa.

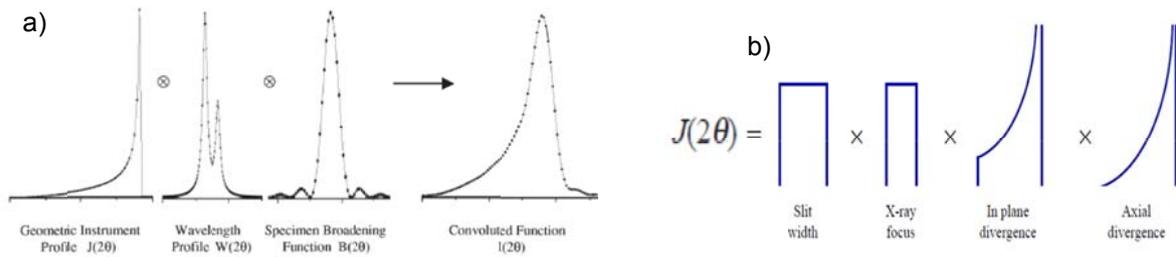


Figura 9: a) Se muestra un pico de difracción como resultado de la convolución entre la función que representa la geometría del instrumento, el perfil de la longitud de onda empleada, y el efecto de la propia muestra. b) Deconvolución de la función geométrica en base a diferentes elementos de difracción comunes.

No obstante, existen dos formas para separar la contribución instrumental [23]:

1) Medida de un material estándar. Esta es la forma tradicional de determinar la contribución instrumental. Se trata de utilizar un material bien cristalizado, de forma que el polvo esté formado por cristalitas suficientemente grandes y sin presencia de tensiones o defectos, lo que convierte a este material en “transparente” y permite parametrizar la función instrumental.

Cagliotti (1958) determinó por primera vez la dependencia de la anchura de los picos de difracción en función del ángulo de difracción:

$$\Gamma = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (9)$$

Donde Γ es la anchura a media altura del pico y U,V,W son parámetros a refinar. Esta función está pensada para su aplicación a experimentos de difracción de neutrones, donde los picos son funciones gaussianas puras. No obstante, posteriormente se aplicó a difracción de r-X y hoy en día es la forma más extendida de representar la función instrumental. Sin embargo, la forma de pico en este último caso es más compleja y se debe representar por una función Voigt (convolución de una gaussiana y una lorentziana). De esta forma existen otras funciones que pueden incluir también el efecto de asimetría en los picos.

En el presente trabajo se utilizó como estándar el hexaboruro de lantano (LaB_6) y para la forma de pico se empleó la función modificada llamada TCHpseudoVoigt (Thompson, Cox & Hastings, 1987) [24]. Como cualquier función Voigt o pseudoVoigt considera una contribución lorentziana al ensanchamiento del pico Γ_L , y una gaussiana Γ_G , que se definen como:

$$\Gamma_L = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta + Z \quad (10a)$$

$$\Gamma_G^2 = \frac{P}{\cos^2\theta} + U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (10b)$$

Los parámetros X, P, Y, U se consideran asociados al ensanchamiento debido a la muestra, mientras que V, W, Z estarían asociados a la contribución instrumental. La mayoría de los programas de análisis de difracción de rayos X mediante el método Rietveld incluyen este método de determinación de la función instrumental y tienen implementadas diferentes funciones.

El programa empleado en este trabajo, *TOPAS 3* [25], permite además otra aproximación basada en la modelización la función instrumental, como se detalla a continuación.

2) Fundamental Parameter Approach (FPA). Es un potente método basado en la determinación del perfil de los picos de difracción a partir de la convolución de diferentes funciones independientes que representan los elementos presentes en el experimento de difracción. De esta forma se utilizan únicamente parámetros físicos medidos, por ejemplo la anchura de las rendijas, para determinar la forma de pico,

En la figura 10 se muestra el pico (100) de una muestra de LaB_6 sobre la que se han ido incluyendo las convoluciones correspondientes a la línea de emisión y a los diferentes elementos de divergencia (axial y ecuatorial) para un difractómetro convencional. La emisión consta de dos picos muy finos (ensanchados por el principio de incertidumbre) correspondiente a las líneas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ de la fuente, de cobre en nuestro caso. La pequeña diferencia entre la función instrumental generada (tercera imagen) y la medida corresponde al efecto de la muestra (efecto de tamaño y tensiones).

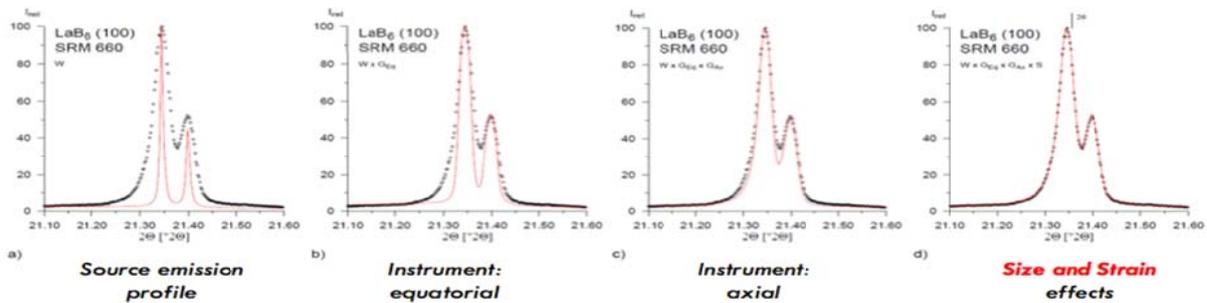


Figura 10: Simulación del pico (100) del estándar LaB_6 tras tener en cuenta: emisión de la fuente, contribuciones instrumentales y efectos de tamaño y tensión (de izquierda a derecha)

Anchura de los picos de difracción. Tamaño de partícula

Como se ha anticipado, en lo referente al ensanchamiento debido a la muestra $f(x)$ existen dos contribuciones: el tamaño de las partículas y la microestructura (tensiones). En primer lugar es preciso establecer la nomenclatura referente a los tamaños de partícula. En general, el tamaño de una partícula o grano que se puede determinar por

métodos directos (microscopía) puede no coincidir con el que se mide por r-X, que es el tamaño de la porción de partícula en la que se produce difracción coherente. Así, un grano o partícula puede dividirse en uno o más cristalitas que a su vez pueden tener uno o más dominios originados, por ejemplo, por defectos (ver Fig. 11).

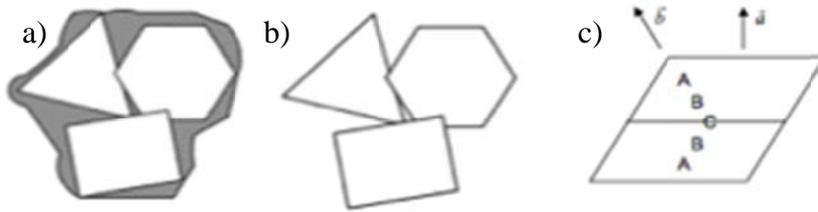


Figura 11: Representación esquemática de a) Grano o partícula, b) Cristalitas que forman el grano, c) Dominios. En algunos casos las tres magnitudes pueden coincidir.

Por tanto, en muchos casos tamaño de una partícula no se mide directamente por difracción de RX, sino que se determina indirectamente un “tamaño aparente”. En el proceso de difracción lo que se ve (lo que se mide) es un vector difracción Q perpendicular al plano de incidencia. El tamaño obtenido será el tamaño de la columna sobre la que se incide, es la llamada altura de la columna unidad L , como se muestra en la Fig. 12. Por tanto, es evidente que la forma de la partícula juega un papel importante.

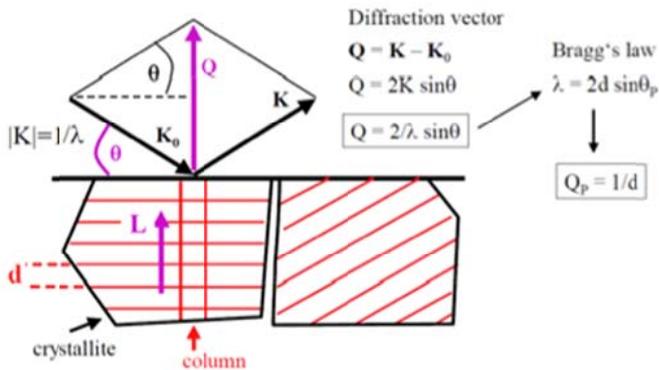


Figura 12: El vector Q es lo que se mide en la difracción. El tamaño será algo proporcional a ese vector, que indicará el tamaño de la columna sobre la que se incide.

La primera ecuación para obtener el tamaño es de 1918 (prácticamente se acababan de descubrir los RX). Scherrer estableció que la anchura del pico de difracción, $\Gamma_s(2\theta)$, es inversamente proporcional al tamaño aparente de la partícula (D_v):

$$\Gamma_s(2\theta) = \frac{K\lambda}{D_v \cos\theta} \quad (11)$$

donde K es una constante que puede tomar diferentes valores en función de la forma de la partícula y del método utilizado para calcular el tamaño [26].

Empleando las anchuras integrales, β_i , en 1942 Stokes y Wilson [27] desarrollaron un tratamiento más generalizado del ensanchamiento por tamaño, que es independiente de la forma del cristalito. Utiliza la relación de Scherrer donde K toma el valor unidad. L_{vol} es la media de las alturas de la columna unidad:

$$\beta_i = \lambda / L_{vol} \cos\theta \quad (12)$$

Además de la contribución por tamaño, es necesario tener en cuenta los múltiples efectos de la microestructura de la muestra, de naturaleza muy diversa. Todos ellos provocan un ensanchamiento de los picos de difracción y se suelen agrupar en un término único de tensiones para su tratamiento. Así en 1944 Stokes y Wilson [28] establecieron que las contribuciones a la anchura debido a la microestructura muestran una dependencia:

$$\Gamma_d(2\theta) = 4e \tan\theta \quad (13)$$

donde e es un término de “tensión efectiva” en la muestra. Por tanto, la contribución al ensanchamiento debido a la muestra se divide en una parte tamaño y otra de microestructura, con dependencias angulares diferentes. Williamson y Hall [29] unieron las dos contribuciones:

$$\Gamma(2\theta) \cdot \cos\theta = \frac{K\lambda}{L} + 4e \cdot \sin\theta \quad (14)$$

De esta forma mediante una representación de la anchura de todos los picos de un difractograma se pueden determinar el tamaño aparente (L) y el término de tensiones (e). Sin embargo, con el aumento de la velocidad de cálculo de los ordenadores modernos, actualmente es posible realizar un análisis rápido y más complejo de los efectos de tamaño y tensión a partir de la convolución y ajuste de los parámetros relacionados (*Convolution profile-fitting method*). Así, Balzar [23,24] propone una función Voigt para modelizar el tamaño y otra para la tensión (*Double-Voigt approach*). La ventaja del método de Balzar es que la transformada de Fourier de una función Voigt tiene forma analítica y que la convolución de dos funciones Voigt es también una Voigt, por lo que los coeficientes de tamaño y tensión se pueden calcular analíticamente. En cualquier caso, el software TOPAS permite realizar la convolución de todas las contribuciones de la muestra, $f(x)$, para describir la línea de perfil, $h(x)$, de forma recurrente, refinando así los parámetros relativos al tamaño y las tensiones.

Otra ventaja de este método es que ofrece resultados comparables a los métodos tradicionales directos (*Deconvolution approach*), esto es, basados en la deconvolución de Fourier de (8): $F(n) = H(n)/G(n)$ [24]. Estos métodos permiten separar fácilmente los efectos de tamaño y tensión de la muestra. El principal fue desarrollado por Warren y Averbach (1952) y es el más riguroso ya que no supone una forma de pico predeterminada. Sin embargo, su aplicación práctica resulta complicada en muchos

casos, como cuando existe un solapamiento considerable de los picos y/o el ensanchamiento debido a la muestra es comparable con el instrumental.

Es preciso indicar que los resultados de ambas aproximaciones no se pueden comparar directamente, ya que no calculan lo mismo. En el caso del método de Balzar, se calcula la altura de las columnas promediada en volumen, así como un límite superior de la tensión efectiva. Usando el análisis de Warren y Averbach se obtiene el tamaño de las alturas de las columnas promediadas en área y un valor medio de las tensiones. En cualquier caso, Balzar y Enzo [24] demostraron como un ajuste empleando funciones Voigt o pseudo-Voigt y su transformada de Fourier proporciona unos parámetros comparables fácilmente con los del método de Warren-Averbach.

