

21 Congress IFATCC

Barcelona 6-9 Mayo 2008

CARACTERIZACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS DE CAMBIO DE FASE

Autores: J. B. Ovejero¹, C. Robredo¹, J. R. Sánchez¹, M. L. Sánchez², P. Sánchez², M. Torres³, J. F. Rodríguez²

¹ Departamento de Ingeniería Química y Textil, Avda. Fernando Ballesteros, 2, 37700 Béjar (Salamanca)

² Departamento de Ingeniería Química, Avda. Camilo José Cela, s/n, 13071 Ciudad Real

³ Centro Tecnológico de la Confección (ASINTEC) C/ Luis Braille, 25, 45600 Talavera de la Reina (Toledo)

Resumen

Las microcápsulas de cambio de fase (PCM) se aplican a los tejidos para aumentar su capacidad de termorregulación así como y sus prestaciones, cuando se trata de fabricar prendas de protección contra el frío. Estas microcápsulas tienen en su interior un núcleo de un material que puede cambiar de fase, y que es el principio activo que permite almacenar, retener y desprender la energía que se transfiere en su cambio de estado. Las microcápsulas que se han utilizado en este estudio tienen el núcleo de parafina y la membrana de poliestireno y pertenecen a una partida experimental que se ha obtenido en la puesta en marcha de un nuevo método de obtención.

El objetivo de este trabajo es caracterizar las microcápsulas de cara a su aplicación en el campo textil y a mejorar y optimizar el procedimiento de obtención. En este sentido se han determinado el diámetro medio y la distribución de tamaños de las microcápsulas mediante microscopía óptica; también se han caracterizado mediante espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. Se ha comprobado que el tamaño influye en el contenido en parafina de las microcápsulas.

1. Introducción

La microencapsulación es una técnica general de preparación de los materiales que usan muy variados sectores de la industria con diferentes finalidades. Básicamente consiste en rodear una pequeña cantidad de la sustancia activa con una fina membrana de polímero que tiene la misión de protegerla del medio ambiente, así como para que mantenga sus características intactas hasta que sea necesaria que su acción se ponga de manifiesto. Ello se produce cuando se provoca la ruptura del recubrimiento, debido a diversas acciones encaminadas a que se libere la sustancia activa.

La sustancia activa que se encapsula puede ser de muy diversa naturaleza según el efecto que tiene que producir cuando actúa y puede ser sólida o líquida.

Cuando la sustancia que se encapsula es líquida la microcápsula adquiere forma esférica y en su interior queda el principio activo como una gota.

Los materiales empleados para formar la membrana pueden ser también muy diversos, aunque todos deben tener naturaleza polimérica, y su origen es natural, artificial o sintético.

La microencapsulación se viene utilizando desde hace muchos años en distintos sectores industriales, como el farmacéutico y el de la alimentación, y sólo ha adquirido notable interés en la industria textil últimamente. En esta última, las microcápsulas pueden ser utilizadas con muy diversas funciones, según la acción que deban realizar cuando se utiliza el tejido en el que están aplicadas, pero entre ellas se pueden citar las siguientes: ignífuga, aromas, hidratante, relajante, etc. (1).

En las microcápsulas de cambio de fase uno de los productos que se encapsula son parafinas que licuan y cristalizan a temperaturas cercanas a la del cuerpo humano para que se consiga el efecto de termorregulación (absorción, almacenamiento y liberación de calor) cuando se aplican a los tejidos para fabricar prendas de abrigo de uso personal.

Aunque en la mayoría de los casos las microcápsulas deben romperse para que el principio activo se libere y actúe, en las de cambio de fase esto no debe ocurrir y la parafina debe permanecer en todo momento en el interior de las microcápsulas.

