



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Microencapsulació per **polimerització interfacial**

Oriol Torres Castillo

Treball de Final de Grau

Dirigit per Joaquin Bonelli

Grau de Química

Juliol de 2017

Índex

Abstract	Pàg. 1
Sigles, acrònims i abreviacions	Pàg. 2
1- Objectiu	Pàg. 3
2- Introducció	Pàg. 4
2.1- L' Empresa	Pàg. 4
2.2- Olis essencials	Pàg. 4
2.3- Encapsulació	Pàg. 5
3- Fonament teòric	Pàg. 6
3.1- Polimerització interfacial	Pàg. 6
3.2- Reactivitat dels isocianats	Pàg. 8
3.2.1- Alcohols	Pàg. 8
3.2.2- Amines	Pàg. 9
3.2.3- Aigua	Pàg. 9
3.2.4- Isocianats	Pàg. 9
3.3- Les càpsules	Pàg. 10
3.3.1- Factors a tenir en compte	Pàg. 10
3.3.2- Càlculs relacionats amb les càpsules	Pàg. 11
3.4- Tècniques instrumentals	Pàg. 12
3.4.1- FTIR	Pàg. 12
3.4.2- Microscopi òptic	Pàg. 14
3.4.3- Microscopi electrònic (SEM)	Pàg. 15
3.4.4- Zetasizer	Pàg. 16
4- Part experimental	Pàg. 17
4.1- Material	Pàg. 17
4.2- Reactius	Pàg. 17
4.3- Equipament	Pàg. 18
4.4- Procediment general	Pàg. 18
4.5- Precedents	Pàg. 18
4.5.1- Proves prèvies	Pàg. 19
4.5.2- Proves de solubilitat	Pàg. 19
4.5.3- Inici de l'estudi	Pàg. 19
4.6- Continuació del estudi	Pàg. 20
4.6.1- Procediment P-13	Pàg. 20
4.6.2- Canvis realitzats del P-14 fins el P-31	Pàg. 24

5- Resultats i discussió	Pàg. 25
5.1- Procediment P-13	Pàg. 25
5.2- Disminuir l'aglomeració P-14	Pàg. 26
5.3- Augmentar la quantitat de AQ-15.	
Procediment P15 i P-16	Pàg. 26
5.4- Encapsular oli essencial AQ-15.	
Procediment del P17 al P-23	Pàg. 26
5.4.1- Procediment P-17	Pàg. 27
5.4.2- Proves amb el I-43. Procediment P-18 i P-19	Pàg. 27
5.4.3- Proves amb l'oli base GR-80	Pàg. 28
5.4.4- Canvi d'oli base GR-80 per GR-79	Pàg. 28
5.5-Disminució de la mida de les càpsules	Pàg. 30
5.6- Augment de la mida de les càpsules	Pàg. 31
5.7- Valoració de l'encapsulació negativa	Pàg. 32
6- Conclusions	Pàg. 34
7- Bibliografia	Pàg. 35
8- Annex	Pàg. 36
8.1-Annex 1	i
8.2-Annex 2	ii
8.3-Annex3	v

Abstract

Microencapsulation is recognized as an effective method to protect different types of active agents. Oil-containing microcapsules were prepared by interfacial polymerization using isocyanates as an oil-soluble monomer and amines as a water soluble monomer. The core content was essential oil mixed with a vegetable oil and a fragrance. Then, the protective barrier was a polyurea polymeric shell.

Microcapsules were obtained with and without fragrance, and some reactives were modified to do the encapsulation. In this project was prepared since 3 μ m to 40 μ m capsules, changing the procedure conditions.

Keywords: Microencapsulation; Polyurea; Interfacial polymerization; Essential oil.

Sigles, acrònims i abreviacions.

AM-B-40	Amina
I-43	Isocianat
I-73	Isocianat
I-83	Isocianat
S-16	Emulsionant
AQ-15	Oli essencial
GR-80	Oli vegetal
GR-79	Oli vegetal
GR-77	Oli vegetal
GL-68	Oli vegetal
OG-23	Fragància
Rpm	Revolucions per minut
µm	Micròmetres
cm	Centímetres
°C	Graus Celsius

1- Objectiu

Aquest treball de fi de grau, té com a objectiu principal aconseguir encapsular un oli essencial per a evitar la seva degradació en contacte amb l'aire, afegir-li una fragància per donar-li una olor agradable al producte final i optimitzar el mètode d'encapsulació.

2- Introducció

2.1- Empresa

Aquest treball, ha sigut realitzat a ECOPOL TECH SL, una empresa ubicada al polígon industrial el Foix, a la localitat de l'Arboç. Ecopol va ser fundada al 2005, per donar servei a clients, desenvolupant nous productes basats en l'experiència en I+D+I del seu promotor el Dr. Josep Rocas Sorolla en l'àmbit de la química polimèrica, sobretot en poliurees i poliuretans, micro i nanoestructurats. Actualment l'empresa dedica gran part dels seus ingressos a la investigació en col·laboració amb diversos clients i entitats públiques alhora que realitza fabricacions industrials. Les principals línies d'investigació son:

- Elaboració de nous adhesius i recobriments amb millors prestacions i respectuosos amb el medi ambient. Adhesius i recobriments en base aquosa i en base solvent.
- Nous poliuretans de base aquosa. Dispersió de poliuretans.
- Nous sistemes d'alliberament controlat de principis actius per a la indústria farmacèutica, agrícola, control de plagues etc.
- Micro i Nano encapsulació de principis actius, olis, fragàncies, etc.

Aquest treball esta dirigit cap a la microencapsulació d'olis essencials.

2.2- Olis essencials

En les plantes, estan presents els metabòlits primaris (format per proteïnes, lípids, sucres, etc) que permeten a la planta desenvolupar les seves funcions vitals. Les plantes també presenten metabòlits secundaris, que són normalment molècules de pes molecular mitjà i baix formats principalment per alcohols, àcids grassos, èsters, fenols i terpens¹. Els metabòlits secundaris són el que anomenem olis essencials i que moltes vegades aporten beneficis a la planta com agents de defensa química contra insectes, bacteries, virus, fongs i també poden aportar propietats regeneratives. En molts casos aporten un aroma característic ja que la majoria són volàtils. La majoria d'olis essencials es troben dissolts en l'oli vegetal de la planta que els conté i són extrets per premsat dels seus fruits o llavors. Si es vol aïllar el principi actiu, un dels mètodes més utilitzats és el d'arrossegament de vapor¹.

En l'actualitat els olis essencials són àmpliament utilitzats per donar sabor i olor en sectors com la indústria alimentaria i farmacèutica, per a productes cosmètics i sabons. No obstant, molts d'aquests olis es degraden fàcilment al estar en contacte amb l'aire i la humitat, es per això que es interessant poder-los encapsular i així evitar el seu contacte amb l'exterior. A més de la protecció contra la degradació a l'aire, les càpsules queden estabilitzades en el medi que les conté, útil per exemple per mantenir aïllats els prepolímers de polímers termoestables.

Actualment, hi han mètodes descrits en la bibliografia per l'encapsulació del principi actiu de l'oli essencial que es vol encapsular, però la diferència és que en aquest treball s'intentarà encapsular l'oli essencial AQ-15 extret directament de les llavors i no només el principi actiu.

2.3- Encapsulació

L'encapsulació, consisteix en embolcallar una substància anomenada core creant una paret polimèrica sobre la seva superfície, que el protegeix de factors externs. En les figures 1 i 2 enregistrades pel SEM podem veure les càpsules de l'oli GR-79 embolcallades amb l'isocianat I-83 i l'amina AM-B-40.

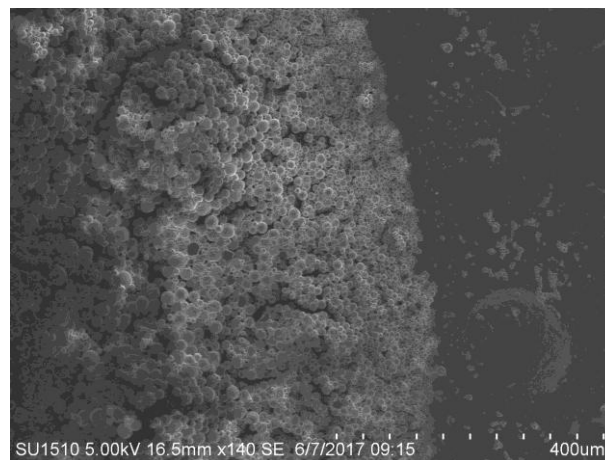


Figura 1: Càpsules de GR-79 .

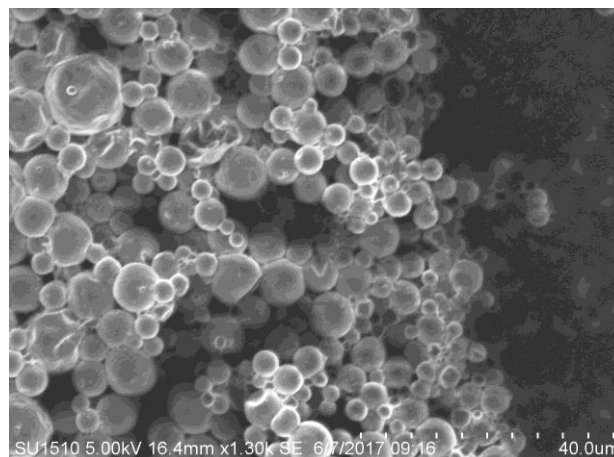


Figura 2: Càpsules de GR-79 ampliades.

En aquest treball, el core conté l'oli essencial AQ-15 i la paret de la càpsula està formada per una poliurea creada in situ per polimerització interfacial.

3- Fonament teòric

3.1- Polimerització interfacial

La polimerització interfacial, és una tècnica molt utilitzada per a la microencapsulació ja que permet un gran control de la mida de les càpsules i de la funcionalització de les parets. Aquesta tècnica contempla la formació de càpsules d'entre 1-1000 μm . Quan les càpsules son $< 1 \mu\text{m}$ es parla de nanocàpsules i per càpsules $> 1000 \mu\text{m}$ s'anomenen macrocàpsules².

Les microcàpsules son estructures, que tenen dues parts principals; el nucli o core, normalment substància sòlida o líquida (tot i que pot ser gasosa), i una paret que embolcalla el nucli i el protegeix dels factors externs. El grossor i tipus de paret depenen del core que volguem encapsular. Existeixen molts factors que juguen un paper important alhora de controlar la síntesis de les càpsules; la concentració dels polímers, l'emulsionant, la velocitat d'agitació i la temperatura són alguns dels més importants²⁻⁴. En la polimerització interfacial, un monòmer és soluble en la fase orgànica i l'altre monòmer és soluble en la fase aquosa (i també pot ser-ho a la orgànica). Primer s'introdueix a la interfase el monòmer afí a la fase orgànica i, posteriorment, des de la fase aquosa fem arribar l'altre unitat monomèrica que iniciarà la reacció. Es pot veure de forma esquemàtica en la Figura 3 l'estructura de la càpsula abans de la reacció i en la Figura 4 després de la reacció.

En aquest treball la polimerització interfacial es duu a terme amb una fase orgànica formada per oli, isocianat com a monòmer 1 i en alguns casos fragància per a donar olor i una fase aquosa que és la majoritària formada per; aigua, un emulsionant extern i que després contindrà una amina com a monòmer 2. Primer es realitzarà una emulsió de la fase orgànica en la fase aquosa amb agitació elevada fins obtenir la mida de micel·la desitjada i un cop obtinguda la micel·la, s'iniciarà la reacció de polimerització per fixar la mida de la micel·la amb la poliurea. En la Figura 5 es poden veure les càpsules enregistrades pel microscopi electrònic i en la Figura 6 les mateixes càpsules enregistrades al microscopi òptic.