La figura 13 representa de forma esquemática las diferentes magnitudes asociadas al tamaño que se pueden determinar por diferentes técnicas y métodos en una distribución de partículas típica (log-normal). L_{num} es el tamaño promediado al número de partículas, que es la magnitud que generalmente se mide por técnicas de microscopía (TEM) y está próxima al tamaño medio (L_0). Mediante difracción de RX se pueden determinar L_{area} (método de W-A) y L_{vol} (método de Balzar). Es importante destacar que en el caso de una distribución unimodal de partículas esféricas sin dispersión de tamaños, los valores deberían coincidir.

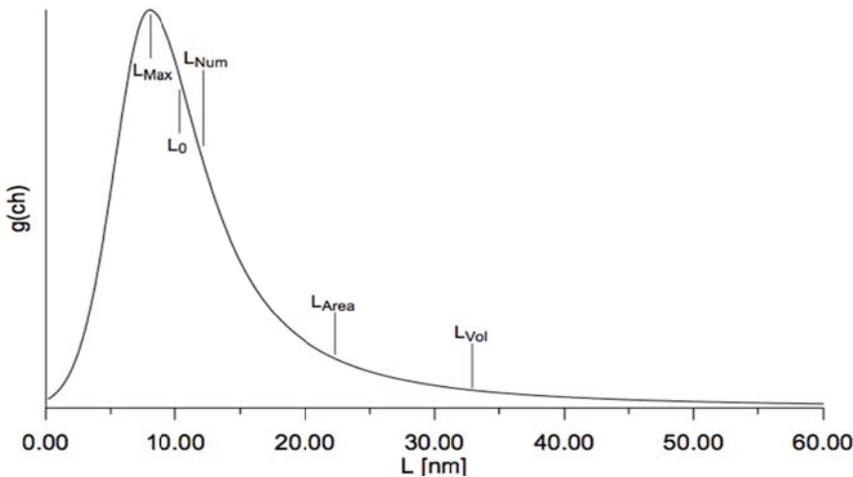


Figura 13: Representación esquemática del tamaño de la muestra obtenida por diferentes técnicas sobre una función log-normal.

Krill y Birringer establecieron unas relaciones entre el tamaño obtenido por TEM, L_{num} , el tamaño del grano promediado en volumen, D_{vol} , y la altura de las columnas promediadas en volumen, L_{vol} [30]. Si en vez de usar métodos de IB se emplea el W-A, los promedios son en área:

$$D_{vol} = 1.5L_{num}(1 + c)^3 \quad (15a)$$

$$D_{area} = 0.75L_{num}(1 + c)^2 \quad (15b)$$

donde $c = \sigma_l^2 / L_{num}^2$, con σ_l la desviación estándar de una función log-normal de los tamaños obtenidos por TEM y L_{num} el valor medio de esos tamaños.

En el caso de que las partículas sean esféricas los tamaños de las columnas-unidad se pueden obtener como:

$$L_{vol} = 0.75D_{vol} \quad (16a)$$

$$L_{area} = \frac{2}{3}D_{area} \quad (16b)$$

y si son granos cúbicos:

$$L_{vol} \approx 0.72D_{vol} \quad (17a)$$

$$L_{area} \approx 0.54D_{area} \quad (17b)$$

3.1.2. Dispositivo experimental

En todos los experimentos de difracción de RX recogidos en este trabajo se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance, con una geometría típica Bragg-Brentano (Fig.8). Dispone de una fuente de RX intercambiable, en nuestro caso de cobre ($\lambda_{1,2} = 1.5418 \text{ \AA}$), La divergencia en el plano ecuatorial se controla a partir de rendijas motorizadas: divergencia (DS) y recepción/antiscattering (RS), que pueden funcionar con anchura fija o variable. La divergencia en el plano axial es controlada por sendas rendijas Soller (SoS) sobre el haz incidente y difractado. La emisión de la línea K_{β} del Cu es filtrada mediante un monocromador de grafito situado justo antes del detector. Este es de centello (puntual) y se mueve solidariamente con el resto de elementos.

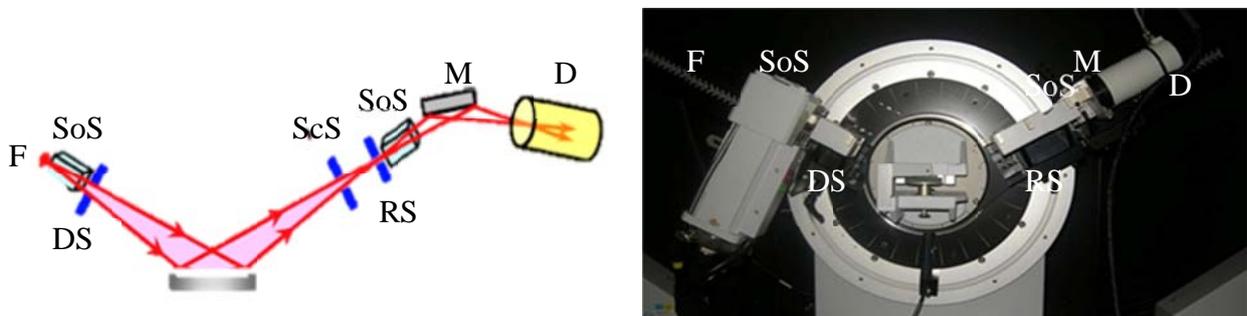


Figura 14: A la izquierda se muestra el esquema de los componentes de un difractómetro con geometría Bragg-Brentano. Están el tubo generador de RX, las rendijas Soller y de divergencia, el monocromador y el detector. A la derecha, el difractómetro utilizado (Bruker D8 Advance)

Como se indicó anteriormente, la elección de estos elementos afecta a la forma de pico instrumental y, puesto que su efecto solapa con el de tamaño, conviene que su contribución sea mínima. Los parámetros utilizados en los experimentos y que han servido para establecer la función instrumental a partir del método FPA se recogen en la tabla 2.

Radio principal del goniómetro (mm)	250	Longitud de la fuente (mm)	12
Radio secundario del goniómetro (mm)	250	Longitud de la muestra (mm)	25
Anchura RS (mm)	0.2	Longitud RS (mm)	16
Ángulo DS (°)	0.5	Ángulo primario Soller (°)	2.5
		Ángulo secundario Soller (°)	2.5

Tabla 2: Parámetros geométricos del difractómetro empleados en los experimentos, los cuales se utilizaron para generar la función instrumental.

3.2. Espectroscopía Raman

El efecto Raman fue descrito por el físico indio C. V. Raman en 1928. Es un fenómeno de dispersión inelástica de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. La espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática, ν_0 , sobre una muestra y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (Rayleigh) pero una fracción muy pequeña presenta un cambio, resultado de la interacción de la luz con la materia (estructura rotacional y vibracional). En sólidos, esta técnica permite observar la creación o aniquilación de un fonón, que es un modo cuantizado de vibración que tiene lugar en redes cristalinas.

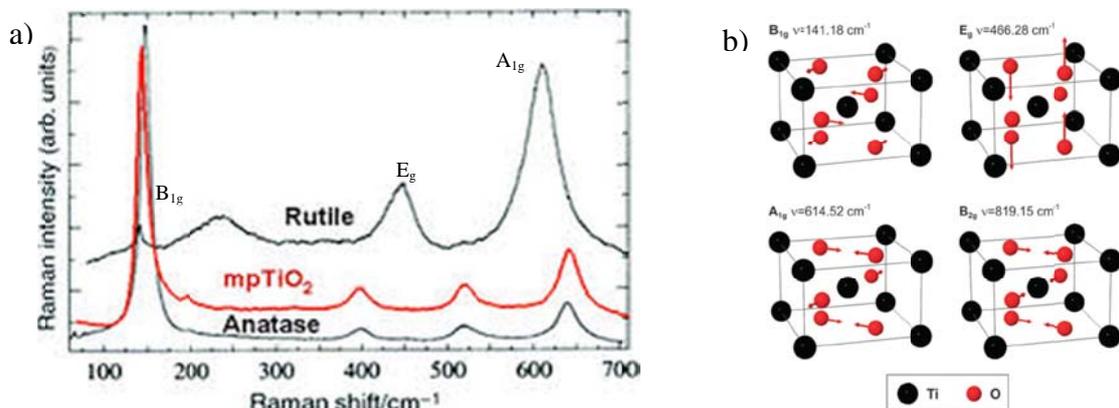


Figura 16: a) Espectro Raman del TiO_2 en las fases rutilo, de la anatasa. b) Modos de vibración del rutilo.

Las frecuencias características de los modos de vibración permiten identificar compuestos mediante la técnica Raman. En la Fig.16 se representa el espectro Raman del TiO_2 , en las fases rutilo y anatasa junto con la representación de los modos asignados a cada frecuencia (pico) del rutilo. Es evidente que esta técnica permite diferenciar e incluso cuantificar las diferentes fases del TiO_2 .

Pero además, esta técnica permite potencialmente determinar el tamaño de las nanopartículas, basándose en los efectos cuánticos de confinamiento que aparecen cuando el tamaño es de unas pocas celdas unidad, lo que se manifiesta en el ensanchamiento de los picos asociados a algunos modos. Sin embargo también es preciso tener en cuenta que existen otros factores que afectan al ensanchamiento, como la presencia de tensiones, por lo que estas correlaciones deben ser estudiadas en detalle.

3.2.1. Modelo de confinamiento de fonones

El efecto de confinamiento de los fonones es más notable cuanto menor es el tamaño de las partículas. Las nanopartículas presentan el mayor grado de confinamiento, ya que los fonones se encuentran restringidos en las tres dimensiones espaciales (confinamiento 3D).

El efecto principal que se observa en las nanopartículas de un determinado compuesto respecto a los cristales “infinitos” (*bulk*) es un ensanchamiento asimétrico de los picos Raman que es función del modo en cuestión. Además se produce un corrimiento a las regiones de menor longitud de onda.

Es posible calcular la intensidad del perfil Raman, que para una partícula esférica de diámetro L , se puede definir como [31]:

$$I \propto \sum_i \int \frac{\exp(-q^2 L^2 / 2\alpha)}{[\omega - \omega_i(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3 q \quad (18)$$

donde Γ_0 es la anchura a media altura del pico en el *bulk*, q es el vector de onda y α es un coeficiente a determinar. $\omega_i(q)$ es la curva de dispersión del fonón asociado a cada modo. Esta relación deber ser conocida a priori, a través de experimentos o cálculos.

En la figura 17 se representa la forma del perfil Raman del modo E_g a 147cm^{-1} del TiO_2 anatasa, calculada para diferentes tamaños de partícula [31].

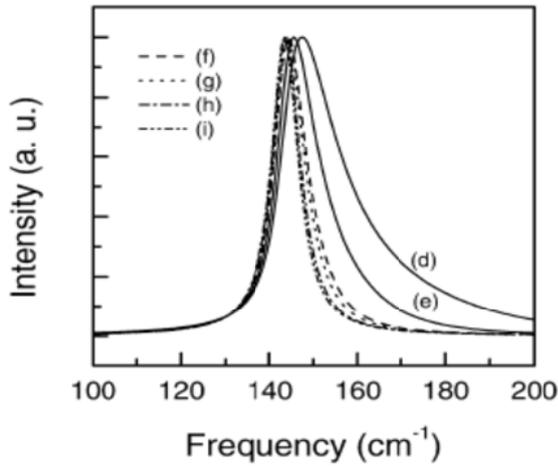


Figura 17. Forma de la línea Raman (normalizada) del modo E_g de la anatasa calculada con el modelo de confinamiento para diferentes tamaños: 5.1 nm (d), 7.8 nm (e), 12.7 nm (f), 14.6 nm (g), 20.4 nm (h) y 25.5 nm (i) [29].

En la figura se observa que el efecto de confinamiento se reduce paulatinamente hasta los 30 nm donde las diferencias son muy pequeñas, lo que reduce la sensibilidad de la técnica a cierto rango de tamaños (siempre por debajo de 50 nm).

Para trabajar de forma práctica algunos autores han parametrizado las anchuras de los picos Raman, $\Gamma(L)$, y sus posiciones, $\omega(L)$, en función del tamaño de partícula [31]:

$$\omega(L) = \omega_0 + A(a/L)^\gamma \quad (19a)$$

$$\Gamma(L) = \Gamma_0 + B(a/L)^{\gamma'} \quad (19b)$$

Donde Γ_0 y ω_0 son la FWHM y frecuencia del pico en el *bulk* y a el parámetro de malla. A , B , γ y γ' son variables a ajustar en función del sistema.

3.2.2. Dispositivo experimental

El dispositivo empleado fue un espectrómetro Raman comercial *T64000* de *Jobin Yvon*, que dispone de tres monocromadores de 640mm de focal cada uno. Para los experimentos realizados se colocaron en una disposición tal que los dos primeros filtraban la línea del láser de excitación (*Coherent Innova Spectrum 70C* de Ar^+-Kr^+ sintonizado a $\lambda = 514.5$ nm) y el tercero funcionaba como analizador. Como detector se utilizó una CCD *Jobin-Yvon Symphony* enfriada con nitrógeno líquido y acoplada a un microscopio confocal. Se utilizó un objetivo con un aumento de 20X (ver Fig.17). El rango espectral fue de 100 a 3500 cm^{-1} , necesitando unos pocos minutos para completar el espectro de cada muestra.