2. Materiales

2.1. Microcápsulas de cambio de fase PCM's

Las microcápsulas utilizadas en este trabajo han sido sintetizadas en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla la Mancha, dentro de un proyecto de investigación conjunto más amplio que tiene por objetivo obtener y aplicar microcápsulas PCM sobre tejidos para detectar posteriormente los problemas que puedan producirse en el proceso de confección. También participa en el Proyecto el Centro Tecnológico de la Confección, Asintec, de Talavera de la Reina.

Estas microcápsulas tienen el núcleo de parafina y la membrana de poliestireno y se han sintetizado siguiendo un procedimiento en emulsión. a muestra que se ha utilizado en este trabajo proviene de una partida experimental que se obtuvo durante la puesta a punto de un nuevo procedimiento de obtención. E estudio se ha realizado para contribuir a la optimización del procedimiento de obtención y a la mejora de las características de las microcápsulas.

La muestra de microcápsulas se ha tamizado inicialmente antes de utilizarla para eliminar las más grandes; la malla que se ha utilizado tiene una abertura de 0,46 milímetros.

El tamizado realizado no ha sido totalmente efectivo debido a la tendencia que tienen las microcápsulas a agregarse, ya que se ha comprobado que las microcápsulas grandes que quedan retenidas en la malla de tamizado están acompañadas de numerosas microcápsulas pequeñas que tenían que haber pasado a través de ella.

Para facilitar este estudio se dispone, además, de muestras de la parafina que se ha encapsulado y de microcápsulas de poliestireno 100% obtenidas por un procedimiento similar.

3. Resultados y discusión

3.1. Tamaño de las microcápsulas

En el caso de las microcápsulas su tamaño se define sencillamente por su diámetro. La técnica que se ha utilizado para su determinación la microscopía óptica.

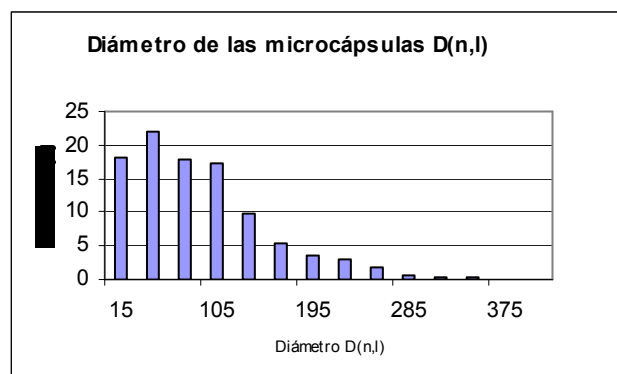
De los diversos parámetros que se usan habitualmente para determinar el tamaño de las partículas se ha elegido inicialmente el diámetro medio proporcional al número de microcápsulas $D(n,l)$, que se caracteriza porque la frecuencia de los diferentes intervalos en que se divide el rango de medida es el número de microcápsulas; este método es el recomendado cuando el diámetro de las microcápsulas se determina por microscopía óptica.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en una tabla que consta de 14 intervalos iguales, de 30 micrómetros de amplitud cada uno.

DIÁMETRO DE LAS MICROCÁPSULAS			
Intervalo diámetro (μm)	Diámetro medio intervalo D (μm)	Frecuencia	
		Δn	Δn (%)
0-30	15	164	18,2
30-60	45	197	21,9
60-90	75	161	17,9
90-120	105	156	17,4
120-150	135	89	9,9
150-180	165	47	5,2
180-210	195	31	3,4
210-240	225	26	2,9
240-270	255	16	1,8
270-300	285	6	0,7
300-330	315	3	0,3
330-360	345	2	0,2
360-390	375	0	0,0
390-420	405	1	0,1
Suma		899	100

Como queda reflejado en la tabla, se han medido 899 microcápsulas, todas con un diámetro inferior a 420 μm , aunque las de mayor frecuencia corresponden a los primeros cuatro intervalos, con un diámetro inferior a 120 μm .

Para visualizar más fácilmente la distribución de diámetros que tiene la muestra de microcápsulas los resultados anteriores se han representado gráficamente en forma de histograma.