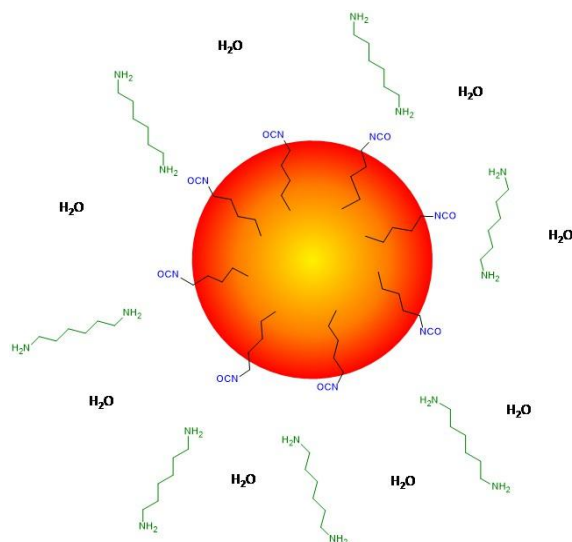


Figura 3: Representació de la micel·la abans de la reacció amb l'amina.

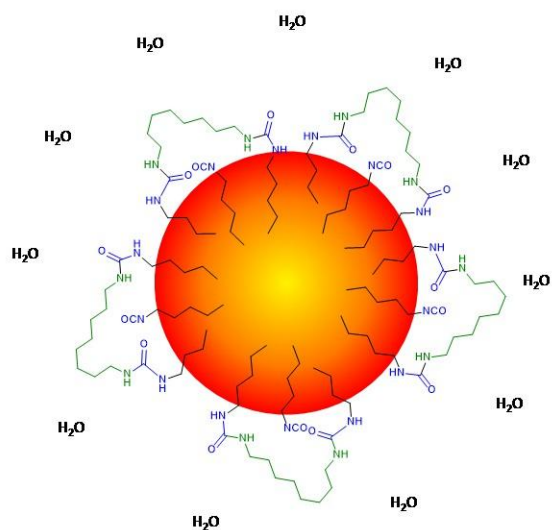


Figura 4: Representació de la càpsula després de la reacció amb l'amina.

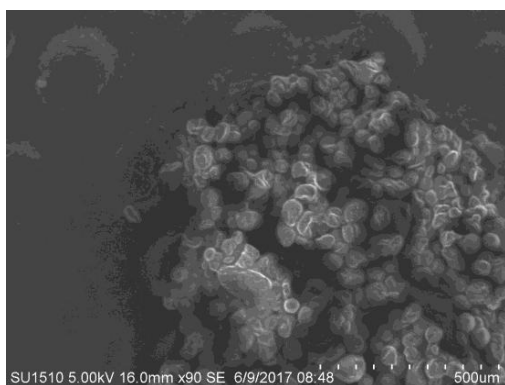


Figura 5: Càpsules enregistrades pel SEM.

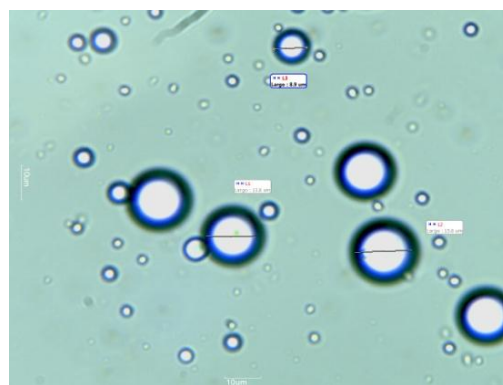
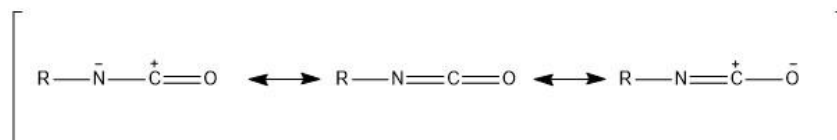


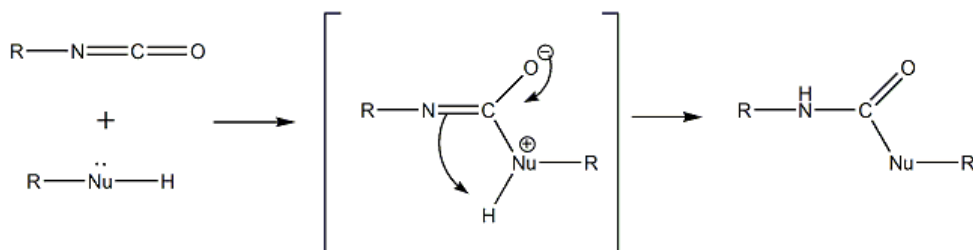
Figura 6: Càpsules enregistrades pel microscopi òptic.

3.2- Reactivitat dels isocianats

El grup isocianat es àmpliament conegut per la seva utilització en la síntesis de poliuretans. La densitat electrònica d'aquest grup es menor en el carboni sent el punt més reactiu del grup, en l'esquema 1 es poden observar les seves formes ressonants. Aquest grup reacciona usualment amb nucleòfils que presenten un hidrogen actiu com el dels alcohols o les amines, ja que el nitrogen del isocianat captarà l'hidrogen després. En l'esquema 2, es pot observar el mecanisme general de la reacció.



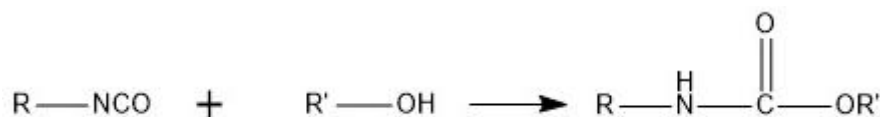
Esquema 1: Formes ressonants del grup isocianat



Esquema 2: Mecanisme general de la reacció d'un isocianat amb un nucleòfil.

3.2.1- Alcohols

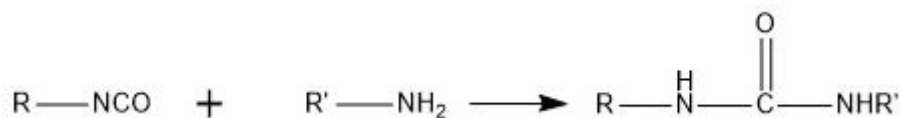
L'alcohol actua coma nucleòfil i reacciona amb el carboni electròfil del isocianat seguint el mecanisme del esquema 2 donant com a producte un uretà, esquema 3.



Esquema 3: Reacció entre un isocianat i un alcohol.

3.2.2- Amines

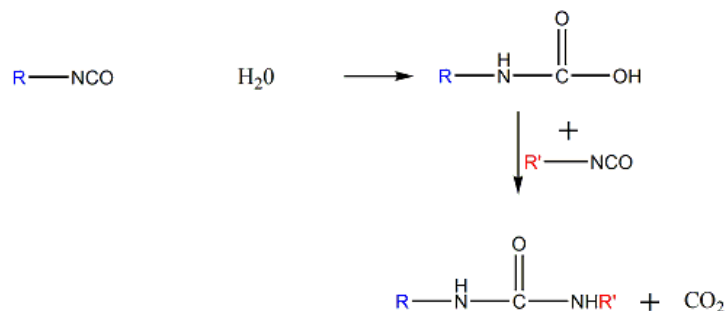
L'amina actua com a nucleòfil i reacciona amb el carboni electròfil del isocianat seguint el mecanisme del esquema 2 donant com a producte una urea, esquema 4.



Esquema 4: Reacció entre una amina i un isocianat.

3.2.3- Aigua

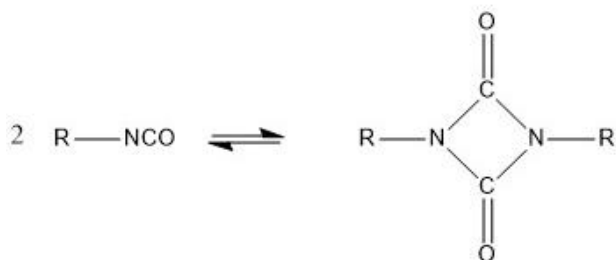
Una molècula d'aigua reacciona amb dos isocianat per donar una urea. La molècula d'aigua actua com a nucleòfil i reacciona amb el carboni electròfil del isocianat donant com intermedi l'àcid carbàmic. El nitrogen de l'àcid carbàmic reacciona amb un altre molècula d'isocianat i es produeix una descarboxilació per a donar la urea final, esquema 5.



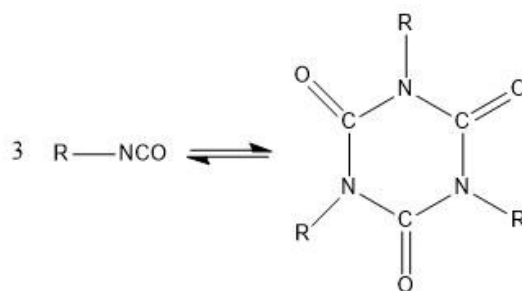
Esquema 5: Reacció entre l'aigua i l'isocianat.

3.2.4- Isocianats

Els isocianats amb l'ajuda de catalitzadors poden reaccionar entre ells, la reacció entre dos isocianats donant com a producte un dimer esquema 6, i la reacció entre 3 isocianats un trimer, esquema 7.



Esquema 6: Reacció entre dos isocianats.



Esquema 7: Reacció entre 3 isocianats.

3.3- Les càpsules

La morfologia de les càpsules depèn de les característiques fisicoquímiques del core i de la manera en que es forma la membrana que l'embolcalla. El core pot estar en estat sòlid, líquid o fins i tot en alguns casos en estat gasos. Depèn del core cal optar per un tipus de membrana o un altre, ja que si intentem encapsular un líquid volàtil la pressió interior de la càpsula serà molt superior a la de un líquid amb una pressió de vapor inferior i per tant caldrà sintetitzar una membrana més gruixuda o una poliurea amb una estructura més compacta per a que no es trenqui i el core romangui al interior de la càpsula. Un altre factor que cal tenir en compte és l'afinitat del core amb el medi que el conté, ja que si aquest té molta afinitat amb el medi caldrà utilitzar parets més gruixudes i compactes, o fins i tot en alguns casos serà necessària l'utilització de dobles parets per a tenir el core més aïllat.

La microencapsulació té dos grans passos; l'emulsió que és la part on es controla la mida de la càpsula i la distribució d'aquestes i el segon pas seria el de la formació de la càpsula que és comença un cop s'ha afegit l'amina ja que la formació de poliurea fixa la mida de la micel·la i per tant es formen les càpsules².

3.3.1- Factors a tenir en compte

Amina: L'amina, reacciona amb facilitat amb l'isocianat dissolt en la fase orgànica i per tant, permet fixar la mida de la micel·la obtinguda durant l'emulsió. Sempre s'afegeix per defecte, per evitar que el polímer sobre-reticuli i així s'evita que el producte final tingui amines lliures. Segons l'estructura de l'amina i la seva funcionalitat, obtindrem membranes més o menys compactes, ja que canviarà la seva disposició en l'espai.

Emulsionant: La formació de les microcàpsules està molt lligada al tipus d'emulsionant que es fa servir. No només té a veure amb el diàmetre de les càpsules, sinó que també contribueix en la estabilització de la dispersió de les micel·les o càpsules un cop formades². Per tant, a major quantitat d'emulsionant, es disminuirà la mida de les partícules i augmentarà l'estabilització de la dispersió. L'emulsionant, permet reduir la tensió superficial entre l'oli i l'aigua, creant una interfase més definida i facilitant la reacció entre les dues fases.