Figura 17: Espectrómetro Raman empleado en este trabajo (Jobin Yvon T64000).

3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica basada en el bombardeo de una capa muy delgada de material con electrones, lo que permite crear imágenes con una amplificación que supera con creces a los dispositivos ópticos comunes, limitados por la longitud de onda de la luz empleada [32].

Esta técnica es fundamental para la caracterización de nanopartículas, ya que no solo permite determinar el tamaño medio de las mismas (como la difracción de RX) sino también la distribución de tamaños, que es una información muy relevante para correlacionar con otras propiedades (p.ej. electrónicas). Por otra parte permite establecer también la morfología de las partículas (y su distribución), e incluso se puede extraer información de la estructura cristalográfica del material (nivel atómico) aplicando la técnica de alta resolución (HRTEM). A pesar de sus ventajas, la técnica requiere de una preparación minuciosa de las muestras para obtener imágenes aceptables y no puede ser aplicada a todos los sistemas. En concreto, utilizando el dispositivo experimental disponible en la UC, *JEOL modelo JEM-2100* (Figura 18), no fue posible analizar las cremas solares de forma directa ya que se trabaja en vacío, precisando un tratamiento previo de las mismas (calcinado).

El análisis de las imágenes se puede realizar con cualquier programa de tratamiento de imágenes, aunque es posible encontrar algunos especializados. La automatización de dicho análisis no siempre es posible, dependiendo de la calidad de las imágenes. En el presente trabajo se utilizó el programa *ImageJ* para determinar tamaños de forma manual.



Figura 18: Imagen del microscopio electrónico empleado (JEOL modelo JEM-2100)

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha venido comentando a lo largo del trabajo, el principal objetivo del mismo es obtener información sobre el tamaño de las nanopartículas de TiO_2 que se emplean en la formulación de las cremas de protección solar, empleando las tres técnicas experimentales que se acaban de describir. En el apartado 4.1. se presentan los resultados de la primera parte del estudio, centrada en tres lotes de nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo (P1, P2, y P3) que se utilizan por diferentes fabricantes de cremas solares. Sobre estas muestras se ha realizado un estudio comparativo de los métodos para la determinación del tamaño, para ampliarlo con el estudio de dos formulaciones (cremas) fabricadas por la misma empresa que proporcionó las nanopartículas. En la segunda parte del capítulo (apartado 4.2) se analizan las cremas comerciales descritas en el capítulo 3 (tabla1). El estudio ha permitido determinar la composición de los filtros físicos de las cremas, además de determinar los parámetros relacionados con el tamaño real y los términos de tensión. En esta parte del trabajo se han empleado fundamentalmente la difracción de RX y la espectroscopía Raman.

4.1. Nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo (impurificadas)

4.1.1. Microscopía TEM

La primera prueba realizada es el análisis de las nanopartículas P1, P2 y P3 mediante las imágenes de TEM. Estas permiten una visión “directa” de las partículas, por lo que se puede determinar el tamaño y forma individual, así como su distribución. Es importante contar con una buena estadística, lo que depende del número y calidad de las imágenes. Para el estudio de las tres muestras se analizaron un total de 36 imágenes con diferente aumento y nº de partículas. En la Figura 19 se muestra una imagen típica de cada una de las muestras analizadas. Se puede observar directamente que existe una distribución considerable de tamaños y un importante solapamiento de partículas en algunos casos, lo que dificultó el análisis. Por otra parte la forma es aleatoria, lo que plantea un problema para determinar su tamaño. Por otro lado, si las partículas fuesen esféricas el procedimiento para la extracción de tamaños sería más sencillo, ya que los recuentos se podrían realizar de forma automática con el programa utilizado (*ImageJ*).

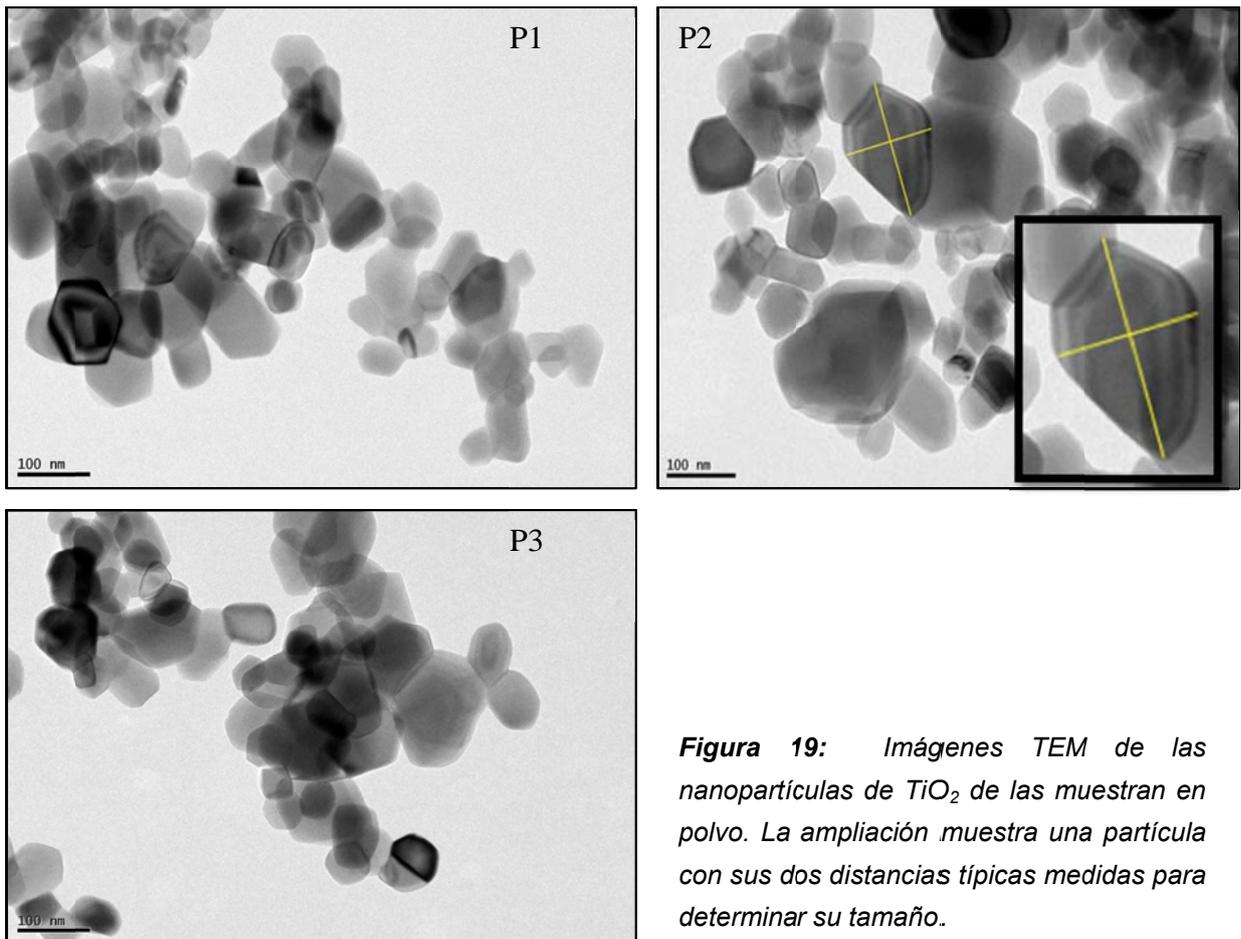


Figura 19: Imágenes TEM de las nanopartículas de TiO₂ de las muestras en polvo. La ampliación muestra una partícula con sus dos distancias típicas medidas para determinar su tamaño.

No obstante, en nuestro caso se puede utilizar dicho programa para determinar el tamaño medio de dos formas diferentes:

- Determinar los contornos de cada partícula y su área (calculada automáticamente). Suponiendo que las partículas son esféricas determinar su diámetro.
- Medida distancias de forma directa sobre el contorno para obtener un tamaño promedio.

En nuestro caso se midió la distancia más larga (pasando por el centro) y su perpendicular (ver detalle en la figura 19). De esta forma se determinaron dos tamaños por partícula y de ahí el promedio. Solo se midieron aquellos cristales cuyos bordes estaban bien definidos, sumando un total de 500 partículas analizadas individualmente.

En la Tabla 3 se presentan un resumen del análisis de las imágenes. Para cada muestra se incluye el número de partículas analizadas, el tamaño medio de cada muestra obtenido como la media de los diámetros, d , el tamaño medio de la distancia menor, d_{min} , así como un parámetro de “esfericidad”, e^* , definido como el diámetro menor de cada cristal entre el mayor.

Muestra	Nº partículas	$\langle d \rangle$ (nm)	$\langle d_{min} \rangle$ (nm)	$\langle e^* \rangle$
P1	170	58	52	0.8
P2	164	67	64	0.8
P3	167	63	58	0.8

Tabla 3: Resultados del análisis TEM. $\langle d \rangle$ es el tamaño medio (a partir de la media de los diámetros), $\langle d_{min} \rangle$ el tamaño medio de los diámetros menores de los cristales y $\langle e^* \rangle$ es el valor medio de la esfericidad, esto es, el cociente entre diámetros menor y mayor.

Es preciso indicar que cuando se usa la microscopia TEM, el volumen (y por tanto el número de partículas) examinado siempre es muy pequeño en comparación con otras técnicas (como la difracción de RX). Por otra parte la selección “subjetiva” de las zonas a estudiar puede introducir sesgos en los tamaños obtenidos. Así, por ejemplo, siempre se busca dispersión de granos, evitando agregados. De esta forma puede haber incertidumbre sobre si lo que se ha medido es una región característica de la muestra. Por tanto siempre es importante intentar asegurar una caracterización fiable.

Por otra parte, una de las ventajas de emplear una técnica de análisis directo como el TEM, es que se obtiene una distribución de tamaños. A continuación se muestran los histogramas de las distribuciones del tamaño y de la esfericidad, e^* , de las muestras de polvos.

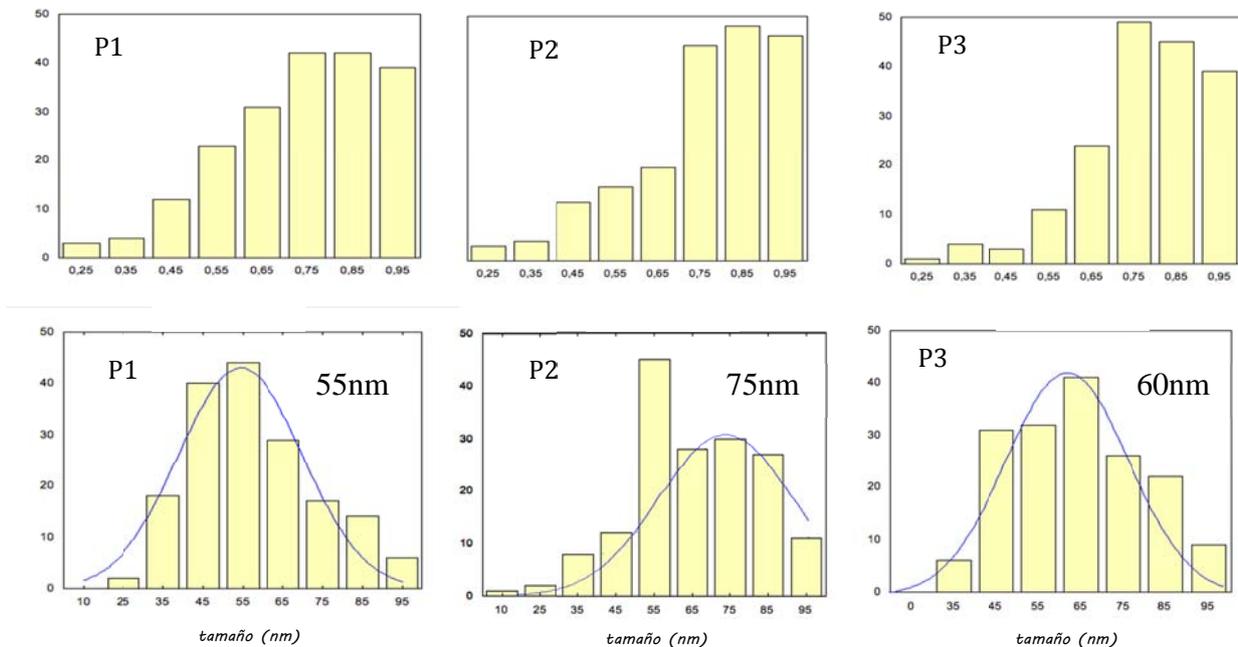


Figura 20: Distribuciones del tamaño d y de la esfericidad e^* para las tres muestras de polvos de TiO_2 . En el eje Y se muestra el número de partículas con los tamaños (nm) correspondientes al eje X.

