
DESENVOLUPAMENT I AVALUACIÓ D'ENCAPSULACIONS DE FRAGÀNCIES PER APLICACIONS TÈXTILS

TREBALL FI DE GRAU

Joan Bataller Galofré

Supervisat per: Oriol Torres Castillo

Tutora acadèmica: Anna Maria Masdeu Bultó

Data: 15/06/2025



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI



Índex

1.	Resum	1
2.	Objectius	2
3.	Introducció	3
3.1.	Àmbit de treball	3
3.2.	Fragàncies en productes per a la llar	3
3.3.	Síntesi de càpsules: mètodes, tipus de reacció i mecanisme	3
3.4.	Anàlisi bibliogràfica i propostes metodològiques	4
3.4.1.	Teixits de cotó	5
3.4.2.	Propietats i disseny de les càpsules	5
3.4.3.	Determinació de les càpsules	7
4.	Part experimental	8
4.1.	Encapsulacions	8
4.1.1.	Síntesi de microcàpsules	8
4.1.2.	Síntesi de nanocàpsules	11
4.2.	Tècniques de caracterització	13
4.2.1.	Anàlisi de sòlids	13
4.2.2.	Espectroscòpia infraroja	13
4.2.3.	Microscopi electrònic de rastreig	14
4.2.4.	Microscopi òptic	14
4.2.5.	Mesura de pH	14
4.2.6.	Mesura de la mida mitjançant dispersió dinàmica de la llum	14
4.2.7.	Mesura del potencial Z	15
4.3.	Preparació del suavitzant	15
4.4.	Aplicació sobre teixits de cotó	16
4.4.1.	Rentadora	16
4.4.2.	Tambor mecànic experimental	16
4.5.	Avaluació de l'afinitat	17
4.5.1.	Proves olfactivas	17
4.5.2.	Espectroscòpia infraroja	18
4.5.3.	Microscopi electrònic de rastreig	18
5.	Resultats i discussió	20
5.1.	Caracterització de microcàpsules	20

5.1.1.	Prova 1	20
5.1.2.	Prova 2	20
5.1.3.	Prova 3	21
5.1.4.	Prova 4	22
5.1.5.	Prova 5	22
5.1.6.	Prova 6	23
5.1.7.	Prova 7	24
5.1.8.	Prova 8	25
5.1.9.	Prova 9	26
5.1.10.	Prova 10	27
5.1.11.	Prova 11	28
5.1.12.	Prova 1	30
5.2.	Caracterització de nanocàpsules	31
5.2.1.	Prova 13.	31
5.2.2.	Prova 14	31
5.2.3.	Prova 15	32
5.2.4.	Prova 16	32
5.3.	Avaluació de l'afinitat	33
5.3.1.	Proves olfactives.....	33
5.3.2.	Microscopi electrònic de rastreig.....	37
5.3.3.	Espectroscòpia infraroja	37
6.	Conclusions	43
7.	Referències bibliogràfiques	45

1. Resum

Català

En el sector dels suavitzants tèxtils, l'encapsulació de fragàncies juga un paper clau per a conservar l'aroma i modular-ne l'alliberament sobre el teixit, millorant així la qualitat dels productes. Ecopol Tech té una gamma de productes per a suavitzants i detergents. Un dels grans objectius d'Ecopol Tech és aconseguir que les càpsules de fragància s'adhereixin al màxim als teixits. Per això, en aquest treball s'han dut a terme diverses síntesis amb l'objectiu de millorar l'afinitat de les càpsules per al teixit de cotó. Posteriorment, s'ha treballat en el desenvolupament d'un mètode per avaluar aquesta afinitat i identificar quina formulació ofereix els millors resultats aplicant les diferents formulacions sobre teixits de cotó. Paral·lelament, s'ha abordat la encapsulació d'una nova fragància, aportant una nova perspectiva al projecte.

Anglès

In the field of fabric softeners, the encapsulation of fragrances plays a key role in preserving the aroma and modulating its release onto the fabric, which enhances product quality. Ecopol Tech has a range of products for softeners and detergents. One of Ecopol Tech's main objectives is to ensure that the fragrance capsules adhere as much as possible to fabrics. For this reason, several syntheses have been carried out in this work with the aim of improving the affinity of the capsules for cotton fabric. Subsequently, work has been done on developing a method to evaluate this affinity and to identify which formulation offers the best results by applying the different formulations to cotton fabrics. At the same time, the encapsulation of a new fragrance has been addressed, providing a new perspective to the project.

2. Objectius

Els principals objectius d'aquest treball es divideixen en tres grans blocs:

1. Encapsular una nova fragància per a Ecopol Tech, la fragància 1, que fins ara no ha estat objecte d'estudi ni ha estat utilitzada prèviament per l'empresa, utilitzant la tecnologia d'encapsulació actual i optimitzant el procés per obtenir càpsules de qualitat amb alta eficiència d'encapsulació i característiques morfològiques adequades per a l'ús en tèxtils. A més, es farà un escalat a una escala 5,75 vegades més gran per comprovar la viabilitat tècnica i la reproductibilitat del procés.
2. Millorar l'afinitat de les microcàpsules per al teixit de cotó, aplicant-ho a una de les fragàncies encapsulades ja presents al catàleg d'Ecopol Tech, la fragància Bio Sunsweet (nom intern d'Ecopol Tech), per tal d'augmentar la fixació i durabilitat de la fragància sobre el teixit.
3. Desenvolupar un mètode intern per quantificar el percentatge de fragància present al cotó, que permeti avaluar l'eficàcia de les millores introduïdes i comparar-les amb les formulacions actuals d'Ecopol Tech.

3. Introducció

3.1. Àmbit de treball

Aquest treball s'ha desenvolupat a Ecopol Tech S.L., una empresa catalana situada a l'Arboç, al Baix Penedès, creada l'any 2005 pel Dr. Josep Rocas. L'objectiu principal de la companyia és fer que la química dels polímers sigui més sostenible, eficient i innovadora. L'empresa es dedica al desenvolupament i la distribució de tecnologia d'avantguarda per a diferents sectors industrials. Entre els seus productes es troben lubricants, additius, recobriments, adhesius, escumes de poliuretà i poliurea. A més, s'utilitza la tecnologia basada en la química dels poliuretans i poliurees per encapsular principis actius destinats als àmbits cosmètic, farmacèutic i *home care*. Ecopol Tech organitza el seu treball en tres divisions: una de cosmètica, una industrial i una farmacèutica.

En el marc d'aquest projecte, el treball s'ha centrat en l'àmbit d'encapsulació de fragàncies.

3.2. Fragàncies en productes per a la llar

L'ús de fragàncies en productes com detergents, suavitzants i altres productes, té la funció de proporcionar sensació de netedat, frescor i confort als consumidors, ja que l'olor que queda impregnada al teixit, es percep com un senyal d'eficàcia de neteja.

Les fragàncies utilitzades en aquests productes estan compostes majoritàriament per molècules volàtils, les quals poden ser sensibles a la temperatura o a la degradació, factors que poden disminuir la seva estabilitat i permanència als teixits.¹

Per aquest motiu, en els darrers anys, s'han desenvolupat diverses estratègies per millorar la durabilitat de les fragàncies en els teixits. Una de les principals tècniques, és l'encapsulació de les fragàncies, per a protegir-les dins d'una capa esfèrica, que pot ser polimèrica, lipídica² o de sílice³, permetent la seva conservació. Aquest treball es centra en les primeres. Gràcies al fet que la fragància està encapsulada, s'aconsegueix un alliberament controlat, i per tant el seu efecte perdura durant un període de temps major.⁴

Un dels majors reptes d'aquest camp és aconseguir que aquestes càpsules presents en el detergent, quedin retingudes al teixit durant el rentat i no es perdin durant el procés d'esbandit.⁴

3.3. Síntesi de càpsules: mètodes, tipus de reacció i mecanisme

La paret de la càpsula està formada a partir de la reacció de polimerització interfacial⁵ per passos⁶ entre un poliisocianat amb una poliamina. Aquesta reacció té lloc en la interfase que esorgeix de la formació de les micelles quan es dispersa la fase orgànica (present el poliisocianat) en una fase aquosa (present la poliamina). En la fase orgànica també hi és present el principi actiu, i com que és més hidrofòbic que l'isocianat, a l'hora de tancar la càpsula amb l'amina (formació de la paret polimèrica), queda a la part més interna i, per tant, queda retingut dins la càpsula. Depenent de si la mida de la partícula que es vol és micromètrica o nanomètrica s'ha seguit un procediment sintètic o un altre. Per a les càpsules de mida micromètrica, s'ha fet l'emulsió amb una forta agitació i l'addició d'un

agent emulsionant.⁷ En canvi, per a fer les càpsules de mida nanomètrica, es duu a terme mitjançant la Tecnologia Ecostratar, i s'ha fet servir el mètode de la inversió de fase⁸, ja que les emulsions resultants són més estables i de mida més petita. A més, en el cas de les càpsules de mida nanomètrica, en comptes del poliisocianat mencionat anteriorment, s'utilitza un polímer que s'obté mitjançant una polimerització per condensació entre una diamina i un diisocianat, donant lloc a una poliurea.⁹ Als extrems del polímer, hi ha grups amina que s'han d'activar prèviament fent-los reaccionar amb un diisocianat per tal que actuïn emulant el diisocianat utilitzat en les microcàpsules.

La reacció que té lloc entre l'isocianat i l'amina és una adició nucleòfila i segueix el següent mecanisme representat en la **Figura 1**:

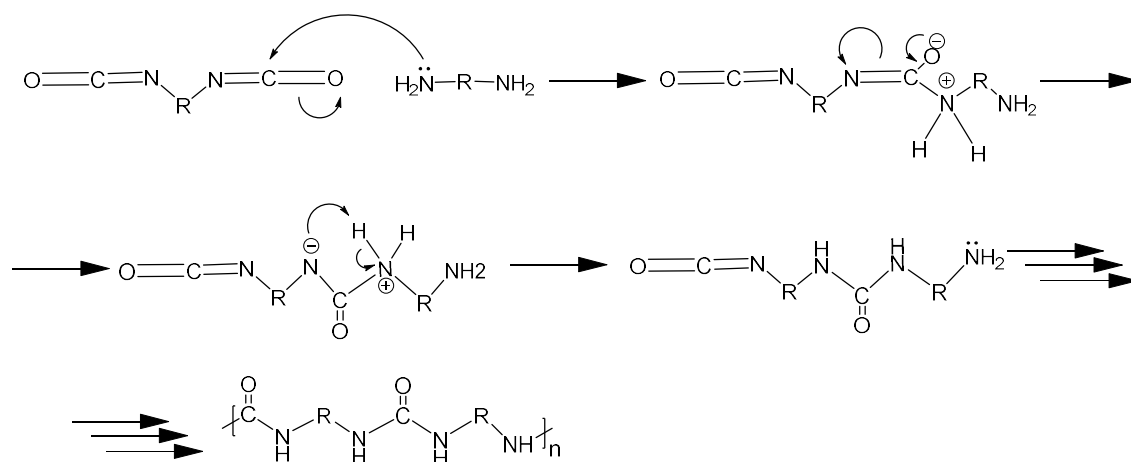


Figura 1 Mecanisme de la reacció entre diisocianat i diamina¹⁰ formant poliurea.⁹

En primer lloc, el parell d'electrons lliures del nitrogen de l'amina ataca el carboni electròfil del grup isocianat. Posteriorment, es produeix una transferència de protó des del nitrogen del grup amina fins al nitrogen del grup isocianat.⁹

La reacció es produeix de manera successiva i repetitiva perquè implica diamines i diisocianats, que són monòmers difuncionals amb dos grups reactius cadascun. Aquestes molècules poden reaccionar en ambdós extrems, la qual cosa permet que, després de la formació d'una unitat inicial per l'adició entre un grup isocianat i un grup amina, aquesta unitat pugui seguir reaccionant amb altres monòmers de manera contínua. Com a resultat, es genera una cadena polimèrica que creix pas a pas mitjançant múltiples reaccions d'adició nucleòfila, donant lloc a la formació d'una poliurea.⁹

3.4. Anàlisi bibliogràfica i propostes metodològiques

Aquest apartat presenta una anàlisi crítica de la bibliografia revisada i, a partir d'aquesta, es desenvolupen diverses propostes metodològiques. L'objectiu és destacar les principals aportacions teòriques i justificar les línies d'actuació proposades en el marc del treball.