Aigua : L'aigua, conjuntament amb l'emulsionant, és el medi que conté les càpsules. Per altre banda, l'aigua també reacciona amb l'isocianat i ajuda a acabar d'encapsular el core. Després de que tota l'amina hagi reaccionat, encara queden alguns NCO lliures, degut a que l'amina a sigut introduïda per defecte. L'aigua, reacciona més lentament que l'amina, per tant reacciona amb els NCO lliures formant poliureas. Cada molècula d'aigua reacciona amb dues molècules d'isocianat, d'aquesta manera la poliurea acaba d'embolcallar el core, fent una paret més compacte.

Fragància: La fragància, forma part de la fase orgànica, per tant quedarà encapsulada. Cal mantenir la proporció de fragància el més petit possible, no tant sols per reduir el cost, sinó perquè aquesta ens augmentarà la pressió de vapor i per tant les capsules podran presentar fissures amb més facilitat.

Oli: Forma part de la fase orgànica i per tant quedarà encapsulat. Si el % d'oli és molt elevat, la paret formada serà molt estreta i per tant la càpsula serà menys estable

Agitació: L'agitació durant l'emulsió és un factor molt important, ja que ens permetrà controlar la mida de les càpsules. S'ha observat que augmentant la velocitat d'agitació durant l'emulsió, la mida de partícula disminueix⁵. Un altre manera de controlar la mida de càpsules, és controlant el temps d'agitació, un temps d'agitació més elevat permetrà disminuir la mida de la càpsula⁵.

3.3.2- Càlculs relacionats amb les càpsules

Els següents càlculs ens donen valors aproximats sobre les parets i el contingut de les càpsules. Alhora de fer els càlculs considerem que tota la fase orgànica afegida queda encapsulada i que tota l'amina i l'isocianat reaccionat formen part de la paret.

Massa total = isocianat + amina + oli total + aigua + emulsionant

Percentatge d'oli essencial

La formula permet calcular el percentatge d'oli vegetal encapsulat, en aquest cas l'oli AQ-15, sense tenir en compte l'oli base utilitzat.

$$\% \text{ oli essencial} = \frac{\text{oli essencial}}{\text{massa total}} \cdot 100$$

Percentatge càpsula

En aquest cas la fórmula permet obtenir el percentatge en pes de les càpsules formades, tenint en compte el pes de la paret de la càpsula i de la fase orgànica que conté.

$$\% \text{ capsula} = \frac{\text{oli total} + \text{isocianat} + \text{amina} + (\text{fragancia})}{\text{massa total}} \cdot 100$$

Percentatge de paret

Amb aquest càlcul s'obté el percentatge en pes de la suma de totes les parets de les càpsules respecte el pes total.

$$\% \text{ paret} = \frac{\text{isocianat} + \text{amina}}{\text{massa total}} \cdot 100$$

Percentatge d'oli en càpsula

En aquesta fórmula obtenim el percentatge d'oli encapsulat en cada càpsula, sense tenir en compte l'emulsionant i l'aigua que es consideren a l'exterior de la càpsula.

$$\% \text{ oli en càpsula} = \frac{\text{isocianat} + \text{amina}}{\text{isocianat} + \text{amina} + \text{oli}} \cdot 100$$

3.4- Tècniques instrumentals

3.4.1- FTIR

L'espectroscòpia infraroja és una tècnica molt utilitzada actualment, ja que permet analitzar un ventall molt ampli de mostres. Es poden analitzar mostres líquides, sòlides, pastes, films i gasos entre d'altres.

L'espectroscòpia infraroja és una tècnica basada en les vibracions dels àtoms de la molècula, que treballa per sota del rang del ultravioleta visible, aproximadament entre 10^3 i 10^5 J/mol. L'espectre infraroig s'obté fent passar una radiació infraroja a través de la mostra i es determina la fracció de radiació absorbida fent un escombrat a diferents freqüències, normalment entre 400 - 4000 cm^{-1} on es pot veure l'energia de les vibracions dels àtoms⁶. En la figura 7 apareix una fotografia del instrument.

Cada àtom té 3n graus de llibertat, per tant una molècula amb 3 àtoms tindrà 3n graus de llibertat. Per predir els modes normals de vibració d'una molècula s'ha de tenir en compte els graus de llibertat i els modes de rotació i translació reflexats a la taula 1.



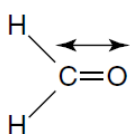
Figura 7: Fotografia del FTIR

Taula 1: Modes de translació rotació i vibració de les molècules.

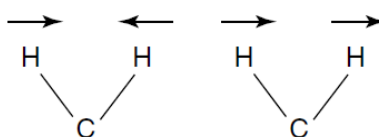
	Molècules no lineals (H ₂ O)	Molècules lineals (CO ₂)
Translació	3	3
Rotació	3	2
Vibració	3n-6	3n-5

Un cop són coneguts els modes normals de vibració, es coneixen el número de senyals màximes que es podran veure al IR.

Existeixen diferents tipus de vibracions, esquemes 8 i 9.



Esquema 8: Tensió



Esquema 9: Flexió

Quan es descriuen els moviments vibracionals de les molècules, es pot pensar com si fossin dues masses puntuals unides per una molla, on les masses serien els àtoms i la molla l'enllaç que els uneix. D'aquesta manera es pot fer un càlcul utilitzant la llei de Hook esquema 5.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{\rho(m_1 m_2)}{m_1 m_2}}$$

Esquema 10: Expressió matemàtica de la llei de Hook.

A partir de la llei de Hook podem concloure que:

- 1- Quan més fort és l'enllaç més gran és la freqüència de vibració.
- 2- La freqüència augmenta en disminuir la massa atòmica.
- 3- Els enllaços múltiples absorbeixen a freqüències més elevades.

En aquest treball s'ha utilitzat el FTIR per seguir la reacció de polimerització mirant la disminució del NCO que apareix a 2269 cm⁻¹, figura 8.

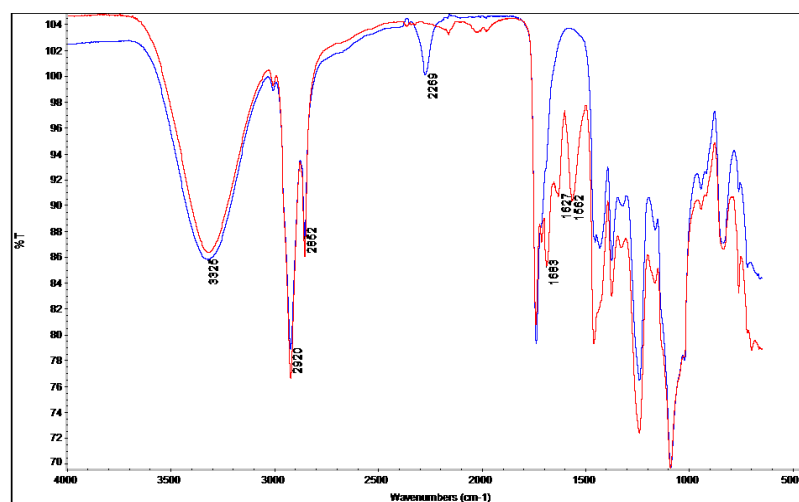


Figura 8: Espectre IR del P-14 al inici i final de la reacció.

3.4.2-Microscopi òptic.

Per a l'estudi detallat de partícules que no es poden veure per l'ull humà és precisa l'ús d'instruments que permetin augmentar varies vegades la imatge de les estructures. Existeixen dos tipus de microscopis que utilitzen la llum com a font d'energia per a formar imatge augmentades; el microscopi fotònic simple o lupa i el microscopi fotònic compost.

El microscopi simple consisteix en la utilització d'una o mes lents convergents en un sol sistema òptic. Depenent de la curvatura de la superfície de les lents, les imatges poden ampliar-se 5,8,10,12,20 i fins a 50 vegades.

El microscopi compost, que es el que s'utilitza actualment, permet un augment major que els microscopi simple. Tallant cuidadosament les lents biconvexes, es van construir els primers microscopis compostos. S'anomena microscopi compost perquè es produeixen dues imatges, la primera la fa l'objectiu que projecta una primera imatge i l'ocular, que amplia aquesta imatge projectada. La majoria de microscopis tenen incorporats dos oculars que amplien la imatge per afavorir la visualització⁷. En la figura 9 es poden veure les diferents part del microscopi òptic fotònic.

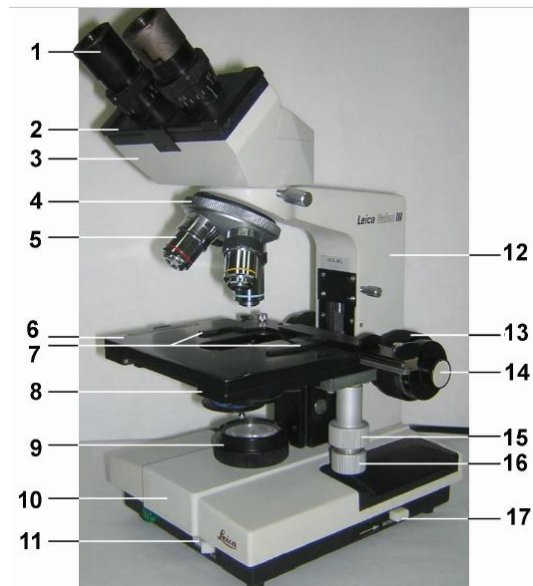


Figura 9: Parts del microscopi⁷. (1)ocular, 2 (tub),(3)capçal,(4)revolver,(5)objectiu,(6)platina,(7)pinces,(8)condensador,(9)font lluminosa,(10)peu,(11)interruptor,(12)braç,(13)macrometric,(14)micrometric,(15 i 16),comandament per desplaçar la platina,(17)regulador d'intensitat

En aquest treball el microscopi, s'utilitza per a controlar la mida de les micel·les durant l'emulsió abans d'afegir i l'amina i un cop a finalitzat la reacció per a veure la mida de les càpsules. Tot i que es parli de mida de càpsula, en el microscopi òptic, no es pot diferenciar una micel·la d'una càpsula, per tant un cop a acabat la reacció, encara que veiem càpsules al òptic, pot ser que aquestes siguin micel·les i en la posterior imatge del microscopi electrònic no es vegin càpsules.

3.4.3- Microscopi electrònic (SEM)

El SEM “Scanning Electron Microscope “ a diferència del microscopi òptic, permet observar les mostres íntegres i en tres dimensions.

El fonament del SEM radica en que els electrons emesos per un càtode de tungstè passen a través d'una columna, a la qual se li a fet el buit, al voltant de 10^{-7} Torr. Per la columna es fa passar un feix d'electrons , que passa per una sèrie de lents electromagnètiques que van des de uns 25.000-50.000nm fins uns 10nm, es a dir el seu diàmetre va disminuint gairebé fins a fer-se puntual, a la vegada que la intensitat del corrent disminueix des de uns 10^{-14} Å fins a $10^{-10} - 10^{-12}$ Å. El feix de d'electrons puntual, fa un escombrat per tota la mostra gràcies a una sèrie de bobines situades a la columna del instrument.