En los histogramas de tamaño se observan diferencias notables entre las muestras. La anomalía en P2 en el intervalo 50-60 nm causa que la media de los tamaños $\langle d \rangle$ de la tabla 3 sea de 67 nm, aunque una distribución ideal mostraría una media superior. Tanto si se tienen en cuenta los $\langle d \rangle$ como la media de los diámetros menores $\langle d_p \rangle$, las partículas más pequeñas corresponden a la P1, seguidas de las de la P3, y las de mayor tamaño son las de la P2.

Las distribuciones de partículas a esta escala normalmente se ajustan a distribuciones gaussianas o tipo Log-normal (asimétrica). En la figura se utilizó una gaussiana para describir las tres distribuciones observadas. No obstante, P2 y P3 parecen ajustarse mejor (a excepción de la peculiaridad en P2), mientras que P1 parece tener un carácter asimétrico hacia la derecha (tipo Log-normal). El valor medio (o la mediana) de cada ajuste, d_{gauss} , se muestra en la esquina superior derecha de los histogramas (55, 60 y 75 nm para P1, P2 y P3, respectivamente). Estos valores se compararán más adelante con los tamaños obtenidos por difracción de RX.

En cuanto a la esfericidad, cabría esperar que las más esféricas fuesen las del P1 ya que son los cristalitos más pequeños. No obstante, y aunque las tres muestras presentan una $\langle e^* \rangle = 0.8$, en el P1 sólo el 63% tienen una esfericidad entre 0.7 y 1, frente al 76% en las otras dos muestras.

Existen multitud de trabajos en los que se comparan los resultados obtenidos por microscopía con los de difracción de RX en diferentes sistemas (ver refs. 25 y 26), llegando a resultados coherentes. A continuación se presentan diferentes tamaños medidos por difracción de RX para establecer una comparativa en detalle.

4.1.2. Difracción de RX

La técnica de difracción de RX se empleó, en primer lugar, para determinar qué fase o fases de TiO_2 presentan tanto las nanopartículas como las cremas finales. De hecho, esta técnica es muy potente en ese sentido, permitiendo detectar fases con porcentajes por debajo del 1% en intensidad en muchos casos. En segundo lugar se realizó el análisis de tamaño de partícula empleando los métodos descritos en el capítulo 3.

Para ello se comenzó con un estudio cristalográfico (refinamiento Rietveld) de las muestras P1, P2 y P3, que incluyó una optimización de los parámetros de medida (rango angular, paso y tiempo por paso) para el estudio de las cremas comerciales. Este proceso permite minimizar el tiempo de medida de todas las muestras y es especialmente necesario en el caso de las cremas, ya que algunas sufren deterioro que afecta a los resultados de tamaño. En el Anexo 2 se describe dicha optimización.

En la Figura 21 se representan los diagramas de difracción de dos muestras de TiO_2 en sus fases rutilo y anatasa en *bulk* (sin importantes efectos de tamaño), tomadas como referencia. Se puede observar una clara diferencia entre la estructura de picos de cada una de las fases, lo que facilita su rápida identificación.

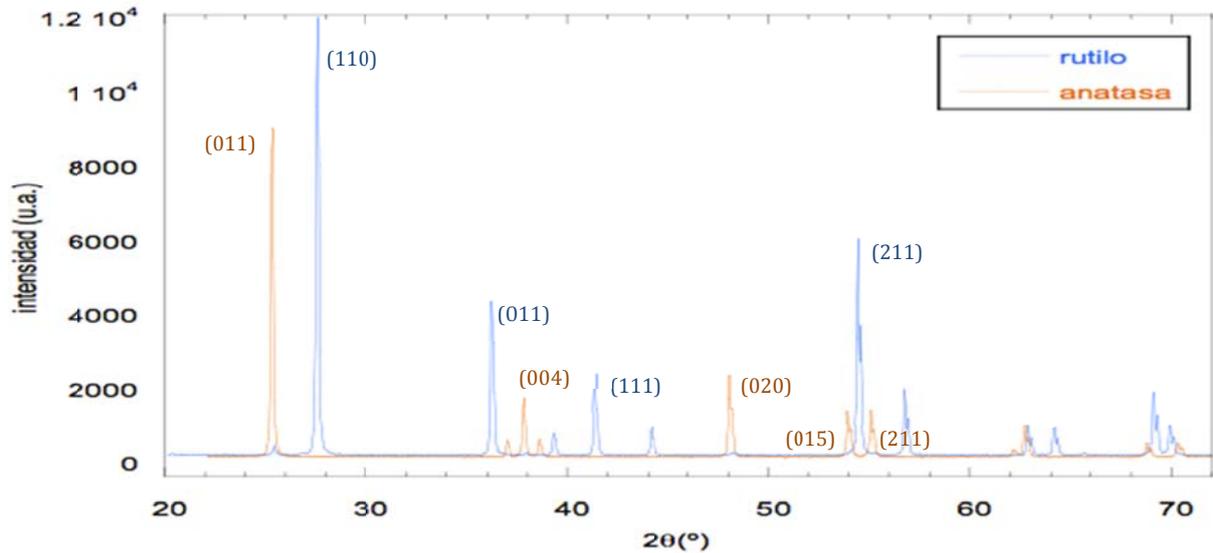


Figura 21: Difractograma de una muestra en *bulk* de anatasa (rojo) y de rutilo (azul). En ninguna de ellas se observan efectos considerables de tamaño (ensanchamiento de picos).

El pico más intenso del rutilo, (110), que aparece a $2\theta \approx 28^\circ$, está próximo, pero bien diferenciado, al (011) de la muestra de anatasa ($2\theta \approx 25^\circ$). De hecho se puede observar claramente como la muestra de rutilo posee una pequeña impureza de anatasa, por la presencia de un pequeño pico en la muestra rutilo. Sobre estas dos muestras se realizó un análisis Rietveld, lo que permitió refinar los parámetros de malla, que están en concordancia con los de la bibliografía (ver capítulo 3).

	Parámetros malla (Å)
Bulk rutilo	$a=b= 4.5954 + 0.0001$ $c = 2.9599 + 0.0001$
Bulk anatasa	$a=b= 3.7848 + 0.0001$ $c = 9.5142 + 0.0002$

Tabla 4: parámetros de malla de muestras de rutilo y anatasa sin efectos de tamaño (*bulk*) tras un refinamiento Rietveld

Una vez realizado el análisis del difractograma de rutilo tomado como referencia se analizaron los correspondientes a las nanopartículas y las cremas C1 y C2.

Para ello se realizaron ajustes Rietveld que consistieron en refinar, además de los parámetros comunes (escala, cero, fondo...), los asociados a la estructura (parámetros de malla, posiciones atómicas y factores térmicos) y los correspondientes a los modelos de tamaño que se describieron anteriormente. Como ya se indicó, el programa requiere conocer previamente la contribución instrumental $g(x)$ a la forma y anchura de pico. Esta se obtuvo de dos formas:

1) A partir de la medida de una muestra de LaB_6 , de la que se refinaron los parámetros U , V , W , y X de las ecuaciones (5a, 5b), que es el procedimiento más frecuentemente empleado en análisis de RX [23,27,28]. Los resultados obtenidos fueron:

$$U = 0.00458; V = -0.0089; W = 0.00398; X = 0.0753.$$

2) Usando el método FPA descrito en el capítulo 3 para determinar, sin ajustes, la función instrumental.

Ambos procedimientos se han utilizado para las muestras incluidas en este apartado y sus resultados se han comparado al aplicar los modelos de determinación de tamaño. En particular, se ha aplicado la aproximación *Double Voigt*, basada en considerar una doble contribución Voigt para el tamaño y la tensión efectiva. Así los datos de tamaño son comparables a los proporcionados mediante el método Warren-Averbach, considerado más preciso. Es necesario indicar que este método resultaría de muy difícil aplicación en las cremas solares, por la escasa calidad de la deconvolución de los picos. Para cada muestra se determinaron los tamaños y las tensiones operando con la anchura integral (IB) y con las anchuras directas (FWHM).

En la figura 22 se muestran los resultados del refinamiento Rietveld (incluyendo ajuste de tamaños) para la muestra P1. Se puede observar visualmente que el resultado del ajuste es muy satisfactorio.

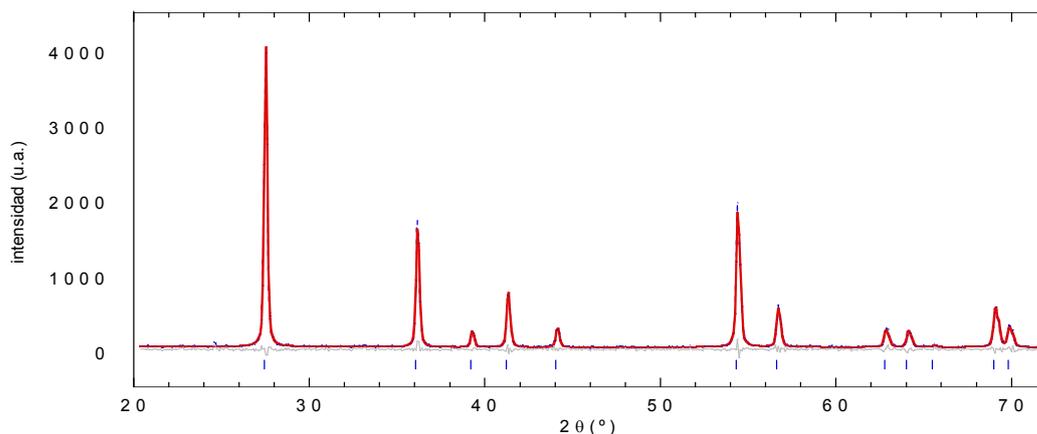


Figura 22: Resultados del refinamiento Rietveld de la muestra P1 con nanopartículas de TiO_2 . I_{obs} (azul) e I_{calc} (rojo) representan las intensidades observada y calculada, respectivamente. En gris se muestra la diferencia de intensidades ($I_{obs} - I_{calc}$). Las líneas verticales indican las posiciones Bragg de la fase rutilo.

En el difractograma no se observa ninguna contribución adicional a la fase rutilo que pudiera corresponder a impurezas de anatasa (rutilo 100%) o al Mn introducido en la red. Se han observado picos muy poco intensos pero no corresponden a ningún óxido de manganeso habitual. De hecho, al introducirse este en la red se espera que la estructura rutilo permanezca casi inalterada, mostrando en todo caso una pequeña variación de los parámetros de malla, en función del tipo y contenido de impurezas de Mn. En la tabla 5 donde se representan los parámetros cristalográficos del ajuste de la muestra P1. Las otras dos muestras del TiO₂ ofrecen resultados similares. Las diferencias observadas con la muestra sin impurificar ($<10^{-3}\text{\AA}$) sugieren una concentración muy baja de dopante (Mn).

Parámetros malla	Posiciones atómicas Ti	Posiciones atómicas O
$a = b = 4.5941 + 0.0001$	$x = y = z = 0$	$x = y = 0.6950$
$c = 2.9583 + 0.0001$		$z = 0$

Tabla 5: parámetros cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de la muestra P1

Además de las muestras P2 y P3, también se analizaron las cremas C1 y C2 utilizando el mismo procedimiento. En la Figura 23 se recoge el detalle de los difractogramas de las muestras P1 y C1 y del *bulk* de rutilo. Se puede observar directamente el ensanchamiento de las nanopartículas y las cremas respecto a la referencia. Además, también se observa un menor tamaño (mayor ensanchamiento) de la crema respecto al polvo, a igualdad en el término de tensiones.

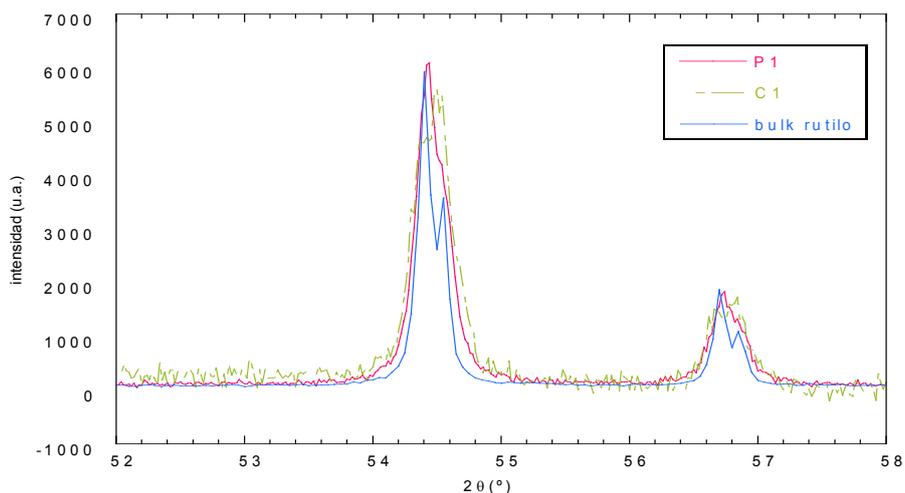


Figura 23: Detalle de los difractogramas normalizados correspondientes a las muestras P1 y C1, así como el *bulk* de rutilo.