El diámetro medio que corresponde a las microcápsulas medidas se calcula por medio de la siguiente expresión (2, 3):

$$\bar{D}(n,l) = \frac{\sum D \cdot \Delta n}{\sum \Delta n} = 88 \mu m$$

También se ha determinado el diámetro proporcional al volumen de las microcápsulas $D(m,v)$, que es el que se utiliza habitualmente cuando se emplea la técnica láser para medir el tamaño de las partículas. En este caso el diámetro medio se obtiene por medio de la siguiente ecuación (2, 3):

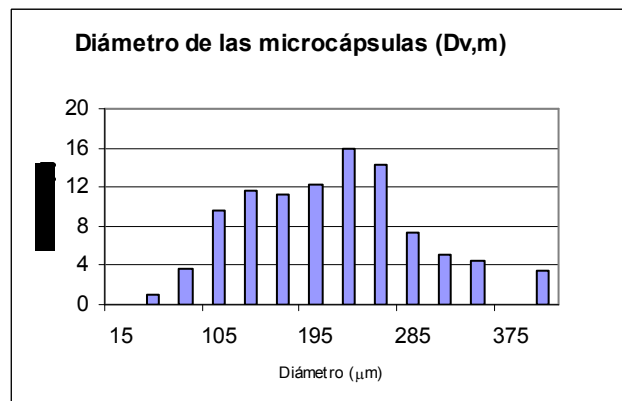
$$\bar{D}(m,v) = \sqrt{\frac{\sum D^4 \cdot \Delta n}{\sum D^3 \cdot \Delta n}} = 210 \mu m$$

En este caso el diámetro medio es significativamente mayor que el calculado anteriormente. El utilizar uno u otro depende de la utilización que se quiera dar a la medida.

El primer diámetro, calculado por medio de número de microcápsulas, es el que relacionamos intuitivamente con el concepto de valor promedio, pero en algunos casos, como éste, está muy alejado del que se obtendría si, en vez de contar las microcápsulas de cada intervalo, se pesasen.

Esta diferencia tan grande entre ambos diámetros se debe a que los intervalos con mayor número de microcápsulas están agrupados en uno de los extremos del rango de medida, y a que un gran número de microcápsulas de pequeño diámetro significan un volumen o un peso pequeño.

Este hecho transforma radicalmente la distribución de diámetros de las microcápsulas, como puede verse en el histograma siguiente.



Como puede verse en esta distribución los intervalos más numerosos están situados en la zona central del rango de medida.

El interés del diámetro proporcional al volumen es muy grande porque refleja de una forma más fiel el hecho de que cuando se sintetizan las microcápsulas siempre se pesan, de la misma manera que cuando se tamizan para fraccionarlas por tamaños.

Los valores que se han obtenido para el diámetro de las microcápsulas de la muestra estudiada se deben calificar como excesivamente altos y convendría disminuirlos para facilitar su aplicación sobre los tejidos, sobre todo si se tiene en cuenta que la muestra que se ha estudiado fue tamizada para eliminar las

microcápsulas más grandes; en la bibliografía se citan diámetros de hasta 50 μm cuando se aplican por recubrimiento o en una capa de espuma, aunque en productos comerciales se han determinado valores inferiores a 10 μm (4, 5, 6, 7).

3.2. Caracterización de las microcápsulas por espectroscopía infrarroja

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas que se utilizan para caracterizar las sustancias químicas.

El equipo que se ha utilizado para obtener el espectro infrarrojo utiliza la transformada de Fourier y hace 50 medidas, dando finalmente el espectro medio de todas ellas.

Se ha realizado el espectro infrarrojo de las microcápsulas y también el de la parafina y del poliestireno por separado, ya que se dispone de muestras de ambas sustancias.

En los tres casos las sustancias se han mezclado y diluido con bromuro potásico secado previamente en una estufa.

La parafina que se ha utilizado en la fabricación de las microcápsulas es una mezcla de hidrocarburos saturados que se obtiene industrialmente en el fraccionamiento por destilación del petróleo.

