

# Interacción de distintos soportes arcillosos con el conservante metil p-hidroxibenzoato

César Viseras (1,2\*), Rita Sánchez-Espejo (2), Raquel de Melo Barbosa (2), Fátima García-Villén (2), Ismael Monterde (2), Angelica Petriccione (3), Paola Perugini (3), Marina Massaro (4), Serena Riela (4)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT). Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Granada, 18100, Armilla-Granada (España)

(2) Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

(3) Dipartimento di Scienze del Farmaco. Universidad de Pavia, 27100, Pavia (Italia)

(4) Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche Chimiche e Farmaceutiche. Universidad de Palermo, 90128, Palermo (Italia)

\* corresponding author: [cviseras@ugr.es](mailto:cviseras@ugr.es)

**Palabras Clave:** Arcillas, Organoarcillas, Cosmética, Conservantes. **Key Words:** Clays, Organoclays, Cosmetics, Preservatives.

## INTRODUCCIÓN

Las arcillas se utilizan en la industria farmacéutica y cosmética como ingredientes activos y/o excipientes (Moraes et al., 2017; Viseras et al., 2021). Las arcillas mayormente empleadas en cosmética son las naturales, que se someten a tratamientos que garantizan la máxima pureza y aplicabilidad (secado, pulverización, tamizado, esterilización, etc.). No obstante, también se utilizan arcillas modificadas, que han mostrado mejoras y pueden aportar nuevas funcionalidades. El rápido crecimiento del mercado cosmético y el creciente interés por los ingredientes de origen natural, ha hecho interesante el uso de minerales de la arcilla como nanotransportadores de ingredientes activos. Tanto las arcillas naturales, como las modificadas con compuestos orgánicos, pueden utilizarse en los productos cosméticos para transportar moléculas activas, como antioxidantes o conservantes. Con estas premisas, el objetivo de este trabajo fue estudiar la interacción entre distintas arcillas, naturales y modificadas orgánicamente, y un conservante ampliamente utilizado en el ámbito cosmético, el metil p-hidroxibenzoato (metilparabeno), con el fin de desarrollar sistemas en los que las arcillas estudiadas actúen como soportes de esta molécula, protegiéndola así de la degradación y/o evitando interacciones indeseables en formulaciones cosméticas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El metil p-hidroxibenzoato (MTP) utilizado fue suministrado por la empresa Sigma-Aldrich y las arcillas empleadas fueron sepiolita (PS9), palygorskita (G30), dos organobentonitas comerciales (CBH, CLO15) y halloysita (HAL).

La preparación de los sistemas se realizó por el método de fusión, mezclando en diferentes proporciones arcilla y conservante, y posteriormente calentados (en atmósfera de aire a 10 °C/min, en el intervalo 26-170 °C), determinando las entalpías de fusión con un calorímetro diferencial de barrido METTLER TOLEDO, mod. TGA/DSC1 con sensor FRS5 y una microbalanza (precisión 0,1 µg). La determinación de las entalpías de adsorción media se hizo con distintas relaciones estequiométricas sorbato/sorbente. La determinación de la estequiometría óptima se realizó correlacionando las estequiometrías iniciales con los valores experimentales de entalpía total.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El MTP muestra un perfil calorimétrico típico de una sustancia cristalina anhidra; funde en el intervalo 126,63-131,67 °C, con un pico endotérmico de fusión en 127,93 °C y un valor de entalpía de fusión de -151,54 J/g. Calentado hasta 170 °C, el MTP no muestra ningún otro pico de descomposición. Las mezclas de MTP estudiadas fueron sometidas a un ensayo calorimétrico dinámico que permitió calcular las entalpías de fusión y de interacción de las moléculas de MTP con la superficie de las arcillas, procesos que ocurren de forma simultánea. Dado que la interacción entre el adsorbato (MTP) y el adsorbente (arcilla) se producía en ausencia de solventes, el proceso de adsorción no implica competencia entre el MTP y las moléculas de solvente por los grupos superficiales del sorbente, y las interacciones que ocurren en el sistema pueden resolverse de forma sencilla como:

$$\Delta H_{total} = \Delta H_{fusión} + \Delta H_{adsorción}$$

La fusión de MTP es endotérmica y la adsorción exotérmica (recordemos que estamos en ausencia de disolvente y por tanto la energía producida por el contacto entre el sorbato y el sorbente es necesariamente positiva, dado que no implica la desolvatación del sorbente previa a la adsorción que podría hacer que la entalpía resultase negativa). Con estas premisas, los valores de entalpía de los picos de fusión, en presencia de distintas cantidades de sorbente arcilloso, pueden emplearse para calcular los valores de entalpía de adsorción (Tabla 1).

	$\Delta H_{ads}$ (J/g)	S.D.
PS9	22,2	1,06
G30	21,3	2,71
HAL	17,8	1,53
CLO15	17,2	2,46
CBH	16,0	0,49

**Tabla 1.** Valores de entalpía de adsorción de MTP sobre cada una de las arcillas estudiadas.

La energía de adsorción es similar en las dos arcillas fibrosas (PS9 y G30) y superior a los valores del resto. Aparentemente, el proceso de adsorción de MTP en sepiolita o palygorskita es más exotérmico que en el resto de arcillas estudiadas, lo que podría explicarse por el tamaño de los canales zeolíticos de estos soportes, mucho menores que los de la halloysita o de los poros que presentan las organoarcillas objeto de estudio.

Las cantidades que cada soporte inorgánico podría retener de MTP en las condiciones estudiadas han sido calculadas y se representan en la Tabla 2, donde la muestra G30 presenta el valor más alto de MTP retenido, mientras que la muestra de halloysita (HAL) parece ser la que menor capacidad de retención tiene.

	% MTP	R <sup>2</sup>
PS9	13,2	0,9902
G30	18,5	0,9999
HAL	3,0	0,9866
CLO15	14,5	0,9949
CBH	14,5	0,9949

**Tabla 2.** Valores de porcentaje de MTP retenido calculados para cada sorbente arcilloso, con R<sup>2</sup> del ajuste.

## CONCLUSIONES

Se pueden obtener sistemas arcilla-MTP mediante un método rápido y fácilmente escalable que implica sencillamente la fusión del conservante en presencia del soporte arcilloso. En este estudio se ha puesto a punto una metodología sencilla para el cálculo teórico de la energía de adsorción y de la cantidad de sorbato retenido empleando calorimetría diferencial de barrido. Los resultados obtenidos muestran valores de energía de adsorción que pueden ser explicados por las diferencias estructurales entre los soportes empleados. Los valores de sorbato retenido han sido calculados por ajuste lineal, con un valor de R<sup>2</sup> superior a 0,98 en todos los casos.

## REFERENCIAS

- Moraes, J.D.D., Bertolino, S.R.A., Cuffini, S.L., Ducart, D.F., Bretzke, P.E., Leonardi, G.R. (2017): Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes-A review. *Int. J. Pharm.*, **534**, 213-219. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2017.10.031.
- Viseras, C., Sánchez-Espejo, R., Palumbo, R., Liccardi, N., García-Villén, F., Borrego-Sánchez, A., Massaro, M., Riel, S., López-Galindo, A. (2021): Clays in cosmetics and personal-care products. *Clays Clay Miner.*, **69**, 561-575. DOI: 10.1007/s42860-021-00154-5.