En l'interacció del feix d'electrons amb la superfície, es produeixen electrons secundaris, que després de ser captats per un detector, es fan incidir sobre un “scintillator”, on cada electró donarà origen a varis fotons. Aquets fotons son dirigits a un fotomultiplicador a través d'un canó de llum, i un cop allà es formaran els fotoelectrons que, a través d'una sèrie de dínodes amb un diferencial de potencials creixent, es produiran una gran quantitat d'electrons secundaris, per tant s'aconsegueix amplificar la corrent d'electrons inicial, o dit d'un altre manera s'amplia la informació

rebuda de la mostra. Els electrons secundaris després de passar per un videoamplificador, son dirigits a un tub semblant a un oscil·loscopi de rajos catòdics (ORC) on es projectarà la imatge⁸.

En aquest treball, el microscopi electrònic, figura 10 s'utilitza al final del procediment, quan ja s'ha consumit tot el NCO i per tant la reacció ha finalitzat. La imatge del SEM ens permetrà veure si s'han format càpsules. El SEM utilitzat està connectat a un ordinador on mitjançant un software i un teclat, es pot anar ampliant i enfocant la imatge enregistrada.



Figura 10: Microscopi electrònic.

3.4.4-Zetasizer

El potencial zeta es una manera de mesurar l'estabilitat d'una partícula en el medi que la conté. Indica el potencial necessari per travessar la capa d'ions que envolta la partícula per a desestabilitzar-la. En la figura 11 apareix l'imatge del instrument.

Per a visualitzar l'atmosfera iònica que esta present al voltant del col·loide i explicar com actuen les forces elèctriques de repulsió, s'utilitza el model de la doble capa. Es possible entendre el model com una seqüència d'etapes que es desenvolupen al voltant d'un col·loide negatiu on els ions que neutralitzen les carregues són separats de cop. Inicialment al voltant del col·loide negatiu, es dipositen alguns ions positius, els quals formen una capa rígida a la superfície del col·loide, aquesta primera capa s'anomena capa de Stern. Altres ions positius, encara son atrets per el colide negatiu, però a la vegada presenten repulsió per la capa de Stern, aquest equilibri dinàmic forma el que s'anomena la capa difusa. Al formar-se la capa difusa per ions positius, permet l'aproximació d'ions negatius tot i la repulsió que presenten als col·loides, formant-se un nou equilibri. Els contraions de la capa de Stern i la capa difusa formen el que s'anomena doble capa, on el gruix d'aquesta doble capa depèn del tipus i concentració dels ions en la solució.

El col·loide negatiu i la seva atmosfera carregada positivament produeixen un potencial elèctric relatiu a la solució tenint un valor màxim en la superfície del col·loide i que

disminueix gradualment amb la distància. El punt on s'uneix la capa difusa amb la capa de Stern, és on es troba el potencial que s'anomena potencial zeta⁹.

En aquest treball el potencial zeta s'utilitza per comprovar que no ha quedat amina sense reaccionar, si quedés amina tindríem un potencial zeta positiu, en canvi nosaltres esperem un resultat neutre.



Figura 11: Zetasizer.

4-Part experimental

4.1- Material

- Baló de 3 boques.
- Pipeta Pasteur.
- Vas de precipitats.
- Agitador magnètic.
- Agitador mecànic.
- Pala de mitja lluna.
- Balança granatària.

4.2- Reactius

- Amina AM-B-40.
- Isocianats: I-43, I-73, I-83.
- Emulsionant S-16.
- Oli AQ-15.
- Olis base: GR-80, GR-79, GR-77, GL-68.
- Fragància OG-23.
- Aigua destil·lada.
- Antiespumant.
- Estabilitzant.

La fitxa de seguretat¹⁰ general dels isocianats es troba a les figura del annex A-6 i A-7

4.3-Equipament

- FT-IR Nicolet IS10.
- Microscopi òptic equipat amb una càmera.
- Microscopi electrònic Hitachi SU1510.
- Zetasizer nanoseries.

4.4 - Procediment general

- 1- Per a preparar la fase aquosa, s'afegeix en un baló de 3 boques l'emulsionant, l'aigua destil·lada i 1 gota d'antiespumant. Un cop carregat el matràs es posa a agitar la fase aquosa al agitador mecànic equipat amb una pala de mitja lluna en un bany de gel.
- 2- Per a la fase orgànica, s'afegeix l'oli base, l'oli essencial i l'isocianat corresponent en un vas de precipitats. Es deixa agitant en un agitador magnètic fins a que les fases siguin homogènies. L' isocianat es tòxic i per tant es manipula a la vitrina i amb mascareta de protecció.
- 3- Amb una agitació de 700rpm s'afegeix la fase orgànica sobre la fase aquosa de cop i es deixa agitant durant 10 minuts.
- 4- Es baixen les revolucions a 200 rpm, es comprova que hi hagi una bona emulsió i es controla la mida de les micel·les al microscopi òptic. S'analitza el pH i es fa un FT IR per comprovar que hi hagi NCO.
- 5- Es valora si la mida de les micel·les és la desitjada, per decidir si seguir emulsionant o no.
- 6- Un cop assolida la mida de micel·la desitjada, s'afegeix l'amina a 200rpm gota a gota. S'analitza el pH i es fa un control de la reacció per FT IR.
- 7- Es canvia el bany de gel per un bany d'oli a 50°C i el deixem a 200 rpm.
- 8- Es deixa la reacció fins que tot el isocianat a reaccionat.
- 9- Un cop finalitzada la reacció es comprova per microscòpia òptica i per SEM si s'han format càpsules.
- 10- També es mesura el potencial zeta i es fa una aplicació en un vidres per les posteriors proves olfactivas figures del annex A-1 fins A-5.
- 11- S'afegeix un estabilitzant per evitar que s'aglomerin les càpsules.

4.5- Precedents

Aquest treball és la continuació d'un estudi ja iniciat per a la encapsulació de l'oli essencial.

A Ecopol Tech porten treballant des de el 2008 en l'encapsulació de diverses substàncies, principalment olis i fragàncies per a diversos usos. Al conèixer les propietats de l'oli essencial que esta contingut en l'oli AQ-15 i sabent que el problema actual és que aquest oli es degrada amb facilitat va sorgir l'interès per encapsular-lo.

4.5.1- Proves prèvies

El primer que es va provar, van ser l'encapsulació de l'oli essencial AQ-15 al 30%, 15% i 10% en massa total. Degut a la elevada densitat i elevat Log P de l'oli AQ-15, no es produïa una bona emulsió i aquesta es trencava. Per tant es va creure oportú introduir un altre oli menys dens, per a solubilitzar el AQ-15 i així poder obtenir una bona emulsió. Buscant en fonts bibliogràfiques, no referenciades, degut a la confidencialitat del treball es va obtenir la composició aproximada de l'oli AQ-15. Un cop coneguda la composició d'aquest, es van buscar olis de composició similar per a duu a terme posteriorment les proves de solubilitat.

4.5.2- Proves de solubilitat

Un cop seleccionats els olis base, es van fer diverses proves de solubilitat amb l'oli AQ-15 i posteriorment la solubilitat d'aquets amb diversos isocianats, ja que els isocianats formaran part de la fase orgànica en la reacció i per tant també cal que siguin solubles amb els olis.

Els olis i isocianats seleccionats per a duu a terme l'experimentació són els que es troben reflectits a les taules 2 i 3

Taula 2: Olis emprats durant el treball

Oli
GR-80
GR-79
GR-77
GL-68
AQ-15

Taula 3: Isocianats emprats durant el treball.

Isocianat
I-43
I-73

4.5.3- Inici de l'estudi

Seguint el procediment descrit anteriorment, es va començar a realitzar l'estudi.

Es va partir utilitzant les mateixes proporcions emprades en una encapsulació similar ja optimitzada la qual contenia una proporció de 50% en massa d'oli essencial en oli base. Durant el P-01 el qual contenia 5 g de AQ-15 i 5g d'oli base GR-77, es va trencar l'emulsió i per tant no es va poder acabar el procediment. Es va continuar amb l'estudi P-02 fins P-12 on es van començar a utilitzar els diferents olis base i a variar la proporció de AQ-15 dissolt en els diferents olis base per aconseguir millorar l'emulsió.

Tot i obtenir varies vegades una bona emulsió, no es van obtenir càpsules. Per intentar obtenir càpsules es va modificar la proporció de NCO/NH₂ i també es van modificar els isocianats, mantenint la mateixa amina en tots els casos. Tot i que en algun cas es va detectar la presència de càpsules al SEM, eren de mida molt petita i en baixa concentració.

Les conclusions extretes d'aquesta part prèvia, van ser, que a conseqüència de l'elevada densitat i elevat Log P de l'oli AQ-15 era millor treballar en petites quantitats d'aquest, ja que al posar una quantitat elevada d'oli AQ-15 l'emulsió es trencava. També es va creure oportú buscar un nou isocianat més soluble en la fase orgànica.

4.6- Continuació de l'estudi

En aquest treball es reprèn l'estudi previ a partir del P-13. Es troba un isocianat nou I-83 i es comprova la seva solubilitat en la fase orgànica i per tan es procedeix a reprendre l'estudi amb el I-83 mantenint les porcions de recomanades en l'estudi previ.

4.6.1- Procediment P-13

- 1- Primer es va preparar la fase aquosa. En un baló de 3 boques es van afegir 10.04g d'una solució al 10% d'emulsionant, 9.48g d'aigua destil·lada i 1 gota d'antiespumant. Un cop carregat el baló, es va fer passar per la boca central la pala de mitja lluna i es va acoblar al agitador mecànic subjectant el baló amb una pinça figura 12. Cal deixar la pala ven alineada amb l'agitador i procurar que no toqui al fons del baló per evitar que el sistema quedi tensionat. Un cop està ben fet el muntatge, es posa el baló en un bany de gel figura 13 per a disminuir la reacció entre l'isocianat i l'aigua abans d'afegir l'amina.



Figura 12: Muntatge de la fase aquosa.



Figura 13: Bany de gel

- 2- Per a la fase orgànica es van afegir 10.33g d'oli base GR-80, 1.22g d'oli AQ-15 que és el que conté l'oli essencial i 0.6g d'isocianat I-83, en un vas de precipitats. Es va deixar agitant en un agitador magnètic fins a que les fases van ser homogènies. L'isocianat és tòxic i per tant es va manipular a la vitrina, amb guants i amb mascareta de protecció de gasos.

Tots els components de la fase orgànica van ser pesats amb un excés aproximat del 3.4% ,ja que és difícil extreure tota la fase orgànica del vas de precipitats.

Taula4: Diferencia entre grams pesat i grams teòrics.

Reactiu	Grams teòrics	Grams pesats	Increment %
AQ-16	1.18	1.22	3.4
GR-80	10	10.33	3.4
GR-79	0.5	0.52	3.4

- 3- Amb una agitació de 700rpm s'afegeix la fase orgànica sobre la fase aquosa el més ràpid possible i es deixa agitant durant 10 minuts. Com que es va preparar fase orgànica en excés, es va pesar per diferencia 11.68g de fase orgànica dels 12.07g preparats. El sobrant es va llençar a una solució neutralitzadora, ja que contenia isocianat.
- 4- Un cop passats els 10 minuts d'emulsió, es van baixar les revolucions a 200 rpm, es va comprovar que hi hagués una bona emulsió i s'analitzà el pH. Es va observar que l'emulsió era d'un color blanquinós. Tot seguit es va comprovar la mida de micel·la al microscopi òptic figura 14 i seguidament es va prendre mostra pel IR per verificar la presència de NCO a 2269 cm^{-1} figura 15. A la taula 5 estan reflectits el pH i la mida de micel·la obtingut.