La banda más característica de esta parafina es la vibración de flexión fuera del plano, que produce una banda intensa a 720 cm^{-1} que está descrita en la bibliografía para cadenas alifáticas con más de cuatro grupos metilos (8, 9).

El poliestireno es un polímero formado por polimerización del estireno, por lo que está formado por una cadena macromolecular totalmente hidrocarbonada con sustituyentes fenilo en carbonos alternos.

Las señales más intensas y características de esta sustancia son dos bandas intensas que aparecen a 755 y 694 cm^{-1} , y que corresponden a la vibración de flexión fuera del plano (8, 9).

En el espectro IR de las microcápsulas aparecen las bandas correspondientes a las dos sustancias vistas anteriormente, teniendo en cuenta que la intensidad de las bandas depende de la proporción en que ambas estén presentes. Por esta razón el espectro de las microcápsulas es similar al del poliestireno, pero con la aparición de la banda característica de las parafinas que aparece a 720 cm^{-1} y que, aunque se superpone parcialmente con las dos bandas que el poliestireno tiene en esa zona, se aprecia perfectamente. Esta banda sirve para comprobar que las microcápsulas tienen parafina en su interior.

3.3. Caracterización de las microcápsulas por análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico registra de forma continua la masa de una muestra a medida que va aumentando su temperatura de forma lineal, por lo que proporciona información sobre las transformaciones que sufre debido al efecto de la temperatura y las pérdidas de masa con que se producen.

El número de estas pérdidas de masa y la temperatura a las que se producen se puede utilizar para caracterizar las sustancias químicas. También se puede usar en el análisis cuantitativo para determinar la composición de mezclas y para determinar el grado de pureza de una muestra.

Se ha utilizado una termobalanza Perkin-Elmer TGA-7 y una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Se han realizado los termogramas de las microcápsulas y los de la parafina y el poliestireno, porque se dispone de las muestras correspondientes.

En el termograma de la parafina se observa que pierde casi completamente el 100% de su peso cuando se calienta y su pérdida de masa característica está centrada alrededor de una temperatura de 200°C. También se aprecia al comienzo de la gráfica la pequeña pérdida de masa debida a la presencia de agua.

El termograma del poliestireno es similar, aunque la pérdida de masa está centrada en 405°C.

En el caso de las microcápsulas el termograma se caracteriza por dos pérdidas de peso, que teniendo en cuenta los termogramas anteriores, la primera corresponde claramente a la parafina y la segunda al poliestireno. También se observa que las microcápsulas van acompañadas de una pequeña cantidad de agua.

El termograma de las microcápsulas también sirve para confirmar la presencia de parafina en las microcápsulas.

3.4. Caracterización de las microcápsulas por calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) registra de forma continua la energía que intercambia, absorbe o desprende, la muestra cuando se aumenta su temperatura de forma lineal, apareciendo como bandas que se caracterizan por la temperatura a que aparecen y que permiten cuantificar la cantidad de calor intercambiado por medio de su área.

Esta técnica permite determinar las propiedades térmicas de las sustancias químicas.

Los ensayos se han realizado en atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto.

La curva DSC de la parafina tiene tres bandas endotérmicas en la zona de 20-50°C, que corresponden al cambio de estado de una mezcla de tres componentes con distintos punto de fusión, uno de los cuales es mayoritario; el que sea una mezcla de componentes no interfiere en su utilización, ya que incluso en algunos casos se encapsula intencionadamente una mezcla de productos (10).