3.4.1. Teixits de cotó

El cotó està format principalment per cel·lulosa, un polímer lineal constituït per unitats monomèriques de glucosa. Aquests monòmers corresponen a residus de β -D-glucopiranosil units entre si mitjançant enllaços β -1,4-glucosídics.¹¹

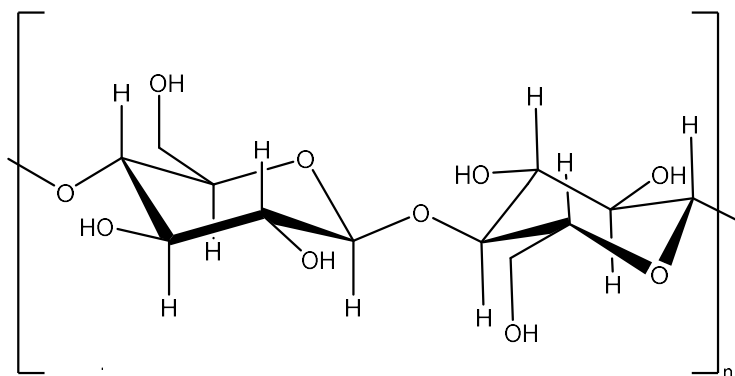


Figura 2 Estructura de la cel·lulosa.¹²

El cotó presenta un potencial zeta de $-19,5 \pm 3,3$ mV¹³, que és la mesura de la càrrega superficial efectiva de les partícules en suspensió.¹⁴ Aquest valor negatiu es deu a la presència de grups hidroxil a la seva cadena polimèrica, que interactuen amb el medi aquós i generen una superfície electronegativa.¹¹

3.4.2. Propietats i disseny de les càpsules

Segons l'article *Manga et al.*¹⁵, les nanocàpsules presenten una alta afinitat pel cotó. Aquest comportament s'atribueix a la seva elevada relació superfície-volum i a les altes energies superficials, que els permeten interactuar de manera més eficaç amb les superfícies tèxtils. Així mateix, aquestes nanocàpsules són capaces de penetrar als intersticis de les fibres i omplir els espais porosos del teixit, facilitant una millor retenció sobre el material. En el cas de les microcàpsules, aquestes presenten una afinitat menor que les nanocàpsules.¹⁵

L'article destaca que les partícules amb formes irregulars tenen una major afinitat pel cotó en comparació amb les càpsules esfèriques. Aquesta diferència es deu al fet que les partícules irregulars és més probable que quedin atrapades a les fibres del cotó a causa de la variabilitat en la seva superfície de contacte, mentre que les partícules esfèriques tendeixen a lliscar més fàcilment, fet que redueix la seva retenció.¹⁵

A continuació, es presenta una taula extreta de l'estudi on es mostren els resultats quantitatius sobre la deposició i la retenció de partícules de diferents formes en diversos tipus de teixits de cotó.

Taula 1 Valors de retenció de els diferents tipus de partícules en diferents teixits de cotó.¹⁵

Tipus de partícula	Tipus de cotó	% de partícules dipositades durant el rentat	% de partícules perdudes durant l'esbandit	% de retenció final
Partícules esfèriques	Tight Cotton	10,8	11,1	9,6
	Loose Cotton	9,8	15,7	8,3
Partícules irregulars	Tight Cotton	18,3	6,6	17,1
	Loose Cotton	26,5	17,1	21,9

Tal com mostra la taula, la retenció final és superior quan les partícules tenen una forma irregular, en comparació amb les partícules esfèriques.

A partir de la informació extreta de la bibliografia consultada, s'han definit els següents enfocaments per a millorar l'afinitat de les càpsules amb el teixit de cotó:

1. Fer càpsules de mida nanomètrica, ja que les nanopartícules presenten millor afinitat per als teixits de cotó que les microcàpsules.¹⁵
2. Tenint en compte que el cotó presenta un potencial Z negatiu¹³, es proposa sintetitzar càpsules amb una càrrega catiònica, i que mitjançant interaccions electroestàtiques, incrementin la seva afinitat pel cotó.
Ja que el polímer que s'utilitza per formar la paret de les càpsules mitjançant la Tecnologia Ecostratar conté grups amina, els quals es troben protonats depenent del pH del medi, es planteja fer una nanoencapsulació amb càrrega catiònica superficial.
3. Per a aconseguir que les càpsules presentin una morfologia més irregular, s'ha considerat introduir a la paret de la càpsula cadenes alifàtiques de gran longitud, les quals contribueixin a trencar la forma esfèrica habitual. S'han explorat dues metodologies diferents:
 - 3.1 Fer part del tancament de la càpsula amb una diamina amb cadenes grasses d'alt pes molecular.
 - 3.2 Fer que la paret de la càpsula presenti grups aniònic que puguin interaccionar amb els amonis quaternaris catiònics del suavitzant, que presenta llargues cadenes alifàtiques.¹⁶
Per tal d'aconseguir càpsules amb una paret de naturalesa aniònica, s'afegeix un aminoàcid, el grup àcid del qual presenta un pKa aproximat de 2,2.¹⁷ Així, als valors de pH en què es treballa, aquest grup carboxílic es troba desprotonat, contribuint amb càrrega negativa a la paret de la càpsula i, per tant, conferint-li anionicitat. Aquesta proposta es duu a terme tant en microcàpsules com en nanocàpsules.

3.4.3. **Determinació de les càpsules**

Espectroscòpia Infraroja

Pel que fa a la quantificació de la fragància en el cotó, segons s'ha observat a l'article *Monllor et al.*¹⁸, és possible detectar diferències entre diverses mostres de cotó en funció del percentatge de fragància que contenen. Concretament, s'ha observat que certes bandes de l'espectre del cotó tractat amb microcàpsules s'intensifiquen a mesura que augmenta la concentració de fragància, cosa que obre la porta a una possible quantificació espectroscòpica.¹⁸

Microscopi electrònic de rastreig

A l'article *Bonet Aracil et al.*¹⁹, s'utilitza el microscopi electrònic de rastreig per avaluar la presència de microcàpsules al teixit de cotó.¹⁹

4. Part experimental

4.1. Encapsulacions

En aquest treball s'han dut a terme un total de 16 encapsulacions, 12 de les quals són síntesis de càpsules de mida micromètrica i les altres 4 són càpsules de mida nanomètrica.

4.1.1. Síntesi de microcàpsules

A la Taula 2 es recullen els diferents reactius emprats en les síntesis de microcàpsules, acompanyats dels corresponents pictogrames de perillositat.

Taula 2 Reactius comuns a totes les síntesis de microcàpsules.

Reactiu	Pictograma de perill
Poliisocianat	
Amina alifàtica trifuncional	
Agent emulsionant	No classificat com a perillós
Aigua	No classificat com a perillós
Fragància 1	
Agent antiespumant	No classificat com a perillós
Amina alifàtica difuncional	
Amina cíclica difuncional	
Aminoàcid	No classificat com a perillós

La reacció es duu a terme en un matràs de fons rodó de tres boques de 100 mL. Es pesa a l'interior del matràs els reactius de la fase aquosa, és a dir, l'aigua i l'agent emulsionant, a través de la boca central. Aquesta boca es tanca amb un adaptador depenent de la mida del baló que presenta un orifici central per on s'insereix una vareta d'agitació. A l'extrem inferior de la vareta s'hi fixa una pala amb forma de mitja lluna, dissenyada per adaptar-se

a la geometria esfèrica del matràs. Aquesta configuració assegura el contacte directe amb els reactius. Mitjançant una agitació a 200 rpm, s'aconsegueix una barreja homogènia del sistema. La part superior de la vareta s'acobla a un motor d'agitació situat a la part superior del muntatge, que permet el moviment rotatori de la pala. El muntatge de la reacció es pot apreciar en la **Figura 3**.



Figura 3 Muntatge emprat per a les síntesis, tant microcàpsules com nanocàpsules.

Per controlar la temperatura i evitar reaccions secundàries, el matràs es col·loca en un bany d'aigua amb gel, que refreda el sistema fins a una temperatura d'entre 10 i 15°C. La temperatura interior del matràs es controla mitjançant una sonda que s'introdueix a través d'una de les boques laterals.

Paral·lelament, es pesen els reactius de la fase orgànica en un vas de precipitats de 50 mL que conté una barreta magnètica a l'interior. El vas es col·loca sobre un agitador magnètic i es manté en agitació fins a l'obtenció d'una solució homogènia.

Per tal de dur a terme l'emulsió, s'incrementa la velocitat d'agitació fins a 700 rpm, i s'afegeix de cop la solució de la fase orgànica.

Al cap de 10 minuts, es comprova l'emulsió amb microscòpia òptica. Si la mida de les micelles es troba entre 10 i 20 µm, es continua la reacció; en cas contrari, es continua emulsionant fins a assolir la mida desitjada.

Posteriorment, s'afegeix l'amina responsable del tancament de la càpsula. En aquelles síntesis que requereixen l'addició de més d'una amina, aquestes s'incorporen de manera seqüencial, amb un interval de 5 minuts entre cada addició. Simultàniament, mitjançant un bany d'oli, s'eleva la temperatura del sistema fins als 50 °C, amb l'objectiu d'accelerar la reacció de polimerització i afavorir la formació de la paret de la càpsula.

Es fa el seguiment de la reacció mitjançant espectroscòpia IR, on s'observa la disminució i desaparició de la banda característica de l'isocianat. Un cop finalitzada, s'afegeix la goma xantana, un estabilitzant, i el producte obtingut es caracteritza mitjançant el microscopi electrònic de rastreig, l'anàlisi de sòlids, la mesura de pH i la mesura del potencial Z.

A la **Taula 3** es troben les diferents síntesis que s'han desenvolupat amb aquesta metodologia, on també s'especifica l'objectiu per a cada prova i s'indiquen els canvis respecte a la síntesi de referència.

Taula 3 Explica els objectius i els canvis respecte la síntesi de referència per a cada prova.

1	Diferències	El tancament de la càpsula es fa amb una amina alifàtica trifuncional.
	Objectius	Encapsular la Fragància 1.
2	Diferències	El tancament de la càpsula es fa amb una amina cíclica difuncional.
	Objectius	Encapsular la Fragància 1.
3	Diferències	El tancament de la càpsula es fa amb una amina alifàtica difuncional.
	Objectius	Encapsular la Fragància 1.
4	Diferències	Es pren com a referència la síntesi 1 i s'escala el procés.
	Objectius	Aquesta síntesi té com a finalitat validar la reproductibilitat i estabilitat del procés en condicions d'escalat.
5	Diferències	Es pren com a referència la síntesi 1 , però la goma xantana s'afegeix només a la meitat del producte obtingut.
	Objectius	Estudiar la influència de la goma xantana en el potencial z del producte final.
6	Diferències	Es pren com a referència la producció de l'encapsulació d'Ecopol Tech en la fragància Bio Sunsweet i s'afegeix una amina grassa.
	Objectius	Aconseguir càpsules més rugoses.
7	Diferències	Es pren com a referència la síntesi 6 , però es baixa el % de l'amina grassa .
	Objectius	Sintetitzar càpsules més rugoses sense que precipiti la mostra.
8	Diferències	Es pren com a referència la síntesi 7 i es baixa encara més el % de l'amina grassa.
	Objectius	Sintetitzar càpsules més rugoses sense que precipiti la mostra.
9	Diferències	Es pren com a referència la síntesi 8 i s'afegeix una amina hidrofílica.
	Objectius	Sintetitzar càpsules més rugoses i evitar la coalescència.
10	Diferències	Es pren com a referència la síntesi 9 , però l'amina hidrofòbica s'afegeix en una concentració més diluïda per tal d'afavorir-ne la incorporació de manera suau i controlada.
	Objectius	Comprovar l'efectivitat de la prova 9 .
11	Diferències	Es pren com a referència la síntesi 10 però incrementant el % en pes de les amines hidrofòbica i hidrofílica.
	Objectius	Aconseguir càpsules encara més rugoses a causa d' una major presència de l'amina hidrofòbica.
12	Diferències	Es pren com a referència la producció de l'encapsulació d'Ecopol Tech en la fragància Bio Sunsweet i s'afegeix un aminoàcid.
	Objectius	Aconseguir que la paret de la càpsula sigui aniònica.