Los resultados del análisis de tamaños de partícula se recogen en la Tabla 6. La primera fila de cada celda corresponde a los resultados con LaB₆ y la segunda al método FPA. Todas las magnitudes de tamaño y sus errores aparecen en *nm* (estos últimos corresponden únicamente al refinamiento).

En primer lugar es preciso indicar que todos los datos obtenidos son consistentes, mostrando el mismo orden de tamaños, esto es, la muestra P2 posee nanopartículas mayores que la P3 en promedio, y ésta mayores que la P1. Por otra parte las dos cremas analizadas poseen un tamaño similar, pero considerablemente menor que los polvos que se utilizaron para su formulación.

Muestra	L_{vol-IB} (nm)	$L_{vol-FWHM}$ (nm)	e
P1	45(3)	51(3)	0.001
	42(2)	49(2)	0.0006
P2	62(4)	79(4)	0.0096
	70(4)	89(5)	0.0167
P3	46(2)	54(2)	0.0006
	50(2)	61(2)	0.0006
C1	26(3)	27(2)	0.0005
	26(4)	26(3)	0.0002
C2	35(2)	46(2)	0.0002
	32(2)	44(2)	0.0003

Tabla 6: Resumen de los tamaños de partícula (columnas-unidad) calculadas a partir de la anchura integral, L_{vol-IB} , y de la anchura a media altura, $L_{vol-FWHM}$. También se muestra la tensión de cada muestra a partir de la fórmula de Stokes & Wilson, e .

Como se indicó en la sección 3.1.1 es normal que, en el caso más general, los valores de tamaño que se calculan difieran de los obtenidos a partir de otros métodos (W-A) y técnicas (TEM), al no considerar el mismo tipo de magnitud promedio (área, longitud y número respectivamente). No obstante, es importante evaluar estas magnitudes conjuntamente, tratando de validar los métodos para caracterización de tamaños de nanopartícula en las cremas comerciales.

En la tabla 7 se muestra una recopilación de todos los tamaños obtenidos por TEM y RX para las tres muestras en polvo. En principio, puesto que la morfología y la distribución de tamaños son factores importantes en la determinación del tamaño, es de esperar cierta disparidad en el grado de acuerdo entre técnicas, ya que las muestras son relativamente diferentes en los parámetros asociados (forma de la distribución y valores de e^*).

Muestra	TEM		Difracción de RX			
	$\langle d_{\text{gauss}} \rangle$	$\langle d \rangle$	LaB ₆		FPA	
			L _{vol} -IB	L _{vol} -FWHM	L _{vol} -IB	L _{vol} -FWHM
P1	55	58	45	51	42	49
P2	75	67	62	79	70	89
P3	60	63	46	54	50	61

Tabla 7: Tamaños de partícula, en nm, determinados por TEM y difracción de RX (con distintos métodos) para las tres muestras de TiO₂ rutilo en polvo.

Se puede observar que el orden de tamaños es el mismo para las tres muestras a partir todas las técnicas. En algunos casos las diferencias pueden ser considerables (más del 30%), lo que no implica un mal acuerdo (no se mide el mismo parámetro: por TEM se obtiene un diámetro promedio de los cristalitas, y por RX un promedio de las columnas-unidad basado en las anchuras de los picos). Todos los valores de tamaño L_{vol}-IB son inferiores a la media de las distribuciones gaussianas determinadas a partir de TEM. No obstante, en principio estos tamaños deberían ser iguales o superiores. Por otra parte los valores para L_{vol}-FWHM son más próximos a los de la media de la distribución y superiores en el caso de la muestra P2. De hecho, comparando de forma directa, el parámetro L_{vol}-FWHM determinado a partir del método del LaB₆ proporciona unos tamaños muy similares al máximo de la distribución. No obstante, las diferencias máximas entre el parámetro L_{vol}-IB y L_{vol}-FWHM están en torno al 15-20%.

Empleando la fórmula 15a y suponiendo que las partículas son esféricas (fórmula 16a) se puede calcular el tamaño que tendría que derivarse por difracción de RX a partir de los tamaños obtenidos por TEM. Estos resultados se muestran en la tabla 7, comparándolos con los obtenidos por RX.

	$\langle d_{\text{gauss}} \rangle$	L _{vol} '-IB (K-B)	L _{vol} -IB (FPA)	L _{vol} -IB (FPA)
P1	55	64	42	49
P2	75	81	70	89
P3	60	71	50	61

Tabla 8: Tamaño de las nanopartículas obtenidas por TEM, por difracción de RX según Krill & Birringer [25]. Todos los tamaños están dados en nanómetros.

Por tanto, es evidente que los efectos de morfología (esfericidad) y distribución de tamaños afectan considerablemente al grado de acuerdo entre técnicas.

Finalmente, para asegurar que las partículas de los polvos P1, P2 y P3 no estuviesen divididas en dominios o cristalitas menores se realizó un análisis de la imagen HRTEM (*high resolution*) de varias partículas.

4.1.3. Espectroscopía Raman

Una vez establecida la relación de tamaños a partir de las técnicas TEM y XRD, se explorará la espectroscopía Raman para la obtención de tamaños a partir de los modelos de confinamiento (validación del modelo). El espectro obtenido para la muestra P3 y su descomposición se representan en la Figura 24.

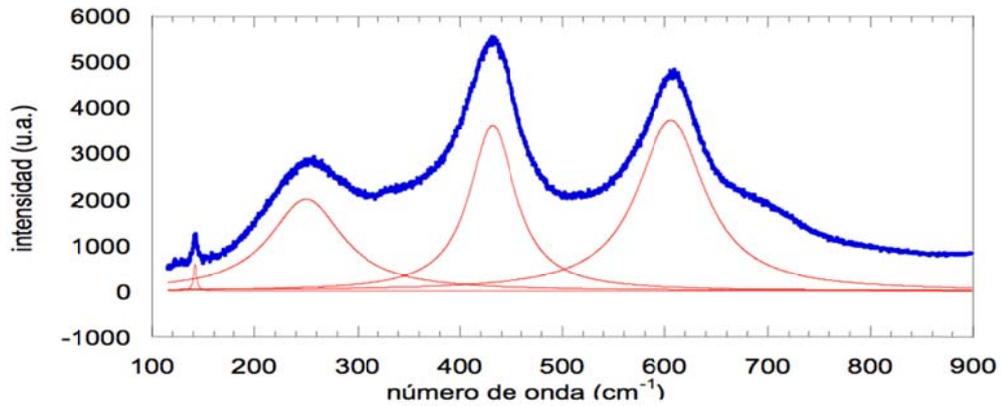


Figura 24: Espectro Raman de la muestra P3. Se incluyen las 4 lorentzianas principales asociadas a sus modos característicos.

Se observan con claridad dos picos intensos (430 cm^{-1} y 611 cm^{-1}) correspondientes a los modos E_g y A_{1g} del rutilo, respectivamente [31]. Además hay un tercero en torno a 250 cm^{-1} que corresponde a procesos de segundo orden, según la bibliografía [33]. Se puede observar un pico poco intenso a 141 cm^{-1} , que corresponde al modo B_{1g} (ver lista de modos en Fig. 16).

Las frecuencias de estos modos característicos varían ligeramente con respecto a los valores del bulk [34,35]. Esto puede ser por el efecto de tamaño (o tensiones) en las nanopartículas, pero también existe un corrimiento debido a la presencia de impurezas de Mn en las muestras, tal y como se ha observado en estudios previos [36].

Se puede observar claramente cierta estructura en los modos E_g y A_{1g} , que no parecen corresponder a una única función, lo que puede corresponder a cambios de entorno de la nanopartícula (funcionalización) durante la formulación.

Estos espectros se han utilizado para comprobar la validez de los modelos de confinamiento establecidos previamente (apartado 3.2.2 [31]) para su aplicación en cremas. En trabajos previos [34,35] se ha establecido una correlación entre las posiciones y anchuras del pico asociado al modo A_{1g} (611 cm^{-1}) y el tamaño de la partícula obtenido por otras técnicas. Los modelos de confinamiento han permitido describir los comportamientos observados.

En la tabla 9 se recogen los valores de las posiciones y anchuras para todas las muestras, derivadas a partir del ajuste a funciones lorentzianas.

	Posición (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
P1	606.3	88.9
P2	606.3	65.9
P3	605.5	88.1
C1	609.4	48.6
C2	607.6	42.5
Bulk	611.4	48

Tabla 9: Posición y anchura a media altura (FWHM) del pico a 611 cm^{-1} del rutilo (modo A_{1g}) de los polvos y las cremas examinados. Se incluyen también los datos del bulk.

Se puede observar el comportamiento anómalo de las cremas respecto a los polvos tanto en frecuencias como en anchuras. A partir de los datos de TEM y XRD se observó un tamaño significativamente menor de estas, lo que debería estar asociado a un mayor corrimiento del pico y un mayor ensanchamiento. Sin embargo, los valores del desplazamiento en frecuencias son intermedios. En cuanto a la anchura, no se puede considerar el resultado como válido, ya que los valores finales son incluso menores que en el *bulk*. Esto puede ser debido a un cambio de forma de los picos y a la presencia de un fondo considerable en el caso de las cremas.

En la Figura 25 se representan las anchuras del pico en función de los tamaños de partícula (obtenidos a partir de los RX) para las muestras P1, P2, P3 y el *bulk*. Los modelos efectivos de confinamiento (ecuación 19) permiten el ajuste de los datos disponibles, aunque con una considerable dispersión. Estos modelos se han aplicado previamente a la anatasa [31], pero funcionan razonablemente bien para nuestras nanopartículas de rutilo.

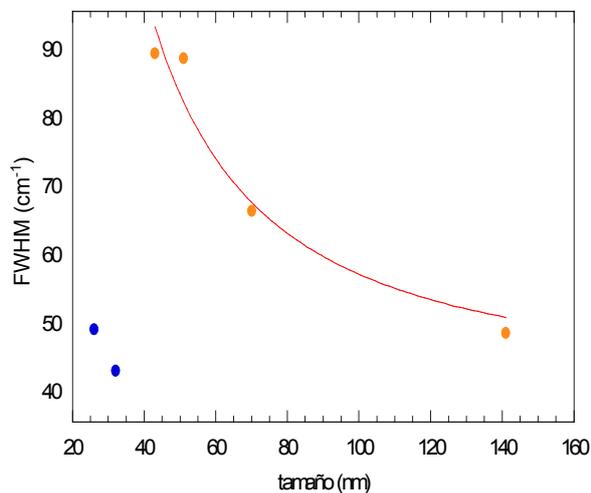


Figura 25: Correlación entre la FWHM del pico del rutilo a 611 cm^{-1} y el tamaño de partícula obtenido por RX para las muestras de la tabla 9. Los puntos naranjas corresponden a las muestras de polvos y el *bulk*; los puntos azules, a las cremas C1 y C2

Para el ajuste se utilizaron los parámetros $\Gamma_0 = 39.7 \text{ cm}^{-1}$ y $a=4.59\text{\AA}$, correspondientes al rutilo. Así se obtuvieron los valores $B = 1105.7$ y $\gamma' = 1.4$ que describen el efecto de confinamiento en las muestras en polvo. Como se indicó anteriormente, esto no es extrapolable a las cremas del fabricante, donde otros efectos parecen predominantes. En cualquier caso, en el siguiente apartado se añadirán los resultados del análisis de cremas comerciales para ver si se adaptan a la curva del modelo de confinamiento propuesta.

4.2. Estudio de las muestras comerciales

4.2.1 Difracción de RX

En este apartado se recogen los resultados más importantes del estudio llevado a cabo sobre muestras comerciales (ver tabla 1), en base al estudio preliminar recogido en la sección anterior. La difracción de RX es la técnica que proporciona, en este caso, los resultados de tamaño de partícula más fiables, debido a los problemas asociados a la espectroscopia Raman (aplicación de modelos de confinamiento). La microscopía TEM no se pudo aplicar directamente a estos sistemas.