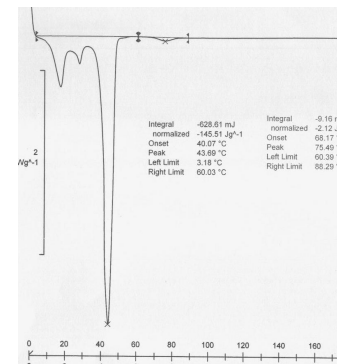
La temperatura de fusión del componente mayoritario es de 45,5°C y el de los dos minoritarios 29,9 y 21,2°C. La parafina que se ha utilizado se eligió porque es un producto industrial económico y fácilmente accesible, aunque sería más adecuado que el componente mayoritario tuviese una temperatura de fusión algo inferior; se cita en la bibliografía temperaturas de cambio de fase de 30-35°C (5, 11) y las correspondientes al heptadecano, octadecano y nonadecano, 22, 28 y 32°C respectivamente (6,10,12).

La temperatura de cristalización del componente mayoritario que se obtiene cuando se enfría la parafina es de 41,5°C.

El calor latente de fusión de los componentes de la parafina intercambian en conjunto 251,8 J/g.

En el DSC del poliestireno no tiene ninguna banda intensa en la zona comprendida entre 0 y 170°C, sin embargo aparecen una banda de intensidad débil alrededor de 100°C que corresponde a la transición vítrea del este polímero.

El DSC de las microcápsulas puede verse en la figura adjunta. En el aparecen las tres bandas que corresponden al cambio de estado de los tres componentes de la parafina y una señal débil que corresponde a la transición vítrea del poliestireno, aunque en este caso aparece a 75,5°C. En el caso de las microcápsulas, el calor latente de fusión de la parafina que contiene en su núcleo es de 145,5 J/g; en la bibliografía se dan cifras similares para este tipo de microcápsulas (13).



3.5. Cuantificación de la parafina que tienen las microcápsulas

La cantidad de parafina que tienen las microcápsulas en su interior es una de sus características más importantes porque de ella depende su capacidad de almacenamiento de energía, ya que será más alta cuanto mayor sea su contenido en parafina.

Esta cuantificación se ha realizado por análisis termogravimétrico, que parece una técnica adecuada, ya que la pérdida de peso que se produce en su termograma se puede relacionar con el porcentaje de parafina.

Para ello se ha realizado la calibración del método analizando tres mezclas conocidas de parafina/poliestireno, que se han preparado a partir de las muestras que se dispone de ambas sustancias. Con los resultados se ha construido la recta de calibración correspondiente, que luego se usará para determinar en el contenido en parafina de las microcápsulas.

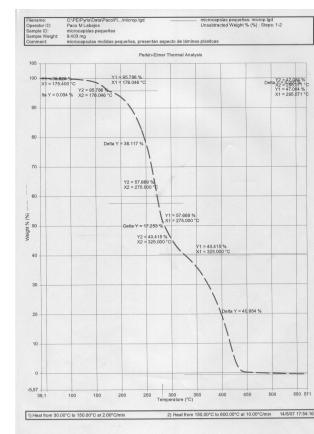
Las mezclas preparadas tienen las siguientes proporciones de parafina/poliestireno 20/80, 50/50 y 80/20, y la ecuación de la recta de ajuste por la que se calculará el contenido de parafina es la siguiente:

$$\text{Porcentaje de parafina (\%)} = 0,986 \cdot \text{pérdida de peso (\%)} + 2,117$$

Finalmente se ha llevado el análisis térmico de las microcápsulas y el termograma resultante puede verse en la figura adjunta.

Del este termograma se deduce la pérdida de peso correspondiente a la parafina que está en el núcleo de las microcápsulas y, por medio de la ecuación de calibración anterior, el porcentaje de peso que le corresponde, que es del 58,8%.

Este contenido en parafina de las microcápsulas conviene aumentarlo cuando se optimice su procedimiento de obtención, ya que de él depende la cantidad de calor que son capaces de almacenar; en la bibliografía se citan contenidos de parafina de 80-85% (4, 5, 6).