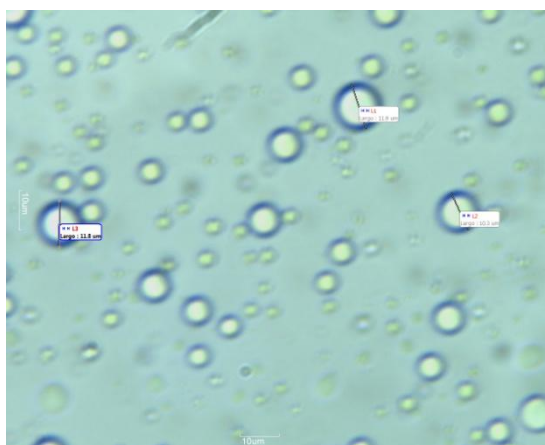


Figura 14: Imatge de l'emulsió enregistrada per el microscopi òptic

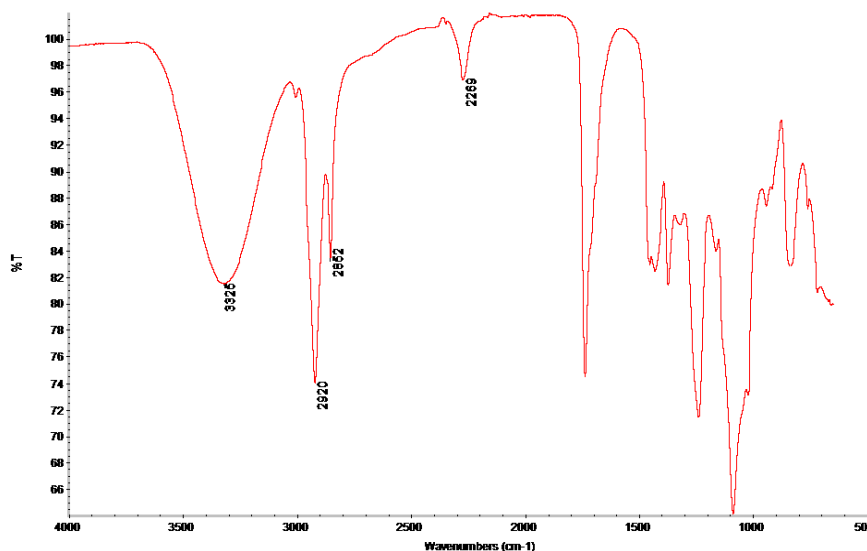


Figura 15: Espectre infraroig de la mostra P-13 abans d'afegir l'amina.

Taula 5: Mida de micel·la i pH analitzats en el P-13.

pH	Mida micel·la (µm)
5.61	10-16

- 5- Com que la mida de la partícula va ser la desitjada no es va deixar més temps agitant.
- 6- Un cop assolida la mida de micel·la desitjada, es van afegir 1.75g d'amina a 200rpm gota a gota. Altre cop es va prendre mostra per IR i es va fer el control de pH. Després d'afegir l'amina el pH va augmentar fins a 10.39. Un cop afegida l'amina, la solució va passar d'un color blanquinós a beix, figura 16 i 17.



Figura 16: Fotografia de l'emulsió abans d'afegir l'amina.



Figura 17: Fotografia de l'emulsió després d'afegir l'amina..

- 7- Un cop afegida tota l'amina es va canviar el bany de gel per un bany d'oli a 50°C escalfat per una placa calefactora amb sonda de temperatura mantenint l'agitació a 200rpm.

- 8- Es van fer diversos controls de pH i NCO acabar reflectits en la taula 6 fins que la reacció va i en la figura 18 es pot veure la disminució de la banda de NCO en l'espectre IR.

Taula 6: Control de pH i NCO en la mostra durant la reacció.

Temps (h) després de l'addició de l'amina	pH	NCO
0	10.39	Sí.
4	7.99	Sí.
20	7.71	No.

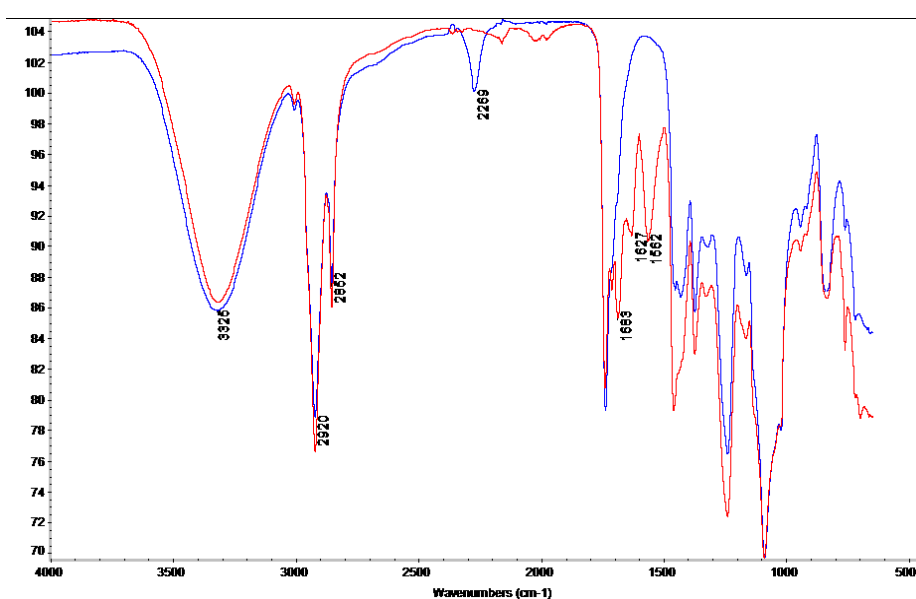


Figura 18: Espectres infraroig on es veu la reducció de NCO al llarg del temps després d'afegir l'amina.

- 9- Un cop finalitzada la reacció es va comprovar la mida de les micel·les per microscòpia òptica figura 19 i la presència i mida de càpsules per microscòpia electrònica (SEM) figura 20.

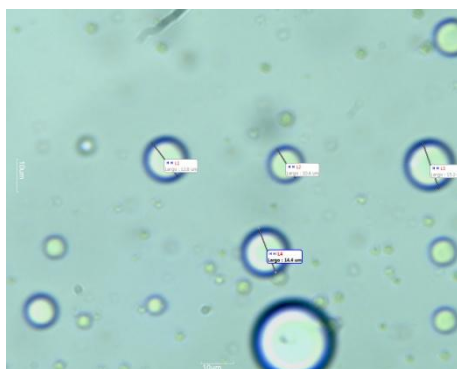


Figura 19: Imatge de les càpsules del P-13 enregistrada pel microscopi òptic.

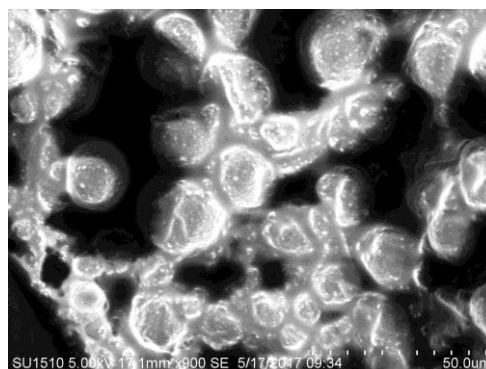


Figura 20: Imatge de les càpsules del P-13 enregistrada pel microscopi electrònic

4.6.2- Canvis realitzats del P-14 fins al P-31

A continuació, estan descrits els canvis més significatius fets en els posteriors procediments, però sense entrar en detall en la descripció del mètode, ja que en tots els casos van ser similars al ja descrit en l'apartat anterior. En la Taula A-1 del annex es troba la taula resum de tots els procediments.

P-14

Respecte la P-13 només es modifica la velocitat d'agitació al afegir l'amina de 200rpm a 500rpm.

P-15

Es torna a utilitzar la velocitat d'agitació de 200rpm al afegir l'amina.

S'augmenta la quantitat d'oli essencial AQ-15 a 2 g, reduint la quantitat d'oli base GR-80 a 9.18g per a mantenir la quantitat d'oli en càpsula.

P-16

Es disminueix AQ-15 1.5g i GR-80 s'augmenta fins a 9.68g, mantenint els 11.18g d'oli encapsulat.

P-17

Es repeteixen les condicions de la P-13 i se li afegeixen 0.59g de fragància OG-23.

P-18

Es repeteixen les condicions de la P-16 canviant l'isocianat I-83 per el I-43.

P-19.

Es manté l' isocianat I-43.

Es redueix la quantitat de GR-80 a 9.10g i s'afegeixen 0.58g de fragància OG-23 mantenint l'oli essencial a 1.5g.

P-20

Es fa una prova d'encapsulació de l'oli base GR-80 sense oli essencial amb I-83 i l'amina AM-B-40.

P-21

S'intenta encapsular GR-80 amb OG-23 mantenint fixa la quantitat d'oli total.

P-22

Es prova d'encapsular 1.15g d'oli essencial i 9.85g canviant l'oli base per GR-77.

P-23

Es segueix utilitzant l'oli base GR-77.

Es redueix l'oli essencial a 0.58g mantenint el GR-77 a 9.85g i s'afegeixen 0.57g de la fragància.

P-24

S'augmenta la quantitat d'oli essencial a 0.8g i es redueix la de fragància a 0.35g mantenint la quantitat d'oli base GR-77.

També s'augmenta la velocitat d'agitació durant l'emulsió a 850rpm.

S'afegeix 1.36g d'estabilitzant.

P-25

Es manté la mateixa proporció de reactius.

Es manté la velocitat d'agitació a 850rpm durant l'emulsió però s'augmenta el temps d'agitació fins a 20 min.

P-26

Es manté la mateixa proporció de reactius.

Es manté la velocitat d'agitació durant l'emulsió a 850rpm i el temps de 20 minuts.

S'augmenta la quantitat d'emulsionant de 10g a 12.5g.

P-27

Es disminueix l'emulsionant de 12.5g a 11g.

P-28

Es manté l'emulsionant a 11g i es disminueix el temps d'agitació de 20 min a 15 min.

P-28rep

Repetim el procediment P-28.

P-29

S'augmenta l'emulsionant a 12 g mantenint els 15 min d'agitació i les 850rpm.

P-30

Es disminueix el l'emulsionant a 10g, l'agitació continua a 850rpm però es disminueix el temps d'agitació a 10min.

5- Resultats i discussió

5.1- Procediment P-13

En el procediment P-13 l' introducció del nou isocianat I-83 va donar bon resultat ja que es van aconseguir càpsules bastant ben definides d'entre 10-20 μm però bastant aglomerades. Per tant es va decidir seguir treballant amb aquest isocianat.

5.2- Disminuir l'aglomeració P-14

En un article ³es va trobar que disminuint la velocitat d'agitació 5 minuts després d'afegir l'amina i no abans, contribuïa a una menor aglomeració de les càpsules. Això es va provar a la P-14 però no es van veure canvis significatius, figura 21 i per tant es va retornar amb el procediment standard.

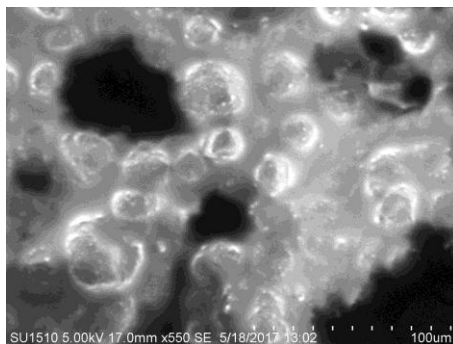


Figura 21: Imatge enregistrada pel SEM del P-14.