Les síntesis compreses entre la **1** i la **5**, corresponen a l'encapsulació de la Fragància 1. En cada una de les tres primeres síntesis, s'ha fet el tancament de la càpsula amb una amina diferent. Després d'analitzar les diferents síntesis, s'ha escollit la més satisfactòria per fer-ne un escalat a la prova **4**, amb l'objectiu de comprovar si els bons resultats obtinguts es mantenen en un procés a més gran escala. La síntesi **5** s'utilitza per estudiar el potencial zeta.

Per a dur a terme l'escalat, es manté el mateix procediment que en la síntesi presa com a referència, la síntesi **1**, però es realitza en un matràs de 250 mL en lloc d'un de 100 mL. L'escala d'aquesta producció és 5,75 vegades superior a la de la síntesi original.

Per altra banda, les síntesis de la **6** a la **12** exploren diferents estratègies descrites a la bibliografia per millorar l'afinitat de les càpsules de la fragància Bio Sunsweet amb el cotó.

4.1.2. Síntesi de nanocàpsules

A la Taula **4** es recullen els diferents reactius emprats en les síntesis de microcàpsules, acompanyats dels corresponents pictogrames de perillositat.

Taula 4 Reactius comuns a totes les síntesis de nanocàpsules.

Reactiu	Pictograma de perill
Polímer	Producte no comercial
Diisocianat	  
Poliamina	 
THF	  
Aigua	No classificat com a perillós
Fragància	   
Aminoacid	No classificat com a perillós

La síntesi de nanocàpsules es duu a terme en un matràs de fons rodó de tres boques i amb una capacitat de 100 mL. En aquest, s'hi pesa el poliisocianat, i tot seguit s'adapta al mateix muntatge utilitzat per a la síntesi de microcàpsules (**Figura 2**).

Paral·lelament, en un vas de precipitats equipat amb una barreta magnètica, es pesa la fragància juntament amb el polímer que formarà la paret. La mescla es posa en agitació, i un cop assolida l'homogeneïtat, s'introdueix al matràs a través d'una de les boques

laterals, sota agitació suau per facilitar la incorporació controlada de la mescla sobre el diisocianat. Per assegurar-ne la completa transferència i evitar que quedin restes al vas de precipitats, s'arrossega el contingut residual amb una petita quantitat de THF. En aquest pas, s'activa el polímer.

En les síntesis que incorporen l'aminoàcid, aquesta s'afegeix un cop finalitzada la incorporació de la mescla de la fase orgànica, a una agitació de 200 rpm.

El següent pas consisteix en l'addició d'aigua per induir l'emulsió per inversió de fase. Aquesta s'afegeix gota a gota sota una agitació de 350 rpm.

Amb l'emulsió ja formada, s'afegeix la poliamina per al tancament de la paret de la càpsula.

Es fa el seguiment de la reacció mitjançant espectroscòpia IR. Un cop finalitzada, es passa un corrent de nitrogen durant una hora per a evaporar el THF. Posteriorment, el producte obtingut es caracteritza mitjançant l'anàlisi de sòlids, la mesura de pH, la mesura del potencial Z i la mesura de la mida mitjançant el DLS.

En la **Taula 5**, es troben les diferents síntesis que s'han desenvolupat amb aquesta metodologia, on també s'especifica l'objectiu per a cada prova i s'indiquen els canvis respecte a la síntesi de referència.

Taula 5 Explica els objectius i els canvis respecte la síntesi de referència per a cada prova.

13	Diferències	En lloc d'encapsular la fragància, s'ha utilitzat un oli model com a principi actiu encapsulat
	Objectius	Aconseguir càpsules amb càrrega positiva a la seva paret.
14	Diferències	En lloc d'encapsular la fragància, s'ha utilitzat un oli model com a principi actiu encapsulat. A més, en aquesta síntesi s'afegeix un aminoàcid.
	Objectius	Aconseguir càpsules amb càrrega negativa a la seva paret.
15	Diferències	Es pren com a referència la síntesi 14 , però el principi actiu és la fragància Bio Sunsweet.
	Objectius	Encapsular la fragància i que la paret presenti anionicitat.
16	Diferències	Es pren com a referència la síntesi 13 , però el principi actiu és la fragància Bio Sunsweet.
	Objectius	Encapsular la fragància i que la paret presenti cationicitat.

Les síntesis **13** i **14** tenen com a objectiu obtenir càpsules amb parets respectivament catióniques i anióniques. Donat que l'encapsulació de fragàncies no és habitual amb aquesta metodologia, es duen a terme les proves utilitzant un oli model conegut per encapsular-se correctament mitjançant aquest procediment.

Un cop verificada la viabilitat de la tècnica, les síntesis **15** i **16** es duen a terme ja amb la fragància Bio Sunsweet.

4.2. Tècniques de caracterització

4.2.1. Anàlisi de sòlids

Per a comprovar que l'encapsulació ha estat efectiva, s'analitza el % dels sòlids de la mostra final. Es fan servir unes petites safates d'alumini, les quals es pesen per conèixer la seva tara, i posteriorment es pesa 1 g de mostra damunt de la safata. Un cop pesat, es porta a l'estufa a 120° durant una hora. Passat aquest temps, es treu de l'estufa i immediatament després es pesa. D'aquesta forma podem conèixer la quantitat de mostra que no s'ha evaporat, que és la que representa el pes relatiu a les càpsules. El càlcul es fa per mitjà de la següent fórmula:

$$(Pes\ final - pes\ safata) / pes\ mostra \cdot 100 = \% \text{ de sòlids}$$

El percentatge en pes de sòlids és un bon indicador del rendiment d'encapsulació, ja que si el valor obtingut és proper al valor teòric, indica que el procés d'encapsulació ha estat satisfactori, ja que no ha quedat fragància lliure susceptible d'evaporar-se durant el pas per l'estufa. Així mateix, s'observa que les càpsules presenten una bona estabilitat tèrmica, mantenint la seva integritat almenys fins als 120 °C. En cas contrari, una desviació negativa respecte al valor teòric suggeriria una encapsulació deficient, amb presència de fragància lliure que s'hauria volatilitzat durant el tractament tèrmic.

4.2.2. Espectroscòpia infraroja

L'espectroscòpia infraroja mesura l'absorció de radiació infraroja per part d'una mostra. Aquesta radiació fa que les molècules vibrin de manera específica segons els seus enllaços químics. Així, permet identificar grups funcionals i caracteritzar la composició química de la mostra.²⁰

S'ha utilitzat espectroscòpia infraroja per obtenir els espectres de les mostres extretes al llarg de la síntesi, amb l'objectiu de monitoritzar l'evolució de la banda corresponent al grup isocianat (NCO), la qual es troba al voltant dels 2277 cm⁻¹²¹, com s'aprecia a la **Figura 4**.

Aquest pic es deu a la vibració de tensió asimètrica del grup -N=C=O.²¹ La desaparició completa d'aquesta banda indica que l'isocianat ha reaccionat íntegrament, fet que permet concloure que la reacció ha finalitzat. En aquest punt, es procedeix a la descàrrega del producte.

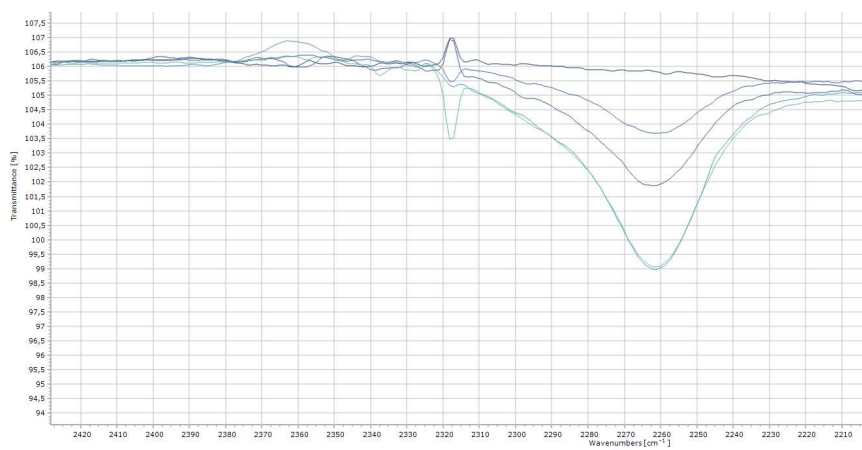


Figura 4 Superposició d'espectres del llarg d'una síntesi on s'observa una disminució de la banda de l'isocianat a aproximadament 2270 cm^{-1} .

4.2.3. Microscopi electrònic de rastreig

El microscopi electrònic de rastreig (SEM), és un microscopi que utilitza un feix d'electrons que impacta sobre la superfície de la mostra. Els electrons interaccionen amb els àtoms de la superfície i generen senyals relatius a aquesta interacció que permeten obtenir imatges amb alta resolució per a l'escala micromètrica.²²

La preparació de la mostra per a l'anàlisi mitjançant SEM consisteix a diluir una gota de la mostra en 4 mL d'aigua, i posteriorment dipositar-ne una gota sobre un suport adhesiu. Un cop la mostra està completament seca, ja es pot analitzar al SEM.

A partir de les imatges obtingudes mitjançant SEM, es poden mesurar i analitzar la morfologia de les càpsules.

4.2.4. Microscopi òptic

El microscopi òptic utilitza llum visible i lents per ampliar la imatge d'una mostra. És adequat per a l'observació de partícules de mida micromètrica. Les imatges obtingudes permeten obtenir informació sobre la morfologia i la mida de les micelles en emulsió.

4.2.5. Mesura de pH

El pH és una mesura de l'acidesa o alcalinitat d'una solució, basada en la concentració de protons (H^+).²³ Es determina amb un pH-metre que mesura el potencial elèctric entre un elèctrode de vidre i un de referència.

4.2.6. Mesura de la mida mitjançant dispersió dinàmica de la llum

El DLS mesura la dispersió de la llum provocada per partícules en suspensió, analitzant les fluctuacions d'intensitat de la llum dispersada a causa del seu moviment Brownià. A partir d'aquestes dades, i mitjançant l'equació de Stokes-Einstein, es calcula el diàmetre hidrodinàmic mitjà de les partícules, que correspon a la mida de la partícula juntament amb la capa de solvent que l'envolta.²⁴

Gràcies al DLS podem conèixer la mida de les càpsules que s'han format, així com detectar si presenten tendència a agregar-se. Obtenim dues distribucions de mida, "number" i "intensity". La distribució "number" reflecteix la proporció de partícules segons el seu recompte. En canvi, la distribució per "intensity" està més influenciada per les partícules de mida més gran. S'utilitzen conjuntament per obtenir una visió més completa del sistema.²⁵

Per a l'anàlisi mitjançant DLS, es prepara una solució amb un 0,05% en pes de sòlids, usant la següent fórmula per calcular la quantitat de mostra que cal diluir en aigua per obtenir una quantitat final de 7 g.

$$7g \times \frac{0,05}{\% \text{ en pes dels sòlids de la mostra}}$$

4.2.7. Mesura del potencial Z

El potencial zeta mesura la càrrega superficial efectiva de les partícules en suspensió.¹⁴

Per a fer les mesures, es prepara una solució amb un 0,1 % en pes de sòlids, utilitzant la següent fórmula per calcular la quantitat de mostra que cal diluir en aigua per obtenir un volum final de 20 g.

$$20g \times \frac{0,1}{\% \text{ en pes dels sòlids de la mostra}}$$

En el cas de les microcàpsules, la mesura es realitza a un pH de 7, i per a les nanocàpsules, s'estudia el potencial Z a diversos valors de pH: 6, 6,5, 7, 7,5 i 8. L'ajust del pH es fa mitjançant solucions d'àcid clorhídric (HCl) i hidròxid de sodi (NaOH) diluïdes en aigua.