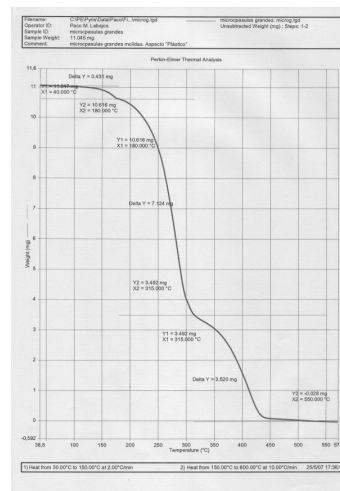


3.6. Influencia del tamaño de la microcápsula en su contenido en parafina

Se ha estudiado la influencia del tamaño en el contenido en parafina de las microcápsulas. Para ello se ha realizado el análisis térmico de las microcápsulas grandes que quedaron retenidas en la malla cuando se tamizó la muestra inicial de microcápsulas.

El termograma resultante puede verse en la figura. En este caso el contenido en parafina ha resultado ser de 70,4%, significativamente superior al de las microcápsulas tamizadas.

Este aumento del contenido en parafina se traduce en una mayor capacidad de almacenamiento de energía ya que el calor latente de la parafina en este caso es de 181,1 J/g, que también es significativamente mayor.



4.- Conclusiones

Se ha estudiado una partida de microcápsulas de cambio de fase para su caracterización y para mejorar su procedimiento de obtención y se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1.- El diámetro medio de las microcápsulas de la muestra estudiada es de 88 μm cuando se calcula en base al número de microcápsulas y de 210 μm cuando se hace proporcionalmente al volumen.

2.- La presencia de la parafina en el interior de las microcápsulas se ha puesto de manifiesto por espectroscopía infrarroja, termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido.

3.- La parafina que se ha utilizado es una mezcla de hidrocarburos saturados, el mayoritario de los cuales tiene una temperatura de fusión de 45,5°C y de cristalización de 41,5°C

4.- Las microcápsulas tienen un contenido en parafina del 58,8% lo que les proporciona un calor latente de fusión de 145,5 J/g.

5.- Se ha comprobado que el tamaño influye significativamente en el contenido de parafina de las microcápsulas, ya que se han estudiado otras de mayor tamaño y en ellas este contenido ha aumentado hasta 70,4% y el calor latente de fusión hasta 181,1 J/g.

6.- De las conclusiones expuestas se deduce que la mejora del procedimiento de obtención debe ir encaminado a:

- Disminuir el diámetro medio de las microcápsulas al menos hasta 20 μm .
- Cambiar la parafina utilizada en la fabricación de las microcápsulas por otra que tenga una temperatura de fusión inferior, entre 30-35.
- Aumentar hasta el 75% el contenido de parafina de los microcápsulas.

5.- Bibliografía

1. Salvá, J. y Pinl, S., Revista de Química Textil, 173, 2005, 46-52.

2. Bueno, J. L. y Gutiérrez, M.C., Ingeniería Química, octubre 1990.
3. Bueno, J. L. y Gutiérrez, M.C., Ingeniería Química, abril, 1991.
4. Nelson, G., International Journal of Pharmaceutics, 242, 2002, 55-62.
5. Geethamalini, R., Melliland International 2, 2006.
6. Nelson, G., Rev. Prog. Color 31, 2001, 57-64.
7. Montllor, P., Tesis doctoral: *Caracterización de microencapsulados aplicados sobre materiales textiles*, Alcoy, UPV, 2007.
8. Pretsch, E., Seibl, J. y Simon, W., *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Editorial Alhambra, Madrid, 1985.
9. Conley, R.T., *Espectroscopía infrarroja*, Editorial Alhambra, Madrid 1979.
10. Shim, H., McCullough, A. M. y Jones, B. W., Textile Res. J. 71(6), 2001, 495-502.
11. Textiles Intelligence Limited, Performance Apparel Market, 2nd quarter, 2007,31-70.
12. Bonet, M., Revista de la Industria Textil, 404, 2003, 44-52.
13. Hawlader, M. N. A., Uddin, M. S. y Mya Mya Khin, Applied Energy, 74, 2003, 195-202.