5.3- Augmentar la quantitat de AQ-15. Procediments P-15 i P-16

L'oli essencial que es vol encapsular té varies aplicacions, entre elles la de repel·lent de mosquits, per tant, un cop encapsulat l'oli essencial, el següent pas era augmentar la concentració d'aquest dins de la càpsula per a millorar les propietats del producte final. Es va aconseguir passar d'un 3% en massa del total d'oli a un 6% però les emulsions no van ser del tot bones ja que quedaven petites partícules provinents de l'oli essencial mal dissoltes. La P-15 va donar una mida de càpsula de 15-20 μm figura 22 i la P-16 entre 20-25 μm figura 23.

Tot i aconseguir càpsules, l'emulsió no era del tot bona i quedaven partícules provinents de l'oli AQ-15 i per tant es va decidir tornar a treballar utilitzant 1.18g d'oli.

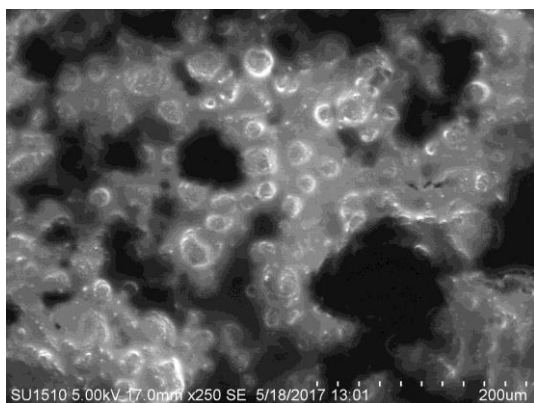


Figura 22: Imatge enregistrada pel SEM del P-15.

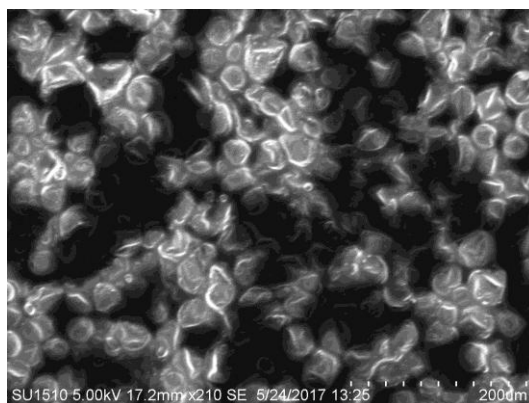


Figura 23: Imatge enregistrada pel SEM del P-16

5.4- Encapsular oli essencial AQ-15 afegint fragància. Procediments P-17 al P-23

5.4.1- Procediment P-17

Una de les queixes més freqüents dels usuaris d'aquest oli, és la seva olor, és per això que es va continuar l'estudi, intentant encapsular l'oli essencial AQ-15 conjuntament amb la fragància OG-23. Es va començar en la P-17 introduint un 1.76% en massa de fragància mantenint la massa total d'oli essencial, oli base i isocianat constant respecte el P-16. Durant l'emulsió es van aconseguir micel·les de 10-15µm, i a la prova de l'òptic final, es va observar una mida de partícula de 10-20 µm figura 24. Es va intentar comprovar l'existència de càpsules al SEM, però es va observar massa fase orgànica i no es veia amb claredat les càpsules figura 25.

Tot i que l'emulsió era força bona, es va detectar l'aparició de partícules durant l'anàlisi de pH, ja que durant aquest l'agitació s'ha d'interrompre.



Figura 24: Imatge enregistrada pel microscopi òptic del P-17

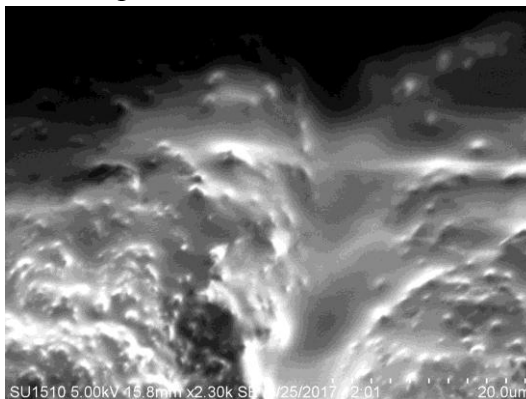


Figura 25: Imatge enregistrada pel SEM del P-17.

5.4.2- Proves amb el I-43, procediments P-18 i P-19

Al afegir la fragància, l'encapsulació no va ser bona. El primer canvi que es va fer en la P-18, va ser canviar l'isocianat I-83 per el I-43. Abans de fer la prova amb la fragància, calia comprovar si aquest isocianat era capaç d'encapsular utilitzant el mateix procediment que havia funcionat per al I-83.

Tot i que al microscopi òptic es va aconseguir observar partícules, aquestes eren molt polidisperses, d'entre 4-30 µm figura 26. Després es va portar una mostra al SEM, però no es van observar càpsules figura 27.

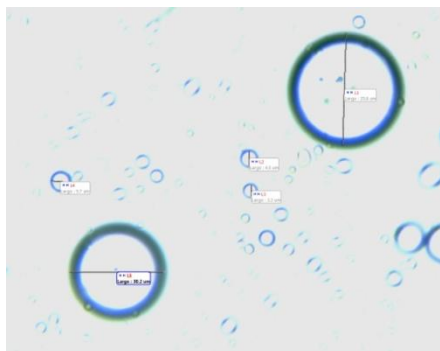


Figura 26: Micel·les del P-18 enregistrades pel microscopi òptic.

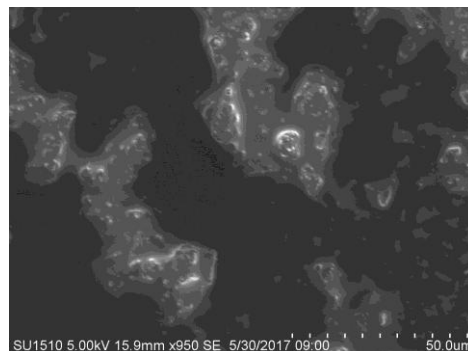


Figura 27: Imatge enregistrada pel SEM del P- 18.

Tot i no aconseguir encapsular amb el I-43, es decideix fer un altre prova en amb el mateix isocianat, però ara afegint la fragància.

La introducció de la fragància no va donar resultats positius, ja que tampoc s'aconsegueix encapsular.

5.4.3- Proves amb l'oli base GR-80

Observem que l'isocianat I-43 no dona bons resultats d'encapsulació i per tant es decideix tornar a utilitzar el I-83.

Per veure la compatibilitat de la fragància amb l'oli base GR-80, que es el s'ha utilitzat en els procediments anteriors, es fan dues proves P-20 i P-21.

Primer es fa l'encapsulació del GR-80 sense oli essencial ni fragància, la qual dona una encapsulació amb una mida de 8 μm figura 28 i a continuació, en la P-21 es prova d'encapsular el GR-80 amb fragància. Es dubtosa l'existència de càpsules i en el cas que ho fossin, serien de mida molt petita, de l'orde de 2 μm , figura 29.

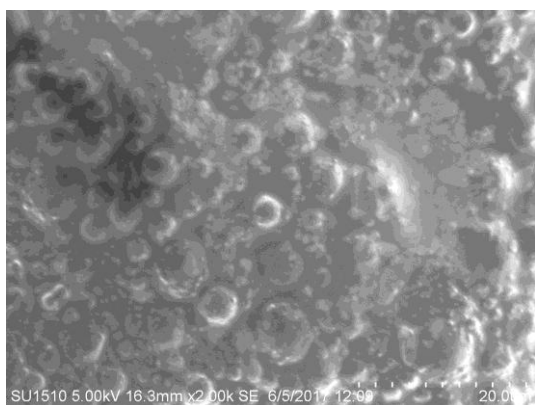


Figura 28: Imatge enregistrada pel SEM del P-21

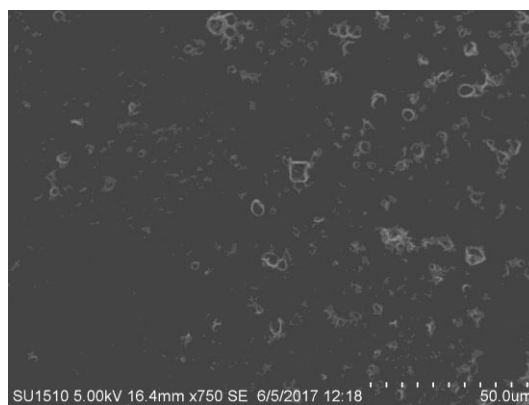


Figura 29: Imatge enregistrada pel Sem del P-22.

5.4.4- Canvi de l'oli base GR-80 per GR-79

Després de realitzar les proves amb l'oli base GR-80, s'observa que quan s'introdueix la fragància l'efectivitat de l'encapsulació disminueix, per tant es decideix canviar l'oli base.

Es procedeix a canviar l'oli base GR-80 per GR-79.

Primer es fa una prova a part per estudiar el comportament de l'oli GR-79 on s'aconsegueix encapsular l'oli GR-79 sense AQ-15 ni fragància. S'aconsegueixen càpsules molt homogènies i ben definides d'una mida entre 4-6 μm figura 30.

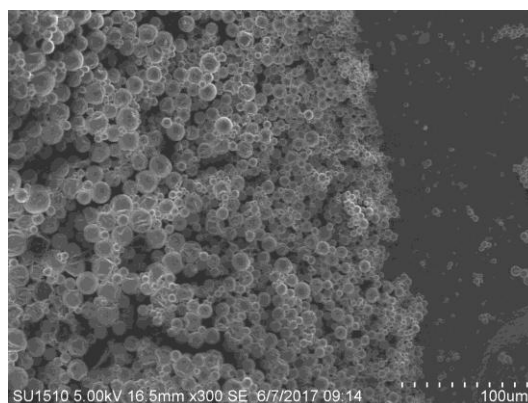


Figura 30: Imatge enregistrada pel SEM on es veuen càpsules de GR-79 sense AQ-15 ni fragància.

El resultat obtingut és molt positiu, per tant en el P-22 es procedeix a encapsular l'oli essencial AQ-15 en aquest oli base i el ja anomenat isocianat I-83 i s'aconsegueixen càpsules de 20 µm ben definides.

Tot i haver reduït la quantitat de AQ-15, l'emulsió no es del tot nítida quan s'analitza el pH ja que segueixen apareixen partícules enganxades a la paret del baló, per tant a partir d'aquest moment es decideix no analitzar el pH fins a les 3 hores de reacció, per afavorir l'estabilitat de l'emulsió i reduir lleugerament el contingut de AQ-15.

Després d'obtenir bons resultats en les proves anteriors, es procedeix en la P-23 a introduir la fragància OG-23.

Per primera vegada s'aconsegueix encapsular de forma clara l'oli essencial, l'oli base i la fragància.

Tot i que al microscopi òptic es van observar micel·les de 10-15 µm figura 31 el SEM va donar una mida de càpsula de 40 µm, figura 32. Com que aquest cop s'han aconseguit càpsules, al finalitzar la reacció s'afegeix un estabilitzant, per evitar l'aglomeració de les càpsules en el temps.

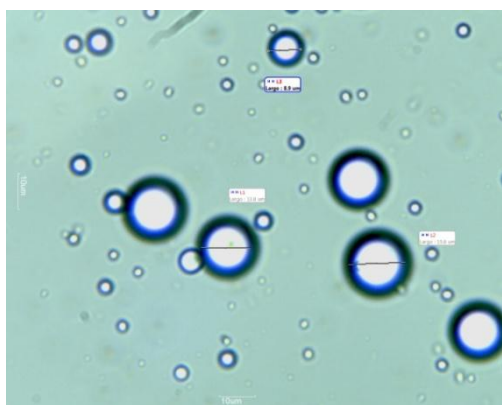


Figura 31: Imatge enregistrada pel microscopi òptic del del P-23.