4.3. Preparació del suavitzant

Per a la preparació del suavitzant amb fragància encapsulada s'ha utilitzat una base de suavitzant neutre, lliure de fragància. S'han formulat 20 g de producte final, és a dir, suavitzant més solució de fragància encapsulada, amb una concentració del 0,5% en pes de fragància pura.²⁶ Per a això, s'ha realitzat el càlcul corresponent tenint en compte el percentatge de fragància present a la solució de les càpsules.

$$20g \times \frac{0,5}{\% \text{ en pes de fragància pura de la mostra}}$$

Per garantir l'homogeneïtat de la solució, la barreja final s'agita amb un agitador vòrtex.

S'han preparat suavitzants a partir de totes les encapsulacions de la fragància *Bio Sunsweet* que han resultat exitoses, corresponents a les proves **9, 10, 11, 12, 15 i 16**. Addicionalment, s'ha preparat un suavitzant utilitzant l'encapsulació obtinguda en la darrera producció realitzada a Ecopol Tech sobre aquesta fragància per a fins comercials, la qual s'ha emprat com a mostra de referència, ja que és la que s'ha intentat millorar al llarg d'aquest treball. En total, s'han obtingut set suavitzants amb fragància.

4.4. Aplicació sobre teixits de cotó

Per a avaluar l'afinitat de les càpsules al cotó, és necessari aplicar el suavitzant amb la fragància sobre el teixit. Per fer-ho d'una manera més representativa, s'han dut a terme rentats de retalls de tovallola de cotó utilitzant una rentadora, a la qual s'ha afegit el suavitzant amb fragància. Alternativament, s'ha realitzat un muntatge experimental que simula el funcionament d'una rentadora, anomenat Tambor mecànic experimental per a garantir fiabilitat en els resultats.

Per a la preparació de les tovalloletes, es fan servir tres tovalloles de cotó, que es retallen en fragments d'aproximadament 14 × 8 cm i un pes comprès entre 3,5 g i 4,5 g.

S'han dut a terme un total de vuit aplicacions diferents de suavitzant sobre cotó. Sis d'aquestes corresponen a les encapsulacions de fragància desenvolupades durant aquest treball, una s'ha realitzat amb l'encapsulació utilitzada en la darrera producció comercial d'Ecopol Tech (mostra de referència), i una última aplicació s'ha fet amb el suavitzant sense fragància, per tal de disposar d'un blanc experimental. Es preparen 13 fragments de tovallola per a cada aplicació, per tant, s'obtenen un total de 104 fragments.

De les 13 tovalloletes preparades per mostra, 10 es destinen als rentats amb rentadora i 3 al Tambor mecànic experimental. De les 10 rentades a la rentadora, 7 s'utilitzen per a les proves olfactives, 2 per a l'anàlisi mitjançant espectroscòpia IR i 1 per a la caracterització amb microscòpia electrònica de rastreig. Les 3 tovalloletes tractades amb el Tambor mecànic experimental es reserven per a proves olfactives.

4.4.1. Rentadora

Els rentats de les tovalloletes amb els diferents suavitzants preparats es realitzen amb la rentadora, utilitzant un programa de 30 minuts a 30 °C. En cada rentada es col·loquen 10 retalls de tovalloletes i s'afegeixen 20 g del suavitzant preparat. Entre rentats amb suavitzants diferents, s'executa un programa de 20 minuts a 20 °C per evitar possibles contaminacions creuades entre mostres.

4.4.2. Tambor mecànic experimental

El muntatge consisteix en una peça de ferro formada per un pal amb quatre anells acoblats, fabricat de ferro, que està connectat a un motor col·locat horitzontalment. A cada anell, que fa de suport i orifici, s'hi fixa un pot de plàstic de forma cilíndrica, amb un diàmetre de 8 cm i una alçada de 14 cm. Cada pot conté tres retalls de tovallola, 60 g d'aigua i 0,1 g de suavitzant amb fragància. El muntatge es pot observar a la **Figura 5**.



Figura 5 Muntatge del Tambor mecànic experimental per aplicar el suavitzant sobre els teixits de cotó.

De les mostres obtingudes per aquest procediment, només s'han dut a terme proves olfactives.

4.5. Avaluació de l'afinitat

4.5.1. Proves olfactives

Per a les proves olfactives de les mostres obtingudes mitjançant els rentats amb la rentadora, es va seleccionar un grup de 15 persones, que incloïa tant individus amb experiència en el món de les fragàncies com persones sense coneixements previs. Per a cada participant es va preparar un ordre diferent per olorar les mostres, amb l'objectiu d'evitar biaixos com ara que una mostra sempre es provés al principi o al final, o que l'olor d'una mostra molt intensa interferís en la percepció de la següent. A més, les 8 mostres es van identificar amb lletres de la A a la H assignades de forma aleatòria, per evitar que el nom o ordre condicionés la resposta. Per a cada participant, les mostres es van dividir en dos grups, deixant un temps de descans entre ells per permetre la recuperació olfactiva.

Cada mostra es va olorar dues vegades: abans i després de rascar la tovalloleta, amb la finalitat de trencar les càpsules i alliberar la fragància.

Cada participant havia de puntuar cada mostra amb una nota del 0 al 5, segons la següent escala d'intensitat olfactiva presentada a la **Taula 6**:

Taula 6 Escala d'intensitat olfactiva utilitzada

0	Inodor
1	Molt feble
2	Feble
3	Mitjana
4	Forta
5	Molt forta

Per a les mostres obtingudes mitjançant el Tambor mecànic experimental, es va seleccionar un grup de 7 persones, que van olorar únicament les mostres després de rascar-les, degut a la baixa intensitat d'olor que presentaven totes elles abans de ser rascades. L'escala d'intensitats utilitzada és la mateixa.

4.5.2. Espectroscòpia infraroja

Per avaluar la presència de fragància en el teixit de cotó, s'han realitzat mesures mitjançant espectroscòpia infraroja sobre tovalloletes impregnades amb cada mostra. Cada anàlisi s'ha efectuat per triplicat en punts diferents de la superfície, amb l'objectiu de detectar possibles heterogeneïtats en la distribució de la fragància. Addicionalment, també s'han analitzat les tovalloletes després de ser rascades, prioritzant la mesura de zones properes a les àrees on s'ha aplicat més pressió durant el rascat, per tal d'avaluar la presència de fragància alliberada.

Les anàlisis realitzades amb espectroscòpia IR s'han dut a terme utilitzant les mostres obtingudes mitjançant el procediment de rentadora. Tanmateix, prèviament a l'anàlisi d'aquestes mostres, s'han registrat els espectres IR de diversos controls per tal de facilitar la interpretació dels resultats. Concretament, s'ha analitzat:

- Cotó sense fragància (blanc).
- Cotó submergit directament en una mescla d'aigua i fragància, amb concentracions del 0,5% i del 2% en pes.
- La fragància pura.

Aquestes mostres de cotó no han estat sotmeses al procés de rentat ni esbandida, de manera que el percentatge de fragància retingut en el teixit és molt superior al de les mostres tractades mitjançant el procés complet. Els espectres IR d'aquestes mostres s'han utilitzat com a referència per identificar i comparar la presència relativa de fragància en les mostres rentades.

4.5.3. Microscopi electrònic de rastreig

Per avaluar i quantificar la presència de càpsules sobre el cotó, s'analitzen mitjançant microscòpia electrònica de rastreig les dues mostres que han mostrat millor resultat en les proves olfactivas, la **11** i la **12**.

La preparació de la mostra consisteix a retallar una tovalloleta amb la fragància aplicada en un fragment aproximat de $0,5 \times 0,5$ cm i enganxar-lo sobre el gomet adhesiu.

Seguidament, la mostra es metallitza i, un cop finalitzat aquest procés, ja es pot analitzar mitjançant microscòpia electrònica de rastreig.

La metallització consisteix a recobrir la mostra amb una capa fina de metall conductor, en aquest cas or, i es duu a terme en buit mitjançant un metallitzador. Aquesta capa conductora permet evitar l'acumulació de càrrega electroestàtica a la superfície de la mostra, la qual cosa podria distorsionar la imatge. A més, la metallització millora el contrast i la qualitat de la imatge obtinguda, cosa que permet una observació més clara de la morfologia superficial.²⁷ La **Figura 6** mostra un retall de cotó abans i després del procés de metallització al qual ha estat sotmès prèviament a ser analitzat pel SEM.

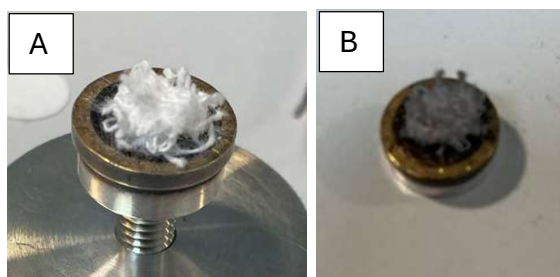


Figura 6 A) Mostra de cotó abans de metallitzar. B) Mostra de cotó després de metallitzar, preparada per a l'anàlisi mitjançant SEM.

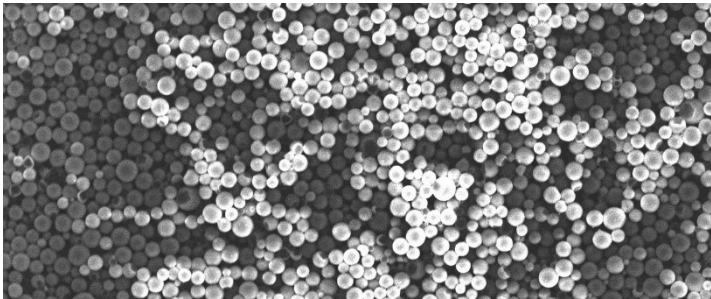
5. Resultats i discussió

5.1. Caracterització de microcàpsules

5.1.1. Prova 1

Aquesta prova té com a objectiu l'encapsulació de la Fragància 1, fent el tancament amb l'amina alifàtica trifuncional. A la taula següent es presenten els resultats obtinguts en la caracterització de la mostra.

Taula 7 Resultats de la caracterització de la prova 1: pH, % de sòlids, potencial Z, Imatge del SEM, mida de les càpsules i imatge de l'aplicació sobre vidre.

pH de la mostra	% Sòlids teòrics	% Sòlids de la mostra	Potencial Z (mV)
7,91	38,78	37,56	-40,52
Imatge SEM		Mida de les càpsules (µm)	
		Entre 3 i 38	
		Aplicació sobre vidre	
			

Els resultats obtinguts en la caracterització de les càpsules de la prova **1** mostren que el percentatge de sòlids es troba dins dels valors esperats, ja que és molt proper al valor teòric. A través de la microscòpia electrònica de rastreig, s'observa que les càpsules tenen forma esfèrica, i la mida mesurada es troba entre 3 i 38 micròmetres. En la prova d'aplicació sobre vidre, es veu que és homogènia, i no s'hi veuen signes de fragància lliure, de precipitació ni de separació de fases. Durant la descàrrega del producte, s'observa que la mostra és massa viscosa.

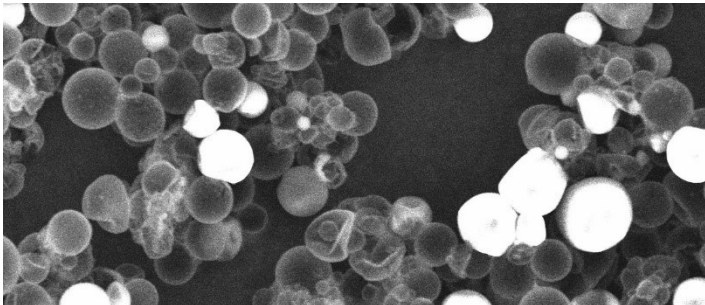
El valor de potencial zeta mesurat ha estat de -50 mV, tot i que aquest resultat es matisa i es discuteix en una secció posterior.

En conjunt, els resultats obtinguts indiquen que l'encapsulació s'ha dut a terme correctament, i per tant la síntesi en la que es fa el tancament de la càpsula amb la l'amina alifàtica trifuncional és un candidat per a dur a terme un escalat.

5.1.2. Prova 2

La prova **2** té com a objectiu l'encapsulació de la Fragància 1, fent el tancament amb l'amina cíclica difuncional. A la taula següent es presenten els resultats obtinguts en la caracterització de la mostra.

Taula 8 Resultats de la caracterització de la prova 2: pH, % de sòlids, potencial Z, Imatge del SEM, mida de les càpsules i imatge de l'aplicació sobre vidre.

pH de la mostra	% Sòlids teòrics	% Sòlids de la mostra	Potencial Z (mV)
7,11	39,06	14,20	No mesurat
Imatge SEM			Mida de les càpsules (µm)
			Entre 3 i 17
			Aplicació sobre vidre
			

En aquesta prova, el percentatge de sòlids obtingut ha estat significativament inferior al valor esperat, fet que indica una encapsulació deficient. Tot i això, mitjançant microscòpia electrònica de rastreig s'ha observat la formació de càpsules amb una mida compresa entre 3 i 17 µm. La qual cosa suggereix que l'encapsulació sí que ha tingut lloc inicialment, però amb una possible baixa estabilitat tèrmica, trencant-se les càpsules i alliberant la fragància de forma prematura. La prova d'aplicació sobre vidre ha donat com a resultat un dipòsit poc homogeni. Donat que el valor de sòlids ja permet descartar la mostra, no s'ha considerat necessari realitzar la mesura del potencial zeta. En conjunt, els resultats obtinguts indiquen una encapsulació inadequada fent el tancament de la càpsula amb l'amina cíclica difuncional, i per tant queda descartada com a seleccionable per a escalar-ne el procés.

5.1.3. Prova 3

La prova 3 té com a objectiu l'encapsulació de la Fragància 1, fent el tancament amb l'amina alifàtica difuncional. La Taula 9 recull els valors obtinguts en el procés de caracterització de la mostra analitzada.

Taula 9 Resultats de la caracterització de la prova 3: pH, % de sòlids i imatge de l'aplicació sobre vidre.

pH de la mostra	% Sòlids teòrics	% Sòlids de la mostra	Aplicació sobre vidre
7,45	38,77	27,48	

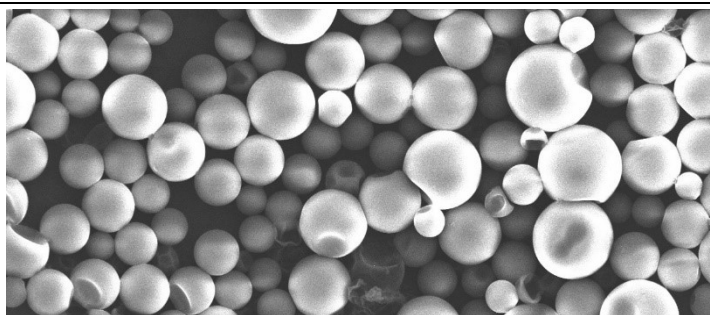
En la prova 3, el percentatge de sòlids obtingut es troba fora del llindar acceptable i, a més, s'ha observat precipitació parcial del producte. Per aquest motiu, no s'ha dut a terme ni la mesura del potencial zeta ni l'anàlisi per SEM. Tot i això, la mostra aplicada sobre vidre ha presentat una bona homogeneïtat, sense indicis de separació de fases..

Per aquests motius, la síntesi que fa el tancament de la càpsula amb l'amina alifàtica difuncional queda descartada per a l'escalat.

5.1.4. Prova 4

Aquesta síntesi és l'escalat de la prova **1**. A continuació es mostren els resultats corresponents a la caracterització de la mostra, presentats de manera resumida a la Taula **10**.

Taula 10 Resultats de la caracterització de la prova 4: pH, % de sòlids, potencial Z, Imatge del SEM, mida de les càpsules i imatge de l'aplicació sobre vidre.

pH de la mostra	% Sòlids teòrics	% Sòlids de la mostra	Potencial Z (mV)
7,84	37,01	36,31	-30,56
Imatge SEM			Mida de les càpsules (µm)
			Entre 6 i 29
			Aplicació sobre vidre
			

El percentatge de sòlids obtingut és molt proper al valor teòric, fet que indica una bona eficiència en el procés d'encapsulació. El percentatge de sòlids teòric és lleugerament menor al valor de sòlids teòrics de la prova **1** per tal que la mostra **4** no sigui tan viscosa. Les imatges obtingudes mitjançant microscòpia electrònica de rastreig, mostren càpsules de morfologia esfèrica, tot i que amb la presència d'algunes depressions a la superfície, i amb una mida d'entre 6 i 29 µm. La prova d'aplicació sobre vidre ha resultat homogènia, sense formació de precipitats ni separació de fases. En aquesta prova, la viscositat és menor que en la prova **1**, per tant, s'ha aconseguit també optimitzar la viscositat en aquest escalat. El valor del potencial zeta mesurat ha estat de -30 mV. Aquest valor de potencial Z també es comenta a continuació.

En termes generals, aquest procés d'escalat ha demostrat ser exitós i tècnicament viable.

5.1.5. Prova 5

La prova **5** s'ha dut a terme perquè els valors de potencial Z obtinguts fins aleshores no mostren la correlació esperada segons la composició de la paret de la càpsula, la qual s'espera que sigui neutra.

Un dels possibles motius pels quals s'han obtingut valors de potencial Z negatiu podria ser l'additiu afegit al final de la síntesi de les microcàpsules, la goma xantana.

La goma xantana és un polisacàrid aniònic que presenta grups carboxilat carregats negativament a la seva estructura²⁸, la qual cosa li confereix una càrrega superficial negativa en medi aquós.²⁹ Aquesta càrrega pot influir de manera significativa en el potencial

Z de les càpsules quan s'afegeix com a estabilitzant o agent de suspensió, fent que el valor mesurat es desplaci cap a valors més negatius.

Per a confirma-ho, s'ha mesurat el potencial Z de la goma xantana en medi aquós, i s'ha obtingut un valor de -55 mV.

Paral·lelament, per fer la prova **5** s'ha pres com a referència la síntesi **1**, que ha mostrat un potencial Z negatiu de -40 mV, i a l'últim pas de la síntesi, aquesta es va dividir en dues porcions, a una de les quals se li va afegir la goma xantana i a l'altra no. La mostra que no se li ha afegit goma xantana ha presentat un potencial Z neutre, de -0,97, mentre que la mostra que sí que se li ha afegit goma xantana, ha mantingut un valor de potencial Z negatiu, de -44,48.

Per tant, a partir d'aquesta prova s'ha decidit no afegir més goma xantana a les següents síntesis per evitar influències no desitjades en el potencial Z.

5.1.6. Prova 6

La prova **6** és la primera prova dedicada a millorar l'afinitat pel cotó de les càpsules de la fragància Bio Sunsweet, i per tant incorpora una amina grassa per a presentar una forma més irregular. La prova ha precipitat completament durant la seva preparació, tal com mostra la **Figura 7**, motiu pel qual no s'ha considerat pertinent dur a terme les anàlisis habituals; percentatge de sòlids, microscopi electrònic de rastreig ni potencial zeta. Tanmateix, s'ha observat la mostra mitjançant microscòpia òptica amb l'objectiu d'identificar possibles causes de la precipitació o característiques morfològiques del precipitat.



Figura 7 Imatge que mostra el precipitat de la prova 6.

A la **Figura 8**, obtinguda pel microscopi òptic es pot observar que les càpsules es troben aglomerades, fet que en provoca la precipitació

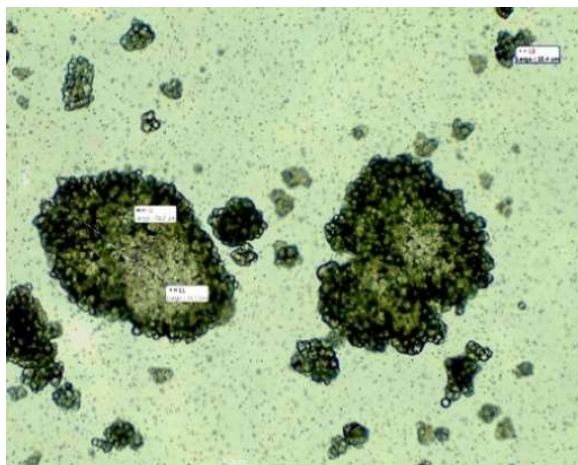


Figura 8 Imatge del microscopi òptic de la prova 6.

Aquest fenomen es produeix probablement a causa del caràcter hidrofòbic de la paret de la càpsula, donat per l'amina grassa, que provoca que les molècules o partícules hidrofòbiques tinguin tendència a agregar-se entre elles per minimitzar la seva exposició al medi aquós.³⁰

Clarament aquesta prova no ha acomplert els objectius, però ens mostra que l'amina grassa ha reaccionat amb la paret de la càpsula, produint agregació entre les càpsules.

5.1.7. Prova 7

Aquesta prova tenia com a objectiu aconseguir càpsules irregulars mitjançant una amina grassa. Per a evitar que precipiti com la prova 6, es redueix a la meitat el % en pes de l'amina grassa. Tot i aquest canvi, s'ha produït precipitació igualment, com es mostra en la **Figura 9**.



Figura 9 Imatge del precipitat de la prova 7.

Tenint en compte els antecedents de la prova 6, per a un control més precís de la reacció, s'han realitzat observacions periòdiques mitjançant microscopi òptic per detectar possibles tendències a l'agrupació de les càpsules. Cinc minuts després de l'addició de l'amina grassa, no s'han observat signes d'agregació (**Figura 10 A**). Passats deu minuts, moment que coincideix amb cinc minuts després de l'addició de l'amina responsable del tancament de la càpsula, tampoc es detecta formació d'aglomerats (**Figura 10 B**). No obstant això, una hora després de les dues addicions, comença a observar-se aglomeració (**Figura 10 C**), la qual evoluciona fins a una precipitació completa. A causa d'aquesta precipitació, es descarta la realització del control analític habitual.