La difracción de RX se ha utilizado, en primer lugar, para determinar y cuantificar la presencia de diferentes filtros físicos utilizados (TiO_2 rutilo, TiO_2 anatasa y ZnO principalmente). El procedimiento llevado a cabo ha sido similar al recogido en la sección anterior. De esta forma se han analizado las 17 cremas con presencia de picos de difracción (correspondientes a filtros inorgánicos). En lo que la composición se refiere, la gran mayoría de las muestras analizadas presentan una fase predominante de TiO_2 Rutilo. No obstante, en algunos casos se ha observado la presencia de fase TiO_2 anatasa en proporciones variables (muestras 3, 5, 6, 8, 15 y 18), siendo casi exclusiva en algunos casos (5, 6 y 18). En la Figura 26 se representan los difractogramas de las muestras 1, 5 y 16 con presencia de rutilo, anatasa y óxido de zinc (ZnO).

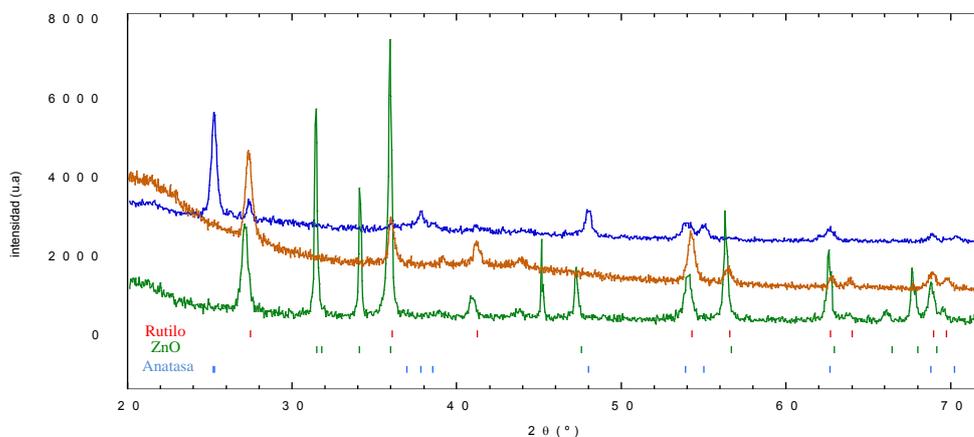


Figura 26: Patrones de difracción de las cremas 1 (rojo), 5 (azul), 16 (verde). Se señalan los picos de rutilo (rojo), ZnO (verde) anatasa (azul). El eje X corresponde al ángulo de difracción 2θ .

Es destacable la diferencia de filtros entre algunos productos comerciales con la misma marca, al cambiar su disposición o el SPF. Así, la muestra 3 (SPF30, spray) muestra cierto contenido de fase anatasa frente a la muestra 2 (SPF 50, crema), que muestra una señal de rutilo pura, aunque correspondan en principio al mismo producto.

Por otra parte, en algunas cremas se ha detectado una presencia considerable de nanopartículas de ZnO (9 y 16), más efectivo en la protección pero a la vez más nocivo que el TiO₂ en cualquiera de sus fases [6,8]. Por ejemplo la muestra 9 presenta en torno a un 65% de ZnO como filtro principal, acompañado de TiO₂ en fase rutilo (35%). La muestra 16 posee un SPF de 50, por lo que la presencia de ZnO parece innecesaria.

Además de los filtros principales existen otros compuestos añadidos a la formulación que se detectan a través de los experimentos de difracción de RX, como el NaCl (p.ej. en la muestra 16), la alúmina (muestra 3) o el talco (20 y 21). Asimismo, en algún caso (muestra 8) aparecen picos en el difractograma que no se han podido asignar en base a los candidatos explorados (otros óxidos o componentes presentes en el etiquetado).

En cuanto al estudio del tamaño de partícula, se ha realizado el mismo tipo de análisis que para las muestras en la sección anterior para los tres filtros químicos predominantes. No obstante, en algunos casos no se ha podido obtener el tamaño debido al bajo porcentaje de la fase correspondiente y/o a la presencia de un ruido considerable. En la Figura 27 se muestra un refinamiento típico para una muestra con ZnO y TiO₂-rutilo (#16).

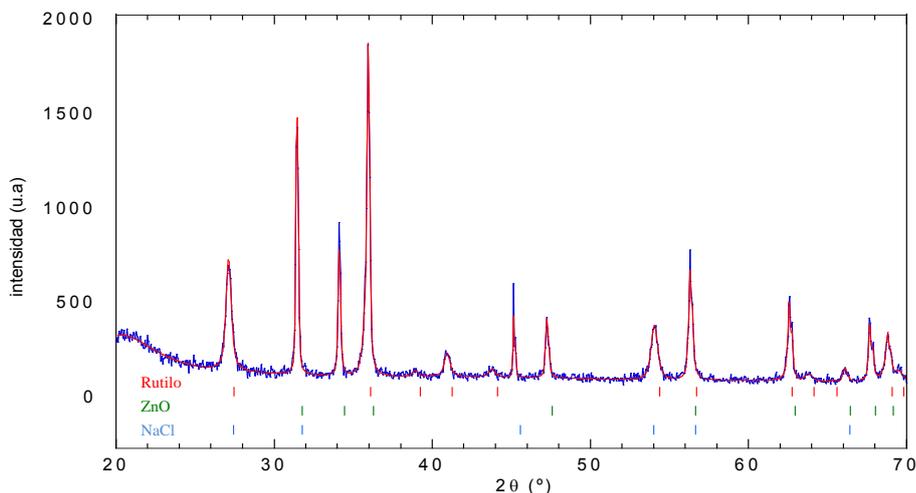


Figura 27: Patrón de difracción de la crema 16. Se observan fases de rutilo, ZnO y NaCl marcadas con segmentos verticales en rojo, verde y azul, respectivamente. En rojo se muestra el patrón calculado.

Se observa claramente una diferencia de tamaños para las dos fases a través de los ensanchamientos de los picos asociados. El ajuste Rietveld es muy satisfactorio.

En la tabla 10 se recogen los tamaños de partícula obtenidos para todas las muestras analizadas. El valor corresponde al parámetro Lvol-IB (nm) obtenido a partir de FPA.

#	Porcentaje rutilo (%)	Tamaño rutilo (nm)	Porcentaje Anatasa (%)	Tamaño anatasa (nm)	#	Porcentaje rutilo (%)	Tamaño rutilo (nm)	Porcentaje Anatasa (%)	Tamaño anatasa (nm)
1	100	16			11	100	18		
2	96.6	17			12	100	62		
3	31.4	50	6.5	71	13	100	22		
4					14				
5	19.5	28	80.5	19	15	96.7	21	3.32	25
6	9.9	21	90.1	20	16	69.8	18		
7					17	100	16		
8	42.1	94	57.9	93	18	10.2	18	89.81	16
9	35.0	15			19	100	14		
10					20	71.2	13		
					21	64.6	18		

Tabla 10: Resultados de la composición y tamaño de las fases de TiO_2 en las muestras analizadas

Se puede observar que la gran mayoría de cremas posee nanopartículas de TiO_2 -rutilo como filtro físico principal. Su tamaño está, en muchos casos, por debajo de los 20 nm, lo que implica una mayor penetración y posible toxicidad de las nanopartículas. No obstante es preciso aclarar que es posible que en algunos casos el valor obtenido a partir de los RX no coincida con el tamaño de partícula, por la formación de cristalitas o dominios en la formulación, aunque no parece el caso de aquellos compuestos a partir del producto Optisol, que se evaluaron anteriormente (no hay datos del filtro empleado por los fabricantes de las cremas presentadas).

4.2.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman permite, en un principio, determinar la mayoría de los compuestos presentes en una formulación de una crema; en particular sus filtros físicos. No obstante, el elevado número de componentes hace que la identificación sea complicada en muchos casos. No obstante, la caracterización previa de los modos asociados a las fases del TiO_2 se puede emplear para identificar su presencia en las muestras evaluadas. Así, la Figura 28 muestra el espectro Raman de dos muestras características, con fases de rutilo y anatasa (muestras 13 y 18, respectivamente). Se puede observar que la anatasa es fácilmente identificable por un pico muy intenso en

torno a 140 cm^{-1} . El rutilo sin embargo, presenta sus dos modos más intensos (466 y 615 cm^{-1}) en una región con importantes contribuciones de otros compuestos. Si bien la confirmación de su presencia es fiable, la determinación de tamaños de partícula es más complicada. Por otro lado, el pico Raman de segundo orden del rutilo puede ser empleado también para su caracterización (en torno a 230 cm^{-1}). En cualquier caso, en las cremas solares la espectroscopía Raman es una técnica muy útil en combinación con la difracción de RX.

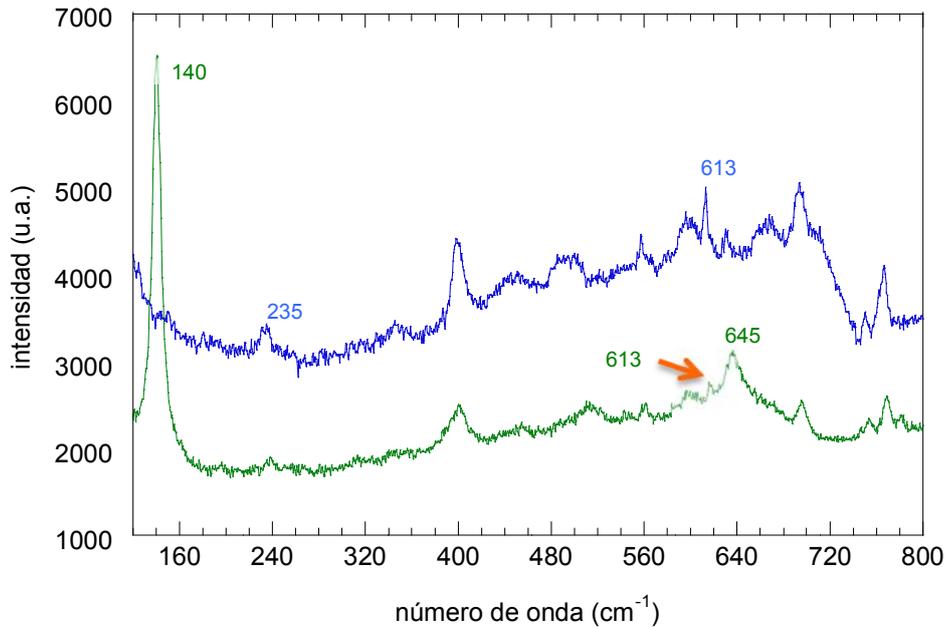


Figura 28: Espectros Raman de las crema 18 (verde) y 13 (azul) incluyendo las frecuencias de sus modos característicos (anatasa y rutilo, respectivamente).

Para finalizar el análisis de las cremas se intentaron validar los modelos de confinamiento de fonones en las muestras de TiO_2 . En el caso de las cremas con rutilo, se observaron anchuras de pico muy pequeñas, como en el caso de las muestras C1 y C2. Debido a la escasa variación de las anchuras y posiciones de los picos asociados al modo A_{1g} en todas las muestras analizadas, no se pudo comprobar su correlación de acuerdo al modelo de confinamiento de fonones publicado previamente [34]. Sin embargo sí se observó una correlación de estas magnitudes con el tamaño determinado por RX. En la Figura 29 se representan la anchura normalizada y el desplazamiento del pico en función del tamaño para cremas con nanopartículas de rutilo menores a 30 \AA .

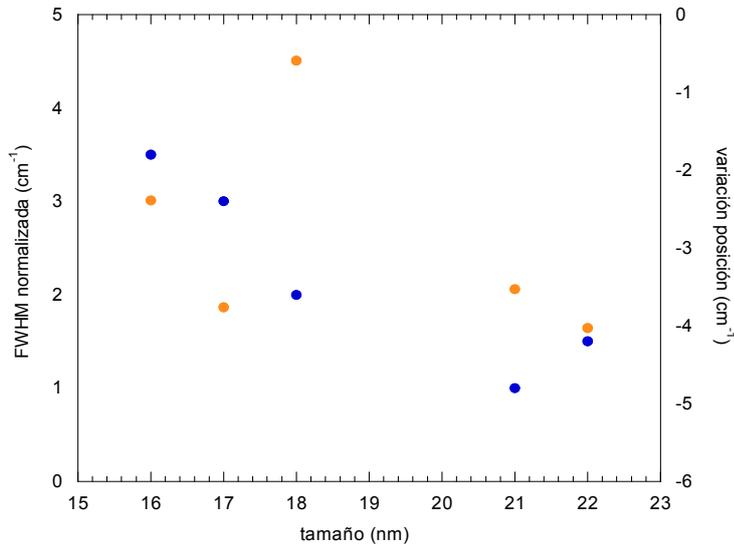


Figura 29: Variación de frecuencia y anchura normalizada del pico Raman asociado al modo A_{1g} del rutilo con el tamaño de partícula (a partir de los RX) para las cremas solares.