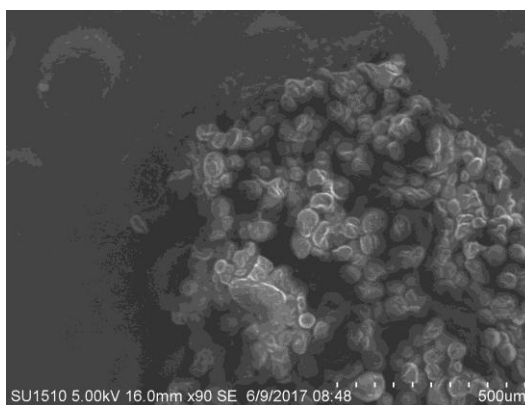


Figura 32: Imatge enregistrada pel SEM del P-23.

5.5- Disminució de la mida de les càpsules

Per a ús cosmètic, es demana una mida de partícula entre 10 - 15 μm , per tant es va tenir que canviar el procediment per aconseguir la mida desitjada.

En la P-24 es va augmentar la velocitat d'agitació durant l'emulsió de 700rpm a 850rpm, ja que això permet reduir la mida de micel·la⁵. Al microscopi òptic durant l'emulsió, s'aconsegueix reduir la mida de la micel·la ja que s'observen micel·les per sota de 12 μm , però al producte final s'observen poques micel·les d'una mida entre 8-11 μm figura 33, tot i això al SEM s'observen càpsules de 20-30 μm figura 34.

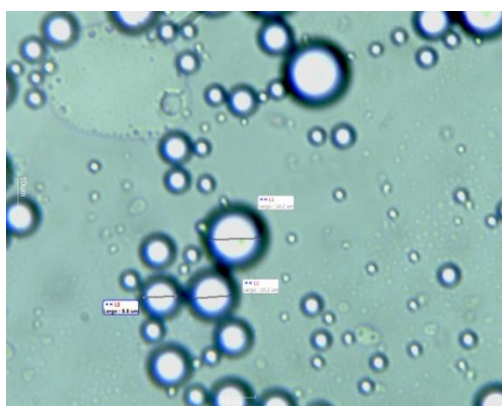


Figura 33: Imatge enregistrada pel microscopi òptic del P-24.

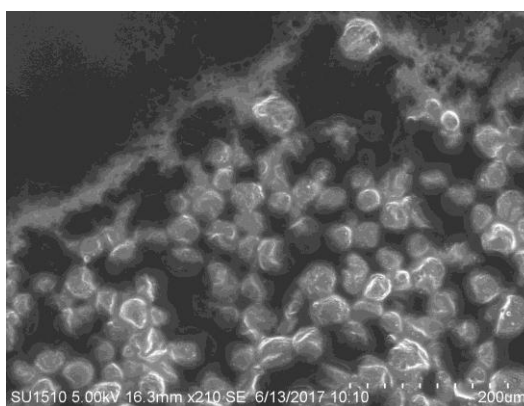


Figura 34: Imatge enregistrada pel SEM del P-24.

En el P-24 no es va aconseguir reduir gaire la mida de les càpsules, per tant en el P-25 es continua intentant reduir la mida, ara mantenint la velocitat d'agitació a 850rpm i augmentant el temps d'agitació de 10 a 20 min.

En aquest cas, al microscopi òptic es varen veure dues mides diferents, de 4 -10 μm figura 35 abans de l'addició de l'amina i de 20-30 μm figura 36 al finalitzar la reacció. Al SEM, la mida de la càpsula mesurada va ser de 40 μm .

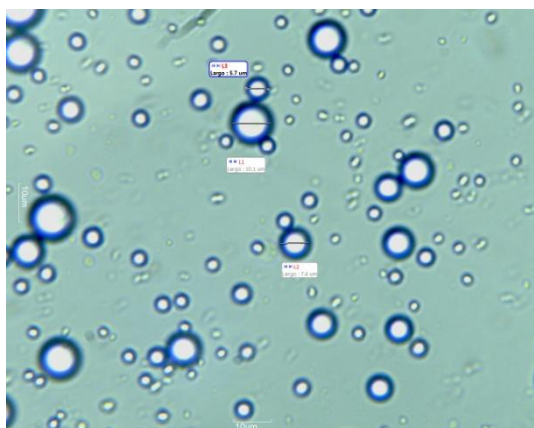


Figura 35: Imatge enregistrada pel microscopi òptic abans d'afegir l'amina durant el P-25.

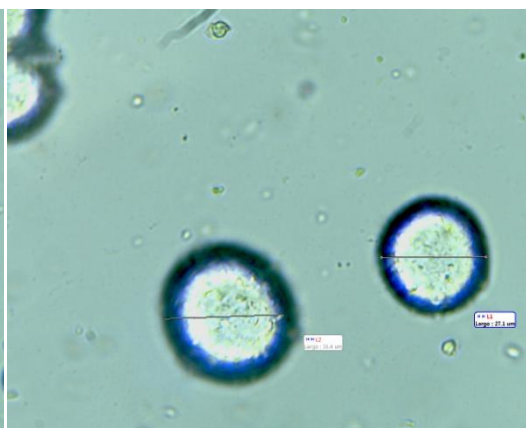


Figura 36: Imatge enregistrada pel microscopi òptic després d'afegir l'amina durant el P-25.

Durant el P-24 i P-25, es va observar que modificant les condicions d'agitació no s'aconseguia modificar la mida de les partícules per tant en el P-26 es va provar

d'augmentar la quantitat d'emulsionant de 10g a 12.5g, ja que la formació de les microcàpsules esta molt lligada al tipus d'emulsionant que es fa servir i a la quantitat d'aquest. No només té a veure amb el diàmetre de les càpsules sinó que també contribueix en l'estabilització de la dispersió de les micel·les o càpsules un cop formades². Per tant a major quantitat d'emulsionant, es disminuirà la mida de les partícules i augmentarà l'estabilització de la dispersió.

També, es va mantenir les 850rpm i els 20 minuts d'agitació. En aquest cas, es va aconseguir reduir la mida de la càpsula considerablement. Tant en el microscopi òptic com al microscopi electrònic (SEM), es van observar càpsules d'entre 3-4µm ben definides figures 37 i 38.

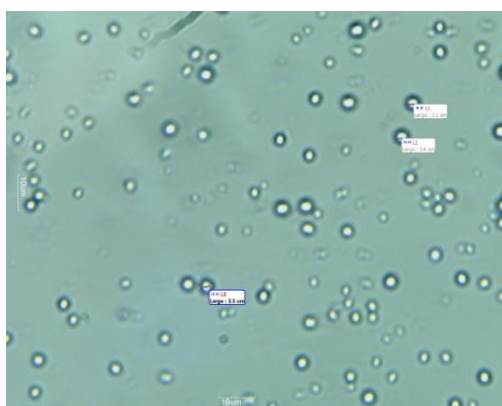


Figura 37: Imatge enregistrada pel microscopi òptic del P-26.

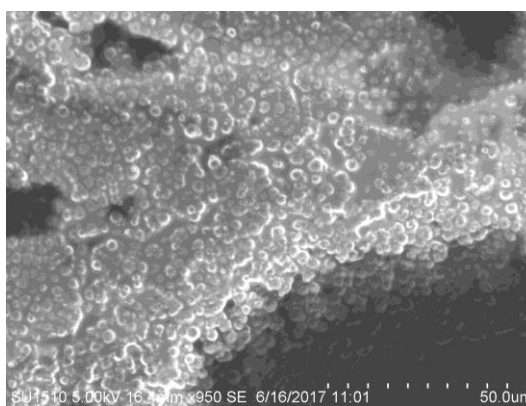


Figura 38: Imatge enregistrada pel SEM del P-26.

5.6- Augment de la mida de les càpsules

Com ja s'havia comentat anteriorment la mida de partícula que es desitja esta entre 10-15µm, per tant encara feia falta ajustar la mida, ja que ara era massa petita.

En el P-27 es va reduir l'emulsionant de 12.5g a 11g mantenint les mateixes condicions del P-26.

En aquest cas es va obtenir una mida de càpsula de 1-3 µm però no gaire ben definides, figura 39.

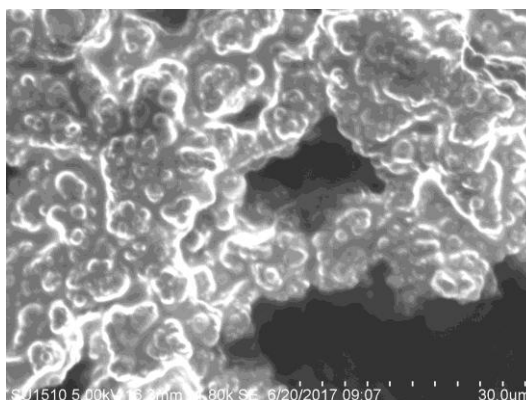


Figura 39: Imatge enregistrada pel SEM del P-27.

Disminuir l'emulsionant no va ser suficient en el P-27 per augmentar la mida de partícula, es per això que en el P-28 es va provar de baixar el temps d'agitació de 20 a 15 min. Per tant en aquest moment s'estava emulsionant amb: 11g d'emulsionant, 850rpm i 15 minuts d'agitació.

En el òptic es va observar una mida de partícula al final de la reacció de 25-30µm, però quan es va observar la imatge del SEM no es van veure capsules.

5.7- Valoració de l'encapsulació negativa

Des del P-23 fins al P-27 s'han obtingut encapsulacions d'oli essencial AQ-15, dissolt en l'oli base GR-79 i fragància. Durant aquets procediments, s'ha treballat a 700rpm i 850rpm en l'emulsió, i s'ha treballat en temps d'emulsió de 10 i 20 minuts, i en concentracions d'emulsionant que variaven entre 10 i 12,5g. A la taula 8 es veuen reflectits els canvis comentats. Es va decidir repetir el P-28, per descartar la possibilitat d'un possible error durant el procediment, però altre cop no es va poder encapsular.

Per descartar la possibilitat de que les càpsules estiguessin tapades per l'emulsionant, es va fer una diàlisi per intentar separar les càpsules de l'emulsionant.

Taula 7: Canvis en els procediments P-23 fins P-30.

Procediment	Oli essencial (g)	Fragància (g)	Emulsionant (g)	Velocitat agitació	Temps d'agitació	càpsules (µm)
P-23	0.58	0.57	10	700	10	40
P-24	0.80	0.35	10	850	10	20-30
P-25	0.80	0.35	10	850	20	40
P-26	0.80	0.35	12.5	850	20	3-4
P-27	0.80	0.35	11	850	20	1-3
P-28	0.80	0.35	11	850	15	No
P-28rep	0.80	0.35	11	850	15	No
P-29	0.80	0.35	12	700	10	No
P-30	0.80	0.35	10	850	10	No

En condicions similars, el procediment va deixar de donar encapsulacions positives, i això va fer valorar la possibilitat de que algun reactiu no estigues en bon estat taula 9.

Taula 9: Possibles reactius en mal estat.

Reactius
Amina AM-B-40.
Isocianat I-83.
Emulsionant S-16.
Oli AQ-15.

AM-B-40: La mateixa amina s'utilitza en diferents encapsulacions similars a la realitzada i no estava donant problemes, per tant es va descartar.

Isocianat I-83: Els isocianats, poden reaccionar amb l'aigua de l'ambient i per tant podria haver perdut reactivitat i en aquell moment només s'utilitzava per l'encapsulació de AQ-15. Es va fer una tritació per determinació el % de NCO i comparar-lo amb el teòric. Aquesta prova també va descartar el mal estat del I-83.