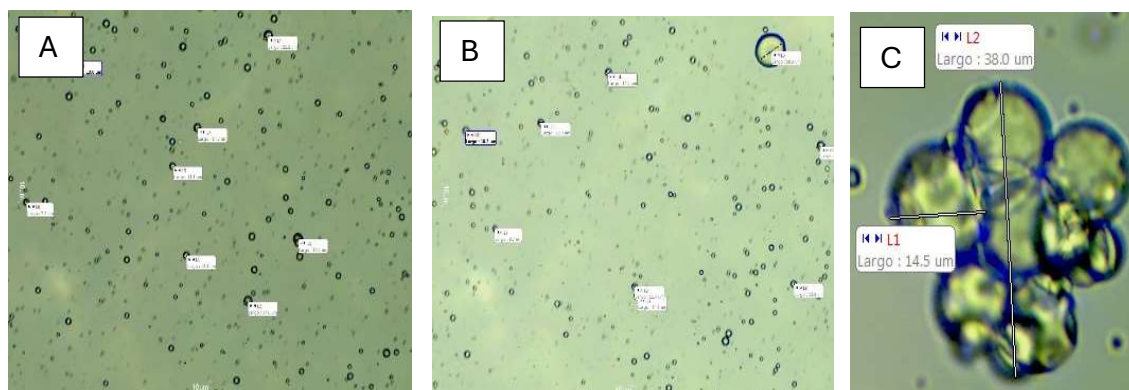


Figura 10 **A)** Imatge del microscopi òptic de la prova 7 passats 5 minuts de l'adició de l'amina hidrofòbica. **B)** Imatge del microscopi òptic de la prova 7 passats 5 minuts de l'adició de l'amina responsable del tancament de la càpsula. **C)** Imatge del microscopi òptic de la prova 7 passada 1 hora de l'adició de l'amina hidrofòbica.

Tenint en compte els resultats, es pot extreure que la baixada de la concentració de l'amina hidrofòbica no ha sigut suficient o no ha sigut efectiva.

5.1.8. Prova 8

La prova **8** compartia objectiu amb les proves **6** i **7**, i per a evitar que precipiti com les dues proves mencionades, per a aquesta s'ha afegit una quantitat 3,5 vegades menor d'amina grassa que a la prova **7**. Per a aquesta prova es realitza el mateix seguiment mitjançant microscopi òptic. Una hora després de les dues addicions, no s'observen aglomeracions (**Figura 11 A**). No obstant això, en reduir la intensitat de l'agitació, comença a aparèixer agregació (**Figura 11 B**), fet indicatiu que l'agitació era la responsable de mantenir les partícules disperses. La mostra acaba precipitant completament, com s'aprecia a la **Figura 12**, per tant, no se n'han dut a terme les anàlisis de microscòpia electrònica de rastreig, la mesura de sòlids ni la mesura del potencial zeta.

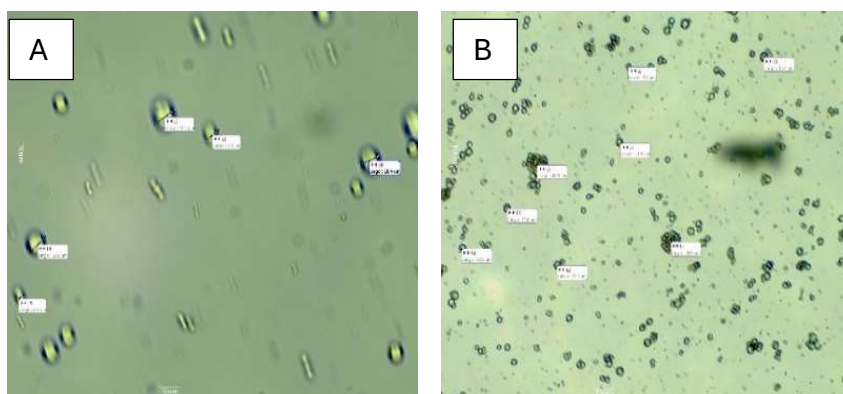


Figura 11 **A)** Imatge del microscopi òptic de la prova 8 passada una hora de l'adició de l'amina hidrofòbica. **B)** Imatge del microscopi òptic de la prova 8 després de reduir considerablement l'agitació.



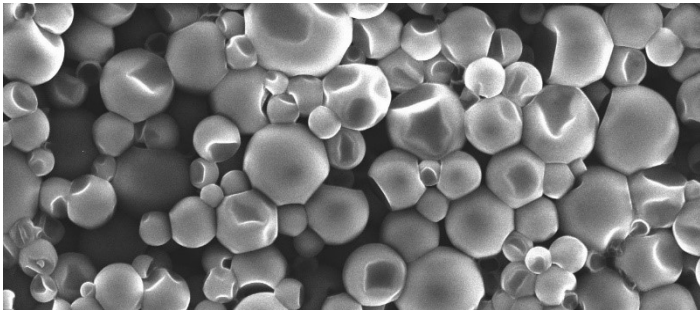
Figura 12 Imatge del precipitat de la prova 8.

Es pot concloure que el fet de baixar la concentració de l'amina hidrofòbica no ha resultat una mesura efectiva, i per tant, es canvia d'estratègia per a la següent prova.

5.1.9. Prova 9

A la prova **9** s'ha mantingut el % en pes de l'amina grassa present a la prova **8**, però s'ha incorporat una amina hidrofílica en la mateixa proporció que l'amina grassa, amb l'objectiu que l'amina hidrofílica sigui capaç de contrarestar l'efecte hidrofòbic que les feia aglomerar i estabilitzi el sistema. A la taula següent es presenten els resultats obtinguts en la caracterització de la mostra.

Taula 11 Resultats de la caracterització de la prova 9: pH, % de sòlids, potencial Z, Imatge del SEM, mida de les càpsules i imatge de l'aplicació sobre vidre.

pH de la mostra	% Sòlids teòrics	% Sòlids de la mostra	Potencial Z (mV)
8,12	38,55	38,17	1,12
Imatge SEM	Mida de les càpsules (µm)		
	Entre 3 i 27		
	Aplicació sobre vidre		
			

Durant la síntesi de la mostra **9**, no s'ha detectat cap precipitació després de dues hores de l'adició de l'amina grassa, evidenciat a la **Figura 13**, fet que podria indicar que l'efecte de l'amina hidrofílica ha funcionat correctament.

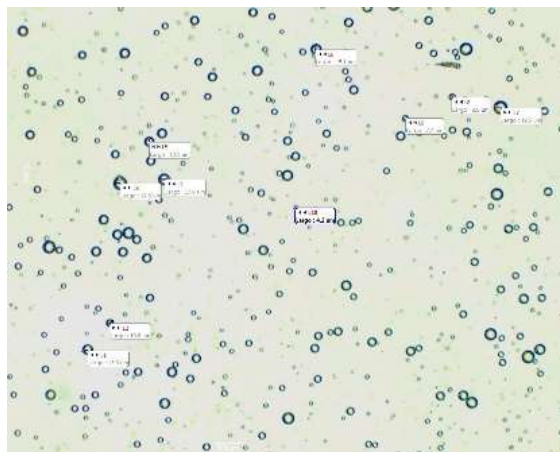


Figura 13 Imatge del microscopi òptic de la prova 9 passades dues hores de l'addició de l'amina hidrofòbica.

El valor de sòlids obtingut s'ajusta al valor esperat. A través del SEM s'observen càpsules esfèriques que presenten depressions significatives i la seva mida oscil·la entre 3 i 27 micròmetres. El potencial zeta és proper a zero. L'aplicació sobre vidre resulta homogènia, sense precipitat i sense separació en fases.

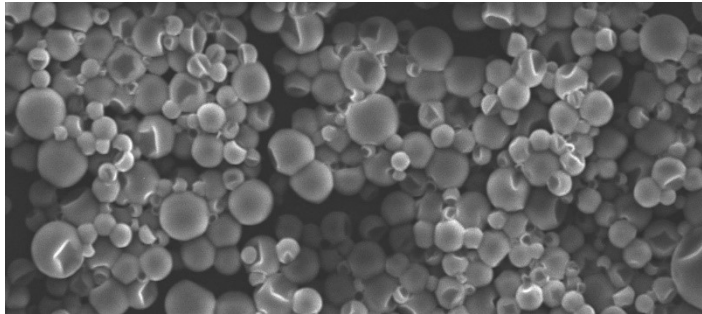
Pel que fa a l'objectiu principal de la prova, s'observa que les càpsules no presenten una superfície totalment esfèrica, fet que es pot atribuir a la presència de les cadenes grasses que presenta l'amina hidrofòbica.

Aquesta prova mostra que l'addició de l'amina hidrofílica estabilitza el sistema i evita que les càpsules aglomerin i acabin precipitant. Tot i això, per tal d'assegurar l'efectivitat dels canvis i confirmar que l'absència de precipitació no es deu a una addició incompleta de l'amina hidrofòbica, provocada pel baix volum afegit, en la següent prova s'afegeix la mateixa quantitat d'amina hidrofòbica, però diluïda en un volum més gran de dissolvent, per assegurar una correcta addició.

5.1.10. Prova 10

La prova **10** és una rèplica de la prova **9** amb la diferència que en aquesta s'afegeix l'amina grassa en un volum més gran de dissolvent. La Taula **12** recull els valors obtinguts en el procés de caracterització de la mostra analitzada.

Taula 12 Resultats de la caracterització de la prova 10: pH, % de sòlids, potencial Z, Imatge del SEM, mida de les càpsules i imatge de l'aplicació sobre vidre.

pH de la mostra	% Sòlids teòrics	% Sòlids de la mostra	Potencial Z (mV)
7,85	38,55	38,07	-0,94
Imatge SEM	Mida de les càpsules (µm)		
	Entre 2 i 29		
	Aplicació sobre vidre		
			

Per a aquesta prova no s'observa precipitació al cap d'una hora de l'adició de l'amina grassa, tal com es mostra a la **Figura 14**. Aquest comportament s'atribueix a l'efecte de l'amina hidrofílica, que contraresta la hidrofobicitat aportada per l'amina que presenta cadenes grasses i evita així la coalescència.

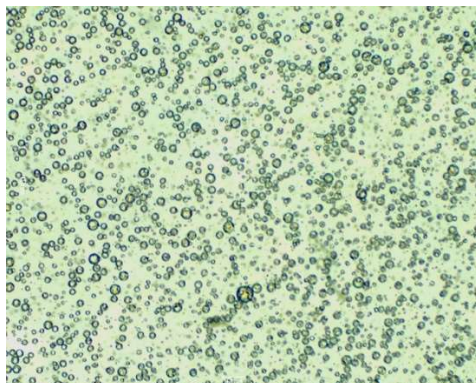


Figura 14 Imatge del microscopi òptic de la prova 10 passada una hora de l'adició de l'amina hidrofòbica.

El valor de sòlids obtingut és proper al valor teòric, fet que indica una bona eficiència d'encapsulació. Les imatges de microscòpia electrònica mostren càpsules esfèriques amb depressions pronunciades, amb una mida compresa entre 2 i 29 µm. L'aplicació sobre vidre presenta un recobriment homogeni, sense presència de precipitat ni separació de fases.

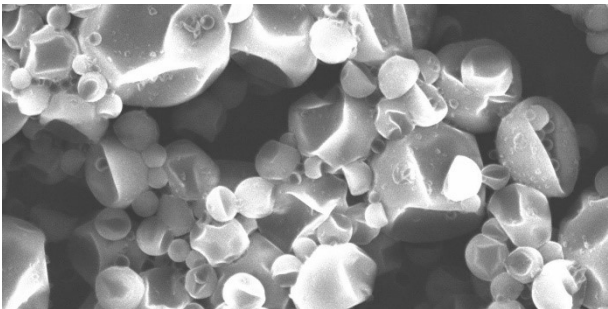
Aquesta síntesi presenta uns resultats equiparables als de la prova **9**, i es pot concloure que s'acompleix l'objectiu de la prova.

5.1.11. Prova 11

A la prova **11** s'ha tingut per objectiu la síntesi de càpsules amb una morfologia irregular més pronunciada que en les proves **9** i **10**. Per tal d'assolir-ho, aquesta síntesi presenta un percentatge de l'amina grassa 3,5 vegades superior a la prova **10**, igual que el valor d'aquesta mateixa amina a la prova **8**, la qual va precipitar. De la mateixa manera, el % de l'amina hidrofílica, també es 3,5 vegades major, per a mantenir l'estabilitat del sistema i

evitar la coalescència. A continuació es mostren els resultats corresponents a la caracterització de la mostra, presentats de manera resumida a la Taula 13.

Taula 13 Resultats de la caracterització de la prova 11: pH, % de sòlids, potencial Z, Imatge del SEM, mida de les càpsules i imatge de l'aplicació sobre vidre.

pH de la mostra	% Sòlids teòrics	% Sòlids de la mostra	Potencial Z (mV)
7,82	38,80	38,52	4,89
Imatge SEM		Mida de les càpsules (µm)	
		Entre 2 i 18	
		Aplicació sobre vidre	
			

D'aquesta prova se'n fa el seguiment mitjançant microscòpia òptica, el qual mostra que no s'ha produït cap aglomeració ni una hora després de l'addició de les amines (**Figura 15 A**) ni després de reduir considerablement l'agitació (**Figura 15 B**), tot i l'augment del percentatge en pes de l'amina hidrofòbica. Aquest comportament s'explica pel fet que l'increment proporcional a l'increment de l'amina hidrofòbica per part de l'amina hidrofílica també és suficient en aquestes quantitats per contrarestar la hidrofobicitat de la paret de la càpsula i evitar-ne la precipitació.

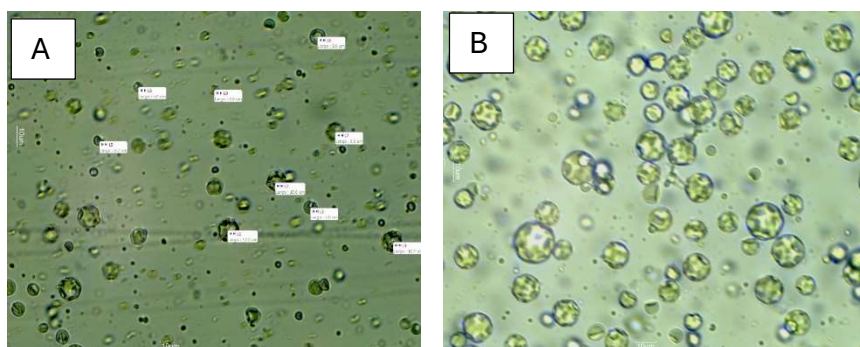


Figura 15 A) Imatge del microscopi òptic de la prova 11 passada una hora de l'addició de l'amina hidrofòbica. **B)** Imatge del microscopi òptic de la prova 11 després de reduir considerablement l'agitació.

El contingut de sòlids obtingut és proper al valor teòric, fet que suggereix una encapsulació correcta. A les imatges obtingudes mitjançant el microscopi electrònic de rastreig, presents a la **Taula 13**, les càpsules no presenten una morfologia esfèrica; s'observen formes irregulars amb depressions molt pronunciades cap a l'interior. Aquestes deformacions són visiblement més intenses que a les mostres obtingudes en les proves **9** i **10**, fet coherent amb l'augment de l'amina grassa respecte a les proves mencionades. Les mides observades es troben compreses entre 2 i 18 µm. L'aplicació sobre vidre és homogènia, sense presència de precipitació ni separació de fases.

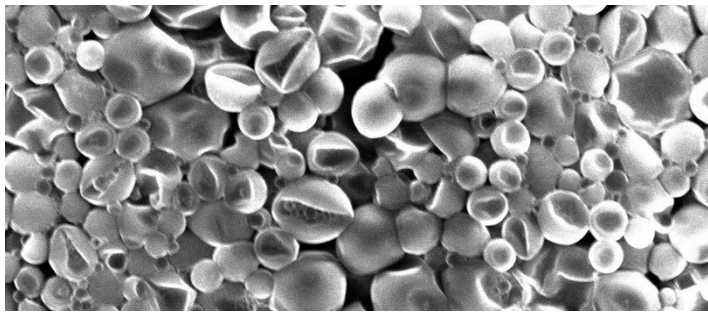
Les imatges obtingudes durant el seguiment amb microscòpia òptica (**Figura 15 B**) mostren també la presència de càpsules que presenten certa rugositat, amb morfologia deprimida, clares deformacions cap a l'interior, compatibles amb la forma observada al microscopi electrònic de rastreig, i confirmen l'acompliment de l'objectiu de sintetitzar càpsules més irregulars i rugoses.

D'aquesta prova se'n treuen conclusions molt positives, ja que per una banda la prova no ha precipitat, i per l'altra, s'ha augmentat clarament la rugositat de les càpsules, assolint-se els dos objectius principals de la prova.

5.1.12. Prova 1

La prova **12** es desmarca de les proves comentades anteriorment, ja que en aquesta es pretén formular una càpsula amb la paret aniònica per a que interaccioni amb els amonis quaternaris catiònics amb cadenes grasses presents al suavitzant i aconseguir així una certa rugositat. A la taula següent es presenten els resultats obtinguts en la caracterització de la mostra.

Taula 14 Resultats de la caracterització de la prova 12: pH, % de sòlids, potencial Z, Imatge del SEM, mida de les càpsules i imatge de l'aplicació sobre vidre.

pH de la mostra	% Sòlids teòrics	% Sòlids de la mostra	Potencial Z (mV)
8,05	38,99	38,47	-7,4
Imatge SEM			Mida de les càpsules (µm)
			Entre 2 i 10
			Aplicació sobre vidre
			

Els resultats d'aquesta prova mostren un percentatge de sòlids molt proper al valor teòric, fet que indica una bona eficiència d'encapsulació. Les imatges obtingudes mitjançant microscòpia electrònica de rastreig revelen càpsules amb una morfologia esfèrica amb una intensa depressió. En aquest cas, els canvis efectuats no es poden quantificar mitjançant el SEM ja que les càpsules encara no han estat en contacte amb el suavitzant, i per tant, amb les cadenes grasses. L'aplicació sobre vidre presenta un dipòsit homogeni, sense presència de precipitats ni separació de fases.

El valor del potencial zeta obtingut és de -7,4 mV, un valor subtilment negatiu. L'anionicitat de les càpsules es deu a la presència dels grups carboxilat aportats per l'aminoàcid, que confereixen càrrega negativa a la paret de la càpsula.

Tenint en compte aquests resultats, es pot afirmar que s'ha assolit l'objectiu de la prova **12**, ja que s'ha encapsulat correctament la fragància en una paret aniònica.

5.2. Caracterització de nanocàpsules

5.2.1. Prova 13.

La prova **13** tenia com a objectiu la síntesi de nanocàpsules amb una paret polimèrica de naturalesa catiònica. En lloc d'utilitzar una fragància, s'ha encapsulat un oli model amb la finalitat de validar-ne l'efectivitat. A continuació es mostren els resultats corresponents a la caracterització de la mostra, presentats de manera resumida a la taula **15**.

Taula 15 Resultats de la caracterització de la prova 13: pH, % de sòlids, potencial Z i mida de les càpsules.

pH de la mostra	% Sòlids de la mostra	% Sòlids teòrics	Mida partícula (DLS) (nm)	
9,21	5,74	7,41	Number	Intensity
			155,99	313,34
pH mesura	6,08	6,52	7,45	7,95
Potencial Z	31,69	27,18	17,66	13,46
Potencial Z (mV)				

Aquesta prova mostra un valor de sòlids dins del rang esperat, fet que indica una bona encapsulació i estabilitat tèrmica. La mida de partícula obtinguda mitjançant DLS és de 155,99 nm segons el recompte per "Number" i de 313,34 nm segons "Intensity". Aquesta diferència suggereix una distribució de mida heterogènia.

Pel que fa al potencial zeta, aquest presenta valors positius al llarg del rang de pH estudiat, tal com s'esperava segons l'objectiu de la prova. S'observa una clara tendència decreixent a mesura que augmenta el pH, fet coherent amb la desprotonació progressiva de les amines presents a la paret de la càpsula. Aquestes, quan es desprotonen, perden la seva càrrega positiva, cosa que redueix el potencial zeta observat.

Es pot concloure que s'ha assolit l'objectiu marcat per aquesta prova.

5.2.2. Prova 14

La prova **14** tenia com a objectiu la síntesi de nanocàpsules amb una paret de naturalesa aniònica. Igual que en la prova **13**, no s'encapsula una fragància, sinó un oli model. A la taula següent es presenten els resultats obtinguts en la caracterització de la mostra.

Taula 16 Resultats de la caracterització de la prova 6: pH, % de sòlids, potencial Z i mida de les càpsules.

pH de la mostra	% Sòlids de la mostra	% Sòlids teòrics	Mida partícula (DLS) (nm)	
8,91	8,24	7,39	Number	Intensity
			111,56	299,46
pH mesura	5,95	6,58	7,52	7,98
Potencial Z	-13,66	-20,14	-26,66	-29,9
Potencial Z (mV) mesurat				

Per a la prova **14**, s'ha obtingut un valor de sòlids dins del rang establert, fet que confirma una correcta encapsulació. La mida de partícula obtinguda per DLS és de 111,56 nm segons "Number" i 299,46 nm segons "Intensity", la qual cosa indica una distribució lleugerament heterogènia.

Pel que fa al potencial zeta, en aquest cas es presenten valors negatius al llarg del rang de pH estudiat, ja que l'àcid de l'aminoàcid confereix anionicitat, tal com s'esperava, acomplint l'objectiu de la prova. A mesura que augmenta el pH, els valors es tornen cada cop més negatius, fet que podria ser causat per la desprotonació progressiva de les amines presents a la paret del polímer, les quals fins aleshores contrarestaven parcialment l'anionicitat proporcionada per l'aminoàcid.

Es pot concloure que s'ha assolit l'objectiu de sintetitzar càpsules amb paret aniònica en aquesta prova.

5.2.3. Prova 15

La prova 15 pren com a referència la prova **14** amb la particularitat que en aquesta s'encapsula la fragància Bio Sunsweet. La taula **17** recull els valors obtinguts en el procés de caracterització de la mostra analitzada.

Taula 17 Resultats de la caracterització de la prova 15: pH, % de sòlids, potencial Z i mida de les càpsules.

pH de la mostra	% Sòlids de la mostra	% Sòlids teòrics	Mida partícula (DLS) (nm)		
8,78	5,96	7,96	Number 30,37	Intensity 67,44	
pH mesura	Potencial Z	6,03	6,45	7,02	7,54
Potencial Z (mV)	-10,58	-14,68	-24,06	-26,16	-29,12

Aquesta prova, mostra un valor de sòlids dins del rang establert, confirmant una correcta encapsulació. En aquest cas, la mida de partícula obtinguda per DLS és de 30nm segons "Number" i 67,44nm segons "Intensity". Aquests valors indiquen una població de càpsules clarament més petites que les proves anteriors, i una distribució més homogènia.

El potencial zeta es manté negatiu en tot el rang de pH estudiat, mostrant una tendència a augmentar en valor negatiu a mesura que puja el pH. Aquesta prova es basa en la prova **14** com a referència, per la qual cosa els valors obtinguts són coherents amb l'esperat.

S'ha assolit l'objectiu de la prova, encapsular la fragància en una paret aniònica.

5.2.4. Prova 16

La prova **16** es basa en la prova **13**, amb la diferència que en aquesta ocasió s'encapsula la fragància Bio Sunsweet. A continuació es mostren els resultats corresponents a la caracterització de la mostra, presentats de manera resumida a la taula **18**.

Taula 18 Resultats de la caracterització de la prova 16: pH, % de sòlids, potencial Z i mida de les càpsules.

pH de la mostra	% Sòlids de la mostra	% Sòlids teòrics	Mida partícula (DLS) (nm)		
8,40	6,75	7,98	Number	Intensity	
			32,75	65,44	
pH mesura	Potencial Z	6,07	6,51	7,05	7,54
Potencial Z (mV)		36,75	33,24	31,95	24,89
					8,08
					18,52

En la prova **16**, s'ha obtingut un valor de sòlids dins del rang establert, cosa que confirma una encapsulació adequada i una correcta formació de les càpsules. La mida de partícula obtinguda per DLS és de 30nm segons "Number" i 65nm segons "Intensity", similar a la prova anterior, fet que indica una distribució estreta amb predomini de càpsules petites i una distribució més homogènia.

El potencial zeta presenta valors positius en tot el rang de pH estudiat, amb una tendència a decreixer a mesura que augmenta el pH. Aquesta prova tenia com a referència la prova **13**, per la qual cosa els valors obtinguts són coherents amb l'esperat.

S'ha assolit l'objectiu proposat per aquesta prova, encapsular la fragància en una paret catiònica.

5.3. Avaluació de l'afinitat

5.3.1. Proves olfactives

Els resultats de les proves olfactives de les mostres aplicades mitjançant la rentadora es mostren a la **Taula 19**. La primera columna indica el nom de cada mostra; la segona columna, la mitjana de la intensitat percebuda abans de rascar; la tercera, la mitjana després de rascar; i la quarta columna recull la diferència entre les dues mitjanes, per tal d'avaluar l'efecte de l'alliberament de fragància després del trencament de les càpsules.

Taula 19 Mitjanes de les puntuacions d'intensitat olfactiva de les diferents mostres aplicades a la rentadora, abans i després de rascar, i la diferència entre els dos valors.

Prova	Abans de rascar	Després de rascar	Diferència
Blanc	0,27	0,90	0,63
15	0,30	0,93	0,63
16	0,57	0,93	0,37
9	0,73	2,63	1,90
10	0,50	2,60	2,10
11	0,97	2,97	2,00
12	0,87	2,43	1,57
Producció d'Ecopol Tech	2,07	3,70	1,63

Els resultats de les proves olfactivas mostren diferències clares entre les diverses formulacions analitzades. El blanc, que no conté fragància, presenta valors molt baixos tant abans (0,27) com després de rascar (0,9). Tot i això, no assoleix un valor zero. Aquest fet pot atribuir-se a diversos factors, com ara la possible olor del suavitzant base, olors residuals del procés de rentat, l'olor del cotó o la percepció subjectiva dels participants. El blanc, per tant, estableix un nivell base de soroll de fons, per sota del qual la presència de fragància es considera no significativa.

Les proves **15** i **16**, corresponents a les encapsulacions a mida nanomètrica, presenten valors d'intensitat inicials baixos (0,3 i 0,57, respectivament) i un augment moderat després del fregament (0,93 en tots dos casos). Els valors que presenten són molt propers als valors del blanc, per tant, es pot considerar que la seva olor és gairebé imperceptible. Aquest comportament pot ser atribuït al fet que les nanocàpsules no es trenquen fàcilment amb la fricció i, en conseqüència, l'alliberament de la fragància és molt limitat.

Les mostres **9**, **10**, **11** i **12**, corresponents a les encapsulacions de mida micromètrica, presenten valors d'intensitat abans de rascar baixos, tots ells per sota d'1. En canvi, presenten un augment significatiu un cop rascades les mostres, presentant augments d'1,9, 2,1, 2,0 i 1,57, respectivament, el que pot ser un indicatiu de què l'encapsulació ha estat exitosa, ja que la fragància s'allibera en trencar les càpsules.

Els valors finals d'intensitat se situen entre feble i mitjana, segons l'escala establerta prèviament, destacant la mostra **11** com la que presenta el valor més alt (2,97). Per contra, les mostres **9** i **10** registren valors lleugerament inferiors (2,63 i 2,6, respectivament). Aquesta diferència podria atribuir-se al fet que la mostra **11** conté un valor d'hidrofòbia en la seva formulació tres vegades superior al de les altres dues, fet que podria incrementar la seva afinitat pel cotó. Per la seva banda, la mostra **12** presenta un valor discretament inferior (2,44), fet que es podria atribuir a què la hidrofòbia aconseguida mitjançant la interacció de les càpsules negatives amb els amoni quaternaris catiònics presents al suavitzant és inferior a la de les mostres **9**, **10** i **11**.

La mostra procedent de la producció d'EcoPl Tech presenta el valor més alt d'intensitat abans de rascar (2,07), fet que podria indicar un alliberament prematur de la fragància. No obstant això, l'augment de la intensitat un cop rascada la mostra (1,64) és comparable als valors esmentats anteriorment, cosa que confirma una correcta encapsulació. El valor final després de rascar és el més elevat d'entre totes les proves, la qual cosa suggereix que no s'ha millorat l'afinitat pel cotó en les càpsules sintetitzades en aquest treball.

La gràfica present a la **Figura 16** mostra els valors d'intensitat de l'olor abans de rascar (en blau) i després de rascar (en taronja), un cop aplicada la correcció respecte al blanc. Aquesta correcció s'ha realitzat restant el valor corresponent a la mostra blanc a la resta de valors, amb l'objectiu d'eliminar el soroll de fons i destacar únicament la intensitat atribuïble a la presència de fragància.

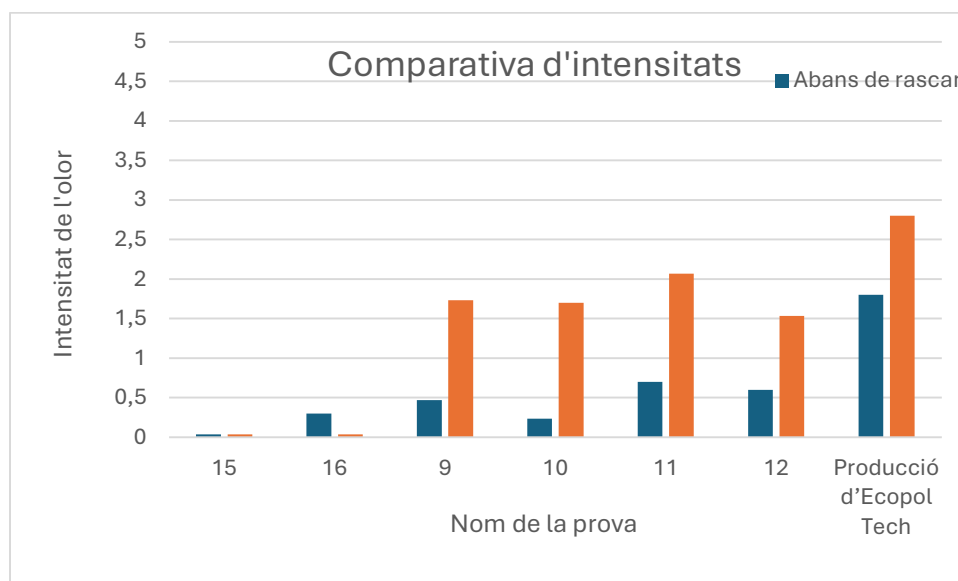


Figura 16 Gràfic comparatiu entre les puntuacions abans de rascar i després de rascar de totes les mostres després de restar el valor del blanc.

Els resultats de les proves olfactivas de les mostres aplicades mitjançant el Tambor mecànic experimental es mostren a la **Taula 20**. En aquest cas, només es presenten els valors d'intensitat d'olor després de rascar. A la taula, la primera columna indica el nom de cada mostra i la segona columna, la mitjana de la intensitat percebuda després de rascar.

Taula 20 Mitjanes de les puntuacions d'intensitat olfactiva de les diferents mostres aplicades al Tambor mecànic experimental després de rascar.

Prova	Després de rascar
Blanc	1,07
15	0,00
16	0,78
9	2,42
10	2,92
11	1,92
21	2,75
Producció d'Ecopol Tech	4,00

Els resultats de les proves olfactivas de les mostres aplicades amb el Tambor mecànic experimental, mostren diferències clares entre les diferents mostres. El blanc presenta un valor d'intensitat final d'1,07, molt proper al valor obtingut en el blanc de la rentadora (0,9). En aquest cas, no es pot atribuir a possibles olors residuals durant el rentat, ja que cada aplicació s'ha realitzat en un recipient diferent i no ha pogut haver-hi cap contaminació. Per tant, aquesta olor és atribuïble exclusivament al suavitzant base, a l'olor del cotó o a la percepció subjectiva dels participants.

Les mostres **15** i **16** presenten valors d'intensitat inferiors al blanc (0 i 0,79, respectivament), cosa que confirma que l'olor és imperceptible en aquestes mostres. En

canvi, les mostres **9**, **10**, **11** i **12** mostren valors significativament superiors, fet que confirma la presència de fragància. El valor més alt el presenta la mostra **10** (2,93), seguida de prop per la **12** (2,79), ambdós clarament superiors als valors de les mostres **9** (2,43) i **11** (1,93). Aquests resultats contrasten amb els observats anteriorment, on la mostra **11** presentava el valor més elevat i les mostres **9** i **10** mostraven valors pràcticament equivalents.

La mostra procedent de la producció d'Ecopol Tech presenta un valor d'intensitat clarament superior a la resta, fet que confirma que és la que ofereix una intensitat olfactiva més elevada.

Les discrepàncies presents entre els dos mètodes podria ser atribuïble al fet que les mostres obtingudes mitjançant el mètode Tambor mecànic experimental no s'hagin homogeneïtzat de manera òptima en comparació amb les mostres rentades a la rentadora. Per aquest motiu, es considera que els primers resultats són més fiables. Tot i això, les dades obtingudes amb el Tambor mecànic experimental són útils per confirmar, de manera qualitativa, la presència de fragància en les mostres analitzades.

Finalment es fa un anàlisi de les desviacions estàndard dels resultats de les proves olfactives, centrat en els valors d'intensitat de les mostres aplicades mitjançant la rentadora.

A la **Taula 21** es presenten els valors del coeficient de variació (Cv), calculat mitjançant la fórmula següent:³¹

$$Cv = \frac{\text{Desviació estàndard}}{\text{Mitjana}} \times 100$$

Aquest valor representa una mesura relativa de la dispersió de les dades expressada en percentatge respecte a la mitjana.³¹ En altres paraules, el coeficient de variació ofereix una visió normalitzada de la variabilitat o dispersió relativa del conjunt de dades, permetent així la comparació entre diferents mostres o variables independentment de les unitats o l'escala dels valors analitzats. Els valors obtinguts es mostren a la taula **21**.

Taula 21 Es presenten els valors de coeficient de variació per a les diferents mostres abans i després de rascar

	Abans de rascar (%)	Després de rascar (%)
Blanc	233,61	120,99
15	186,87	94,68
16	169,61	96,82
9	117,72	43,93
10	113,39	44,33
11	90,58	38,47
12	156,43	50,25
Producció d'Ecopol Tech	58,46	33,80

Els valors obtinguts abans de rascar mostren una variabilitat superior al 58% en totes les mostres, arribant fins a superar el 200%. Posteriorment, després de rascar, la variabilitat es situa entre el 33% i el 120%. Aquests resultats evidencien una gran dispersió en les respostes de les proves olfactives, deguda principalment a la naturalesa subjectiva de la percepció olfactiva, que pot variar significativament entre individus. Per tant, es conclou que no es poden considerar els valors mitjans obtinguts en les proves olfactives amb una precisió absoluta, atès l'elevat grau de variabilitat observat entre les respostes.

5.3.2. Microscopi electrònic de rastreig

En les imatges obtingudes mitjançant microscòpia electrònica de rastreig de mostres de cotó tractades amb suavitzant amb fragància de les proves **11 i 12**, presentades a la **Figura 17 A i B**, i **21** presentades a la **Figura 17 C i D**, es poden observar clarament les fibres del cotó, però no s'hi detecta presència visible de microcàpsules en cap de les dues. No obstant això, les tovallolletes de les quals es van extreure els retalls de 0,5 × 0,5 cm feien olor després de ser rascades, fet que confirma la presència de fragància encapsulada en les mostres. Aquest resultat suggereix que el percentatge de microcàpsules pot ser massa baix per a una detecció clara amb el microscopi electrònic de rastreig, o bé que aquestes es troben fortament adherides a les fibres del cotó, cosa que dificulta la seva visualització.