A pesar de que las variaciones en anchura son muy pequeñas, se observa una correlación con el tamaño derivado por los RX, lo que permite utilizar dichas anchuras para estimar tamaños. La diferencia absoluta observada con los polvos P1 a P3, puede ser debida a variaciones en el tamaño medio (y/o distribución de tamaños) o tensiones inducidas por el proceso de fabricación de las cremas, o bien debido a cambios en el entorno de las muestras (funcionalización con moléculas orgánicas). En cuanto a los desplazamientos de la frecuencia del modo, se observa una mayor dispersión de los puntos, aunque la misma tendencia que con las anchuras.

Por otra parte, en las cremas que contienen anatasa si se pudo validar el modelo de confinamiento utilizando las dependencias efectivas [29]: $\Gamma(L) = \Gamma_0 + B(a/L) \gamma'$. En este caso se tomaron los valores: $\Gamma_0 = 8.05 \text{ cm}^{-1}$, $a = 3.73 \text{ \AA}$. En la figura 30 se representa la variación de la anchura del modo E_g (141 cm^{-1}) con el tamaño derivado por RX. La dispersión en este caso es mucho menor que en el rutilo, ya que el pico asociado es mucho más intenso.

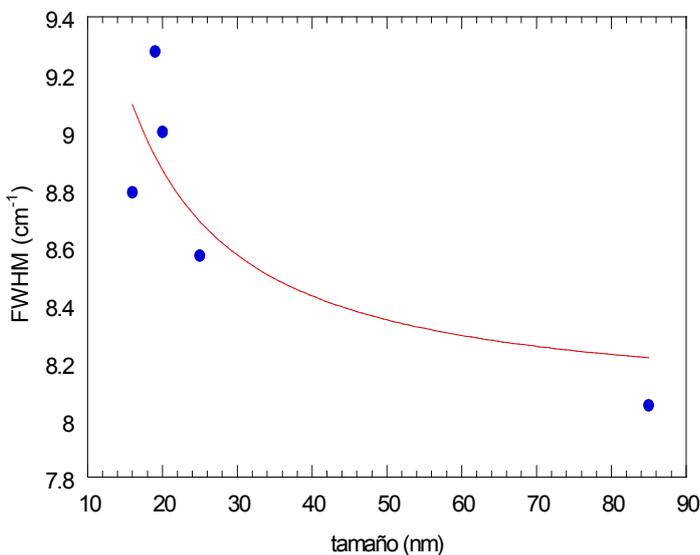


Figura 30 : Anchura a media altura del pico Raman a 141 cm^{-1} de anatasa (modo E_g) en función el tamaño de los cristalitas para las cremas comerciales de la tabla 10. Se incluye el ajuste a partir del modelo de confinamiento.

En este caso, el ajuste correspondiente al modelo de confinamiento proporciona $B= 4.9 \text{ cm}^{-1}$ y $\gamma= 1.0$. A pesar de que el rango de tamaños utilizado para el ajuste es pequeño, el ajuste es bastante bueno y proporciona una estimación de tamaños muy aceptable. Es necesario añadir que el efecto del confinamiento sobre la anchura empieza a ser muy importante por debajo de los 10 nm [31], donde la técnica sería mucho más precisa a pesar de su aplicación en sistemas complejos (cremas solares).

4.3. Propiedades de las cremas solares. Espectro de absorción

Uno de los objetivos de este trabajo es evaluar la utilización de filtros que confieran las propiedades de protección adecuadas. En el trabajo llevado a cabo se ha observado una prevalencia del TiO_2 en su fase rutilo para la mayoría de las cremas. A pesar de ser la opción menos perjudicial para la salud entre los filtros físicos más comunes (ZnO y TiO_2 -anatasa), la presencia de nanopartículas bastante pequeñas convierten a estos productos en potencialmente perjudiciales, sobre todo cuando en la mayoría de los casos evaluados en este trabajo van dirigidos a niños.

En la figura 2 se representa el espectro de absorción de la muestra 2, formulado a partir de nanopartículas de rutilo. Su borde de absorción en el UV, que como se vio es sensible al tamaño de las partículas, es compatible con partículas por debajo de los 50 nm.

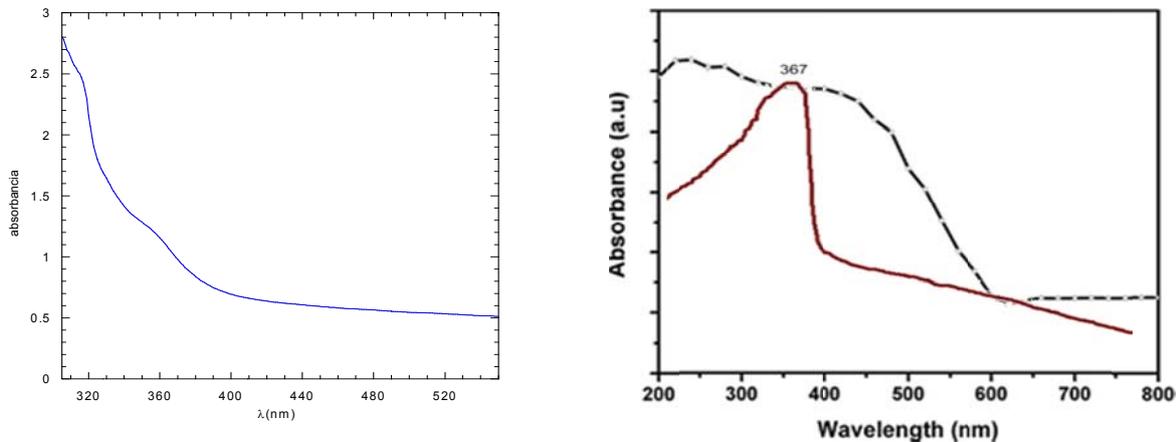


Figura 31: a) Espectro de absorción de la crema 2, cuyo filtro químico es TiO_2 rutilo. b) Espectros de absorción del ZnO (rojo) y Fe_2O_3 (negro).

Por otra parte, desde el punto de vista de absorción, la fase anatasa es menos óptima que el rutilo, por lo que su utilización puede responder a un problema de costes. Dada su fotoactividad elevada, la fase rutilo es más recomendable. El ZnO aparece en algunas de las muestras estudiadas en este trabajo. Su transparencia en el visible y su elevada absorción en la región UV (en torno a 400 nm) lo hacen recomendable, pero es mucho más tóxico que cualquiera de las fases del TiO_2 , especialmente en nanopartículas.

Finalmente otras opciones son susceptibles de ser utilizadas. Así los óxidos de hierro son biocompatibles y también ofrecen considerables absorciones en el UV, aunque penetran en el visible. La reducción de tamaño, no obstante modificaría su borde de absorción.

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes de este trabajo son las siguientes:

- En este trabajo se han evaluado diferentes métodos para caracterizar filtros físicos nanoestructurados presentes en cremas de protección solar. Tanto la difracción de RX como la espectroscopía Raman permiten determinar la presencia de los que se utilizan más habitualmente en los productos de consumo, esto es, TiO_2 (rutilo y anatasa) y ZnO . La espectroscopía Raman es válida para evaluaciones rápidas de componentes, especialmente en el caso de la anatasa. La difracción de RX permite una caracterización más precisa y la cuantificación de todos los filtros inorgánicos presentes. Se ha realizado una optimización del tiempo de medida para la determinación de tamaños sin causar deterioro a las muestras y sin pérdida de calidad significativa.
- Los métodos para determinación de tamaños han sido comparados en muestras en polvo. Diferentes métodos y modelos basados en la difracción de RX proporcionan una estimación de los tamaños de partícula comparables a los obtenidos por microscopía TEM.
- Los productos empleados para la fabricación de cremas solares que se han evaluado no son simples ni en morfología de las partículas ni en su distribución de tamaños, pudiendo presentar diferencias considerables entre lotes de producto. La correlación sencilla entre tamaños obtenidos a través diferentes rutas no es sencilla.
- Los modelos de confinamiento de fonones aplicados a la forma de pico Raman publicados en la literatura no son fácilmente extrapolables al caso de sistemas complejos, como son las cremas solares. La presencia de tensiones y/o la funcionalización por otros componentes dificultan la determinación de tamaños. No obstante, las correlaciones observadas permiten una posible estimación de los tamaños de partícula en las cremas. Más estudios se requieren en este sentido.
- Las cremas solares estudiadas poseen, en la mayoría de los casos, partículas de reducido tamaño (en torno a 20 nm) de TiO_2 -rutilo que le confieren sus propiedades ópticas (transparencia visible y fuerte absorción UV). En algunos casos se ha observado la presencia de otros filtros más fotoactivos y menos biocompatibles, como el ZnO o la fase anatasa del TiO_2 . En varios casos las muestras comerciales presentan combinación de filtros físicos.

6. REFERENCIAS

- [1] **Makpal Karagusheva.** *Summer Student Program 2007: Research of sunscreens with x-ray diffraction and UV-spectroscopy*, Saratov State University. (2007)
- [2] **Official Journal of the European Union:** " *Reglamento Cosméticos* " (CE) n ° 1223/2009, del Parlamento Europeo y del Consejo. (2009):
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:en:PDF> (visitado el 24-3-2014)
- [3] **Zuzanna A. Lewicka:** *The Characteristics of Nanoscale Sunscreen Particles*, Rice University. (2009)
- [4] **American Cancer Society:** <http://www.cancer.org/espanol/cancer/cancerdepiel-celulasbasalesycelulasescamosas/recursosadicionales/fragmentado/prevencion-y-deteccion-temprana-del-cancer-de-piel-what-is-u-v-radiation> (visitado el 25-3-2014)
- [5] **B.Young, J.W.Heath;** *Wheater's: Histología funcional*, cap.4. Ed. Elsevier, (2000).
- [6] http://www2.eucerin.es/skin/uv_prot_1.html (visitado el 25-3-2014)
- [7] <http://www.nuevadermatologia.com.ar/proteccionsolar.html> (visitado el 25-3-2014)
- [8]http://dermatologiadigital.com/index.php?option=com_content&view=article&id=76:icomo-se-mide-el-fps-factor-de-proteccion-solar-&catid=38:interes-general&Itemid=80 (visitado el 25-3-2014)
- [9] <http://www.imn.ac.cr/educacion/UV/UVA4.html> (visitado el 2-10-2014)
- [10] **European Comission:** *Opinion on safety of nanomaterials in cosmetic product, SCCP/1147/07*, (2007).
http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_123.pdf (visitado el 2-4-2014)
- [11] **European Chemicals Agency:** <http://echa.europa.eu> (visitado el 20-6-2014)
- [12] <http://www.galleries.com/Anatase> (visitado el 2-4-2014)
- [13] **Buchanan, R.C. , T. Rark:** *Materials Crystal Chemistry* in Journal of Materials Synthesis and Processing: **vol.7**, Issue 1, p.63 (1997).
- [14] **Orlando Omar Prieto Mahaney,** *Estudio sobre las dependencias intrínsecas de las actividades fotocatalíticas sobre las propiedades estructurales y físicas de fotocatalizadores de óxido de titanio(IV)*, Universidad de Hokkaido (2009)
- [15] **Guillaume Sauthier,** *Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV*, Universidad Autónoma de Barcelona (2012).
- [16] **Heidi Nelson,** *Exposure to Zinc Oxide and Titanium Dioxide Nanoparticles in Sunscreen*
<http://blog.lib.umn.edu/arriaga/chem4101/Exposure%20to%20ZnO%20and%20TiO2%20nanoparticles%20in%20sunscreen.pdf> (visitado el 4-4-2014)
- [17] **Tavengwa Bunhu, Andrew Kindness, Bice S. Martincigh,** *Determination of Titanium Dioxide in Commercial Sunscreens by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry* (2011)
- [18] **Donaldson K, Stone V, Tran CL, Kreyling W, Borm PJ.,** *Nanotoxicology* in Occup Environ Med, vol.61, pag.727 (2004)
- [19] **Peter HM Hoet, Irene Brüske-Hohlfeldvy Oleg V Salata,** *Nanoparticles – known and unknown health risks* in Journal of Nanobiotechnology, vol.2, pag.12 (2004)
- [20] Tabla de radios iónicos: <http://abufalia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php> (visitada el 1-9-2014)

- [21] **Alfredo Sanz Hervás**: *Desarrollo de un modelo teórico para la interpretación de difractografías de rayos x de alta resolución* (1995).
- [22] **Vicente Esteve Cano**, *El método de Rietveld (2ª edición)*, cap.3. Ed. Universidad Jaume I (2014)
- [23] **D.Balzar, H.Ledbetter**; *Voigt-function modeling in Fourier analysis of size-and strain-broadened X-ray diffraction peaks*, Journal of Applied Crystallography, vol.26, Issue 1,pag.1 (1992).
- [24] **D. Balzar**: *Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis* in International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, vol.10, pag.99 (1999)
- [25] TOPAS 3 User's manual, BRUKER AXS, INC.
- [26] **Wokovich A, Tyner K, Doub W, Sadrieh N, Buhse LF**, *Particle size determination of sunscreens formulated with various forms of titanium dioxide* in Drug Dev Ind Pharm, vol.35, Issue 10, pag.1180 (2009)
- [27] **AR. Stokes, AJC Wilson**, *Method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines*, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol.38, Issue 3,pag.125 (1942)
- [28] **AR. Stokes, AJC. Willson**, *The diffraction of X rays by distorted cristal aggregates*, Proceedings of the Physical Society, vol.56, Issue 3, pag.174 (1944).
- [29] **GK. Williamson, WH. Hall**, *X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram*, Acta Metallurgica vol.1, Issue 1,pag.1 (1953)
- [30] **C.E.Krill, R. Birringer**, *Estimating grain-size distriibutions nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis*, Philosophical Magazine, vol.7, Issue 3, pag.621 (1997)
- [31] **Ke-Rong Zhu, Ming-Sheng Zhang, Qiang Chen, Zhen Yin**, *Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO₂ nanocrystal*, Physics Letters A, vol.340, Issue 1-4, pag.220 (2005)
- [32] **R. Egerton**, *Principios físicos de la microscopía electrónica*, cap.3. Ed.Springer (2005).
- [33] **J.H. Nicola, C.A. Brunharoto, M. Abramovich, C.E.T. Concalves da Silva**, *J. Raman Spectroscopy*, vol.8, Issue 1, pag.32 (1979).
- [34] **V. Swammy**, *Size-dependent modifications of the first-order Raman spectra of nanostructured rutile TiO₂*, Physical Review B, vol.77,pag.177 (2008).
- [35] **T. Mazza, E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, D. Cattaneo, A. Li Bassi, C. E. Bottani, C. Ducati**, *Raman spectroscopy characterization of TiO₂ rutile nanocrystals* , Physical Review B, vol.75,pag.205 (2007).
- [36] **P. R. Ettireddy, N. Ettireddy, S. Mamedov, P. Boolchand, P. G. Smirniotis**, *Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃*, Applied Catalysis B: Environmental 76, 123 (2007)

Anexo 1

Tabla A1: filtros ultravioletas admitidos en los productos cosméticos publicados en el Diario Oficial de la UE (2009)

Número de referencia	Identificación de las sustancias				Condiciones			Texto de las condiciones de uso y advertencias
	Nombre químico/DCI/XAN	Nombre común del ingrediente recogido en el glosario	Número CAS	Número CE	Tipo de producto, partes del cuerpo	Concentración máxima en el producto preparado para el uso	Otras condiciones	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
1	Ácido 4-aminobenzoico	PABA	150-13-0	205-753-0		5 %		
2	Metilsulfato de N,N,N-trimetil-4-[(2-oxo-3-borimideno)metil]anilina	Camphor benzalkonium methosulfate	52793-97-2	258-190-8		6 %		
3	Benzoato de 2-hidroxi-, 3,3,5-trimetilciclohexílico/homosalato	Homosalate	118-56-9	204-260-8		10 %		
4	2-Hidroxi-4-metoxibenzofenona/oxibenzona	Benzophenone-3	131-57-7	205-031-5		10 %		Contiene benzophenone-3 (*)
5	Desplazado o eliminado							
6	Ácido 2-fenil-5-benzimidazol sulfónico y sus sales de potasio, de sodio y de trietanolamina/fensulzol	Phenylbenzimidazole sulfonic acid	27503-81-7	248-502-0		8 % (de ácido)		
7	Ácido 3,3'-(1,4-fenilendimetileno)bis[7,7-dimetil-2-oxobis(ciclo[2.2.1]hept-1-il-metano)sulfónico y sus sales/fcamsul	Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid	92761-26-7, 90457-82-2	410-960-6		10 % (de ácido)		
8	1-(4-tert-Butil-fenil)-3-(4-metoxifenil) propano-1,3-diona/avobenzona	Butyl methoxydibenzoylmethane	70356-09-1	274-581-6		5 %		
9	Ácido α-(2-Oxoborn-3-ilideno)-toluen-4-sulfónico y sus sales	Benzylidene camphor sulfonic acid	56039-58-8			6 % (de ácido)		
10	Ester 2-etilhexílico del ácido 2-ciano-3,3-difenilacrilico/octocrileno	Octocrylene	6197-30-4	228-250-8		10 % (de ácido)		
11	Polímero de N-((2 y 4)-[[2-oxoborn-3-ilideno]metil]encil]acrilamida	Polyacrylamidomethyl benzylidene camphor	113783-61-2			6 %		
12	Metoxicinamato de octilooctinoxato	Ethylhexyl methoxycinnamate	5466-77-3	226-775-7		10 %		
13	Etil-4-aminobenzoato etoxilado	PEG-25 PABA	116242-27-4			10 %		
14	Isopentil-4-metoxicinamato/amiloxato	Isoamyl p-methoxycinnamate	71617-10-2	275-702-5		10 %		
15	2,4,6-Triamino-p-carbo-2'-etilhexil-1'oxi)-1,3,5-triazina	Ethylhexyl triazone	88122-99-0	402-070-1		5 %		
16	2-(2H-Benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metil-3-(1,3,3,3-tetrametil-1-(trimetilsilil)oxi)-disiloxanil)propilo) fenol	Drometrizole trisiloxane	155633-54-8			15 %		
17	Benzoato Bis(2-etilhexil) bis(4,4'-[[6-[[4-[[1,1-dimetil-etil]amino]carbonil]fenil]amino]-1,3,5-triazina-2,4-dil]diimino]scotrizinol (USAN)	Diethylhexyl butamido triazone	154702-15-5			10 %		
18	3-(4'-Metilencilideno)-D,L-1 alcanfor/enzacameno	4-Methylbenzylidene camphor	38102-62-4/36861-47-9	-/253-242-6		4 %		
19	3-Bencilideno alcanfor	3-Benzylidene camphor	15087-24-8	239-139-9		2 %		
20	Salicilato de 2-etilhexilo/octisalato	Ethylhexyl salicylate	118-60-5	204-263-4		5 %		
21	Benzoato de 4-(dimetilamino)-2-etilhexilo/padimato O (USANBAN)	Ethylhexyl dimethyl PABA	21245-02-3	244-289-3		8 %		
22	Ácido 2-Hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico y su sal de sodio (Sulisobenzona, Sulisobenzona sódica)	Benzophenone-4, benzophenone-5	4065-45-6/6628-37-1	223-772-2/-		5 % (de ácido)		
23	2,2'-Metileno-bis-6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)fenol/bisotrizol	Methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol	103597-45-1	403-800-1		10 %		
24	Sal sódica del ácido 2,2'-bis-(1,4-fenileno)1H-benzimidazol,4,6-disulfónico/bisdiluzilol disódico (USAN)	Disodium phenyl dibenzimidazole tetrasulfonate	180898-37-7	429-750-0		10 % (de ácido)		
25	2,2'-(6-(4-Metoxifenil)-1,3,5-triazina-2,4-dil)bis(5-((2-etilhexil)oxi)fenol)/Bemotrizino	Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine	187393-00-6			10 %		
26	Benzalmalonato de dimeticodietilo	Polysilicone-15	207574-74-1	426-000-4		10 %		
27	Dióxido de titanio (*)	Titanium dioxide	13463-67-7/1317-70-0/1317-80-2	236-675-5/205-280-1/215-282-2		25 %		
28	Hexilbenzoato de 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoilo]	Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate	302776-68-7	443-860-6		10 % en productos de protección solar		

(*) No se exigirá esta mención cuando la concentración sea igual o inferior al 0,5 % y cuando la sustancia solo se utilice para proteger el producto.

(†) Con usos distintos del uso como colorante, véase el anexo IV, nº 143.

Anexo 2

Optimización de las medidas de difracción de RX

El motivo para la realización de esta optimización es doble. Una de las necesidades era economizar el tiempo sin comprometer la calidad de la medida. Otra parte de la necesidad de controlar el tiempo de medida ya que las muestras se degradan debido al efecto de una irradiación prolongada. De esta forma, la mezcla se separa con el tiempo y las partículas de TiO_2 acaban precipitando (con más facilidad si el portamuestras se hace girar durante las medidas). En la figura A2.1 se aprecia el efecto de la exposición de la muestra a los RX: la crema adquiere un tono amarillento, señal de degradación de alguno de sus compuestos, y la separación de los componentes empleados en la fabricación es evidente.



Figura A2.1: Crema solar degradada tras ser sometida a RX. Se puede apreciar claramente la separación de componentes de la formulación.

Para optimizar el tiempo de medida se analizó, en primer lugar, la muestra P1 (nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo) variando el paso angular (2θ). Así se analizaron difractogramas con pasos de 0.02° , 0.04° y 0.06° . Para el refinamiento Rietveld se dejaron variar en todos los casos los parámetros de malla del rutilo, sus posiciones atómicas y los factores térmicos, además de los parámetros habituales (escala, cero y coeficientes polinomiales de ajuste del fondo). En estos análisis se usó el método FPA para reproducir la función instrumental. El tamaño de los cristalitas se obtuvo con el modelo más sencillo (ensanchamiento gaussiano por tamaño sin tensiones). Los resultados fueron, respectivamente: 48.4 nm, 48.5 nm y 48.6 nm. El resultado es muy similar en los tres casos, lo que implica que se puede acortar 4 veces el tiempo de medida aumentando el paso y sin modificar mucho el resultado relativo al tamaño.

Otro aspecto fundamental es el rango angular, que puede reducir significativamente el tiempo de medida. Sin embargo, el ensanchamiento y número de picos a ángulos elevados (por encima de 90°) es mayor, por lo que se debe observar detenidamente su efecto. En la figura A2.2 se ha representado el difractograma del rutilo. Entre 70° y 120°

(2θ) se observan varios picos de difracción de baja intensidad. Para comprobar su relevancia se realizó el mismo tipo de ajuste Rietveld en diferentes rangos.

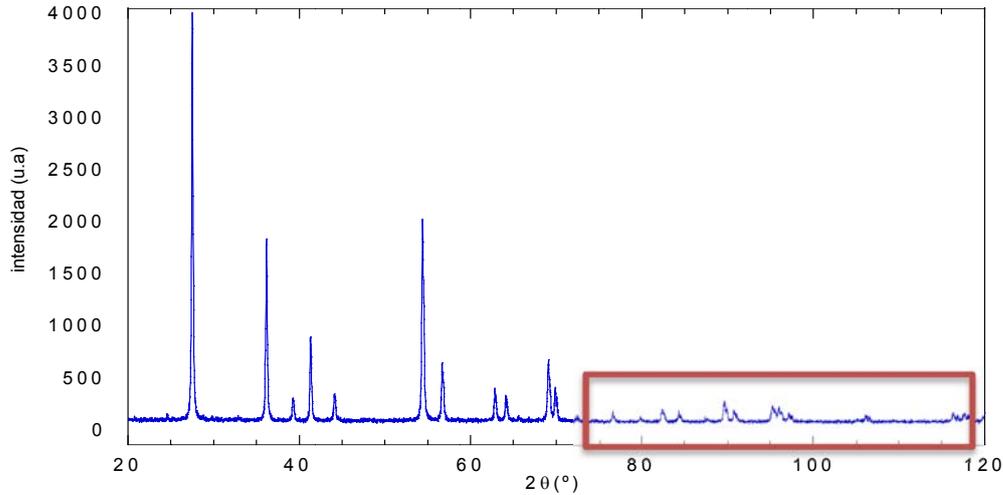


Figura A2.2: espectro de difracción de la muestra P1. En verde están encuadrados los picos susceptibles de ser eliminados para minimizar el tiempo de medida.

En la tabla A2.1, se recogen los resultados del tamaño obtenido. Se observa que el tamaño apenas varía si se emplea un rango angular menor.

2θ (°)	20-120	20-110	20-100	20-90	20-70
L_{vol-IB} (nm)	48.55	48.31	48.34	48.02	47.81

Tabla A2.1: reducción del tamaño calculado sobre la muestra P1 al modificar el rango angular 2θ . En todos los casos se usó el método FPA para obtener la contribución instrumental.

Tras estos análisis se estableció un rango angular ($20-70^\circ$) y paso (0.06°) para aplicar a las cremas, lo que implica un tiempo de medida de entre 1 y 2 horas por difractogramas. Este análisis se realizó también sobre una de las cremas comerciales (Crema 2), obteniendo resultados similares. Sin embargo, es preciso indicar que la reducción del tiempo de medida acarrea también un mayor ruido, lo que se manifiesta en un aumento del error asociado al tamaño. No obstante, en todos los casos los valores del tamaño fueron muy similares (por debajo del 1% de diferencia), independientemente del método aplicado.