S-16: L'emulsionant s'havia preparat feia pocs dies, i també s'utilitza en encapsulacions similars funcionant correctament, per tant també es va descartar com a possible causa.

Oli AQ-15: Era un candidat ferm per a ser el causant del problema, ja que quedava molt poca mostra i era molt probable que presents partícules que estiguessin trencant les càpsules, o que dificultessin l'encapsulació. Aquest oli és molt dens i opac, i no era possible veure l'existència d'aquestes partícules.

Per assegurar que no fos error del procediment, es van fer dues proves extra, la P-29 i la P-30. En el P-29 es restablir la velocitat i el temps d'agitació de 700rpm i 10 minuts i el la P-30 es van repetir les condicions de la P-24, però cap de les dues va donar encapsulació.

El més probable era que l'oli AQ-15 presents partícules en suspensió i això dificultes l'encapsulació d'aquest, per tant es va decidir esperar a obtenir una nova mostra.

6-Conclusions

Polyurea microcapsules containing essential oil were prepared by interfacial polymerization using I-83 isocyanate and AM-B-40 amine. The microencapsulated essential oil has antibacterial and insecticide applications. The essential oil was encapsulated mixed with two different vegetable oils. One of these oils has presented problems when a fragrance was added to the mixture, therefore the essential oil with fragrance was only encapsulated with one of these oils. Furthermore, when the fragrance was added, the microcapsules size was increased. The microcapsules size was reduced from 40 μ m to 3 μ m increasing the emulsifier content.

7-Bibliografia

- [1] Stashenko, E. E, Aceites Esenciales, 1ª edició, Santander, 2009,13-16.
- [2] Mittal, V., Encapsulation Nanotechnologies, Scrivener Publishing Wiley: Abu Dhabi, 2013,137-167.
- [3] Siddhan, P.; Jassal, M.; Agrawal, A. Core Content And Stability Of n-Octadecane Containing Polyurea Microencapsules Produced By Interfacial Polymerization. Journal of Applied Polymer Science 2007, 106, 786-792.
- [4] Cho, J.; Kwon, A.; Cho, C. Microencapsulation Of Octadecane As A Phase-Change Material By Interfacial Polymerization In An Emulsion System. Colloid and Polymer Science 2002, 280, 260-266.
- [5] Peihong Ni; Mingzu Zhang; Nianxi Yan. Effect Of Operating Variables And Monomers On The Formation Of Polyurea Microcapsules. Journal of Membrane Science 1995, 103, 51-55.
- [6] Stuart, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals And Applications. Analytical Techniques in the Sciences 2004.
- [7] Montalvo C. Microscopía 2009, 1–18.
- [8] Principios basicos del microscopio electronico de barrido;<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3893587> (accessed Jul 13, 2017).
- [9] Potencial Z <https://prezi.com/eg1h9qunwmpt/potencial-z/> (accessed Jul 13, 2017).
- [10] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/201a300/nspn0278.pdf> (accessed Jul 13, 2017).

8-Annex

8.1-Annex 1

En les figures que es mostren a continuació es poden veure les aplicacions al vidre de les diferents mostres les quals se'ls hi han fet proves olfactives.

Les mostres que tenien fragància encapsulada, mantenen l'olor durant més temps que les mostres preses durant l'emulsió, per tant prèvies a l'encapsulació.

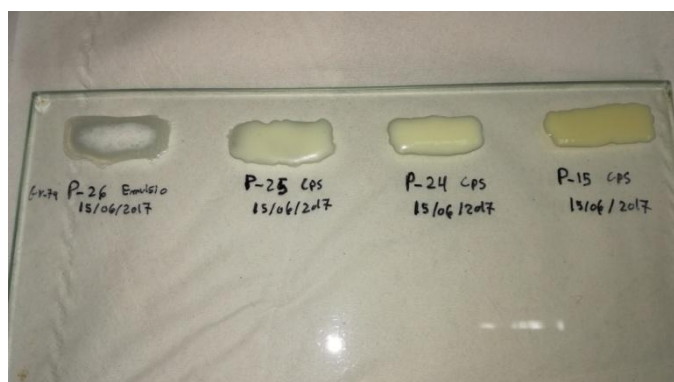


Figura A-1: Aplicacions vidre 15/06/2017.

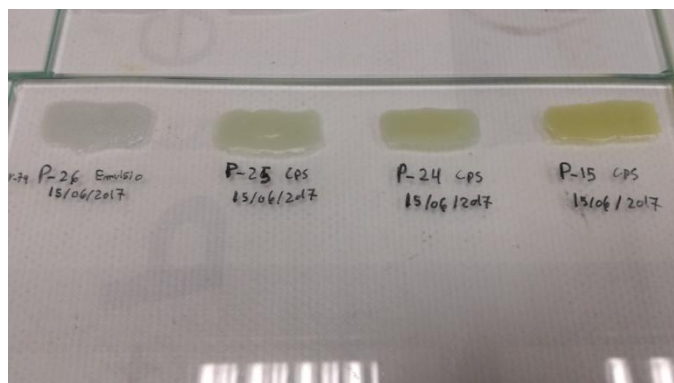


Figura A-2: Aplicacions vidre 16/06/2017.



Figura A-3: Aplicacions vidre 21/06/2017

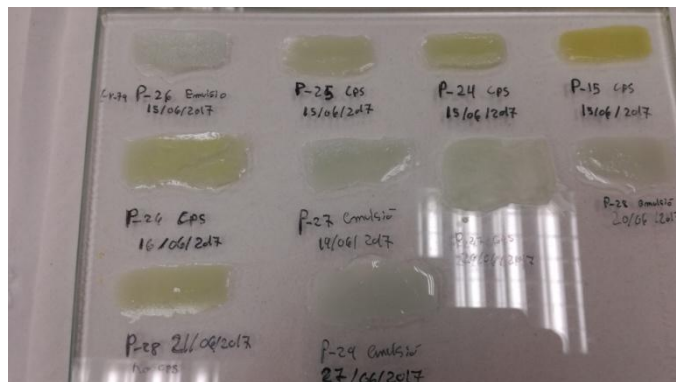


Figura A-4: Aplicacions vidre 22/06/2017.



Figura A-5: Aplicacions vidre 05/07/2017.

8.2-Annex 2

Fitxa de seguretat del diisocianat d' hexametilè.

No és l'isocianat utilitzat durant el treball ja que aquest és confidencial, però les mesures de seguretat són similars.

Fichas Internacionales de Seguridad Química

DIISOCIANATO DE HEXAMETILENO

ICSC: 0278

			
DIISOCIANATO DE HEXAMETILENO 1,6-Diisocianatoheptano 1,6-Diisocianato de hexametileno $C_8H_{12}N_2O_2/OCN-(CH_2)_6-NCO$ Masa molecular: 168.2			
Nº CAS 822-06-0 Nº RTECS MO1740000 Nº ICSC 0278 Nº NU 2281 Nº CE 615-011-00-1			
			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Combustible. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	Evitar las llamas.	Polvo, dióxido de carbono.
EXPLOSION			
EXPOSICION		¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
• INHALACION	Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria, jadeo, dolor de garganta.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	¡PUEDE ABSORBERSE! Enrojecimiento, quemaduras cutáneas, ampollas.	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Enrojecimiento, dolor, inflamación de los párpados.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• INGESTION		No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca y proporcionar asistencia médica.
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes precintables, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de alimentos y pienso y materiales incompatibles (véanse Peligros químicos). Mantener en lugar fresco, seco y oscuro. Ventilación a ras del suelo.	Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible cerrado. No transportar con alimentos y piensos. símbolo T R: 23-36/37/38-42/43 S: (1/2)-26-28-38-45 Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: II CE:	
			
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE			
ICSC: 0278		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 2007	

Figura A-6: Fitxa de seguretat diisocianat d' hexametilè.

Fichas Internacionales de Seguridad Química

DIISOCIANATO DE HEXAMETILENO

ICSC: 0278

D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FÍSICO; ASPECTO Líquido incoloro, de olor acre.	VÍAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor, aerosol y a través de la piel.
	PELIGROS FÍSICOS	RIESGO DE INHALACION Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante lentamente una concentración nociva en el aire sin embargo, por pulverización o dispersión mucho más rápidamente.
	PELIGROS QUÍMICOS La sustancia polimerizará a temperaturas por encima de 93°C. Por combustión, formación de humos tóxicos y corrosivos, incluyendo óxidos de nitrógeno y ácido cianhídrico. La sustancia se descompone en contacto con agua para formar aminas y poliureas. Reacciona violentamente con ácidos, alcoholes, aminas, bases y oxidantes, originando peligro de incendio y explosión. Ataca al cobre.	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La exposición por encima del OEL puede producir sensibilización respiratoria.
	LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 0.005 ppm (ACGIH 2004) MAK: 0.005 ppm; 0.035 mg/m ³ , Categoría de limitación de pico: I(1), Sah (sensibilización respiratoria y cutánea), Riesgo para el embarazo: grupo D (DFG 2006).	PELIGROS FÍSICOS El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel. La exposición prolongada o repetida puede originar asma (véanse Notas).
	PROPIEDADES FÍSICAS	Punto de ebullición: 255°C Punto de fusión: -67°C Densidad relativa (agua = 1): 1.05 Solubilidad en agua: Reacciona Presión de vapor, Pa a 25°C: 7 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 5.8
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Los síntomas de asma no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Toda persona que haya mostrado síntomas de asma, NO debe entrar nunca en contacto con esta sustancia. Los trabajadores expuestos a este compuesto pueden ser sensibles a otros isocianatos (asma). La alerta por olor es insuficiente. Nombres comerciales: Desmodur H, Desmodur N. NO llevar a casa la ropa de trabajo. Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-61GT1-II		
INFORMACION ADICIONAL		
FISQ: 4-093 DIISOCIANATO DE HEXAMETILENO		Los valores LEP pueden consultarse en línea en la siguiente dirección: http://www.insht.es/
ICSC: 0278		DIISOCIANATO DE HEXAMETILENO
© CCE, IPCS, 2007		
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales.	

© INSHT

Figura A-7: Fitxa de seguretat diisocianat d' hexametilè.

8.3-Annex 3

Taula A-1: Canvis realitzats durant el treball.

Procediment	Oli AQ-15 %massa total	Fragància % massa	Emulsionant % massa	Emulsió	Òptic final µm	SEM final µm
P-13	3.61	0	3.06	bona	15	10-15
P-14	3.61	0	3.06	bona	15	10-20
P-15	6.11	0	3.06	Presenta partícules	12	no
P-16	4.58	0	3.06	Presenta partícules	20	20-25
P-17	3.53	1.76	2.99	Presenta partícules	40	no
P-18	4.58	0	3.05	Presenta partícules	4-30	no
P-19	4.58	1.76	3.05	Presenta partícules	15	no
P-20	0	0	3.06	bona	15-20	8
P-21	0	1.08	3.08	bona	8-20	no
P-22	3.53	0	3.07	Presenta partícules	12-20	20
P-23	1.77	1.76	3.07	bona	15-20	40
P-24	2.46	1.08	3.07	bona	8-11	20-30
P-25	2.46	1.08	3.07	bona	20-30	40
P-26	2.44	1.07	3.81	bona	3-4	3-4
P-27	2.45	1.07	3.37	bona	4-6	3
P-28	2.45	1.07	3.37	bona	No	No
P-28rep	2.45	1.07	3.37	bona	No	No
P-29	2.44	1.07	3.66	bona	No	No
P-30	2.46	1.08	3.07	bona	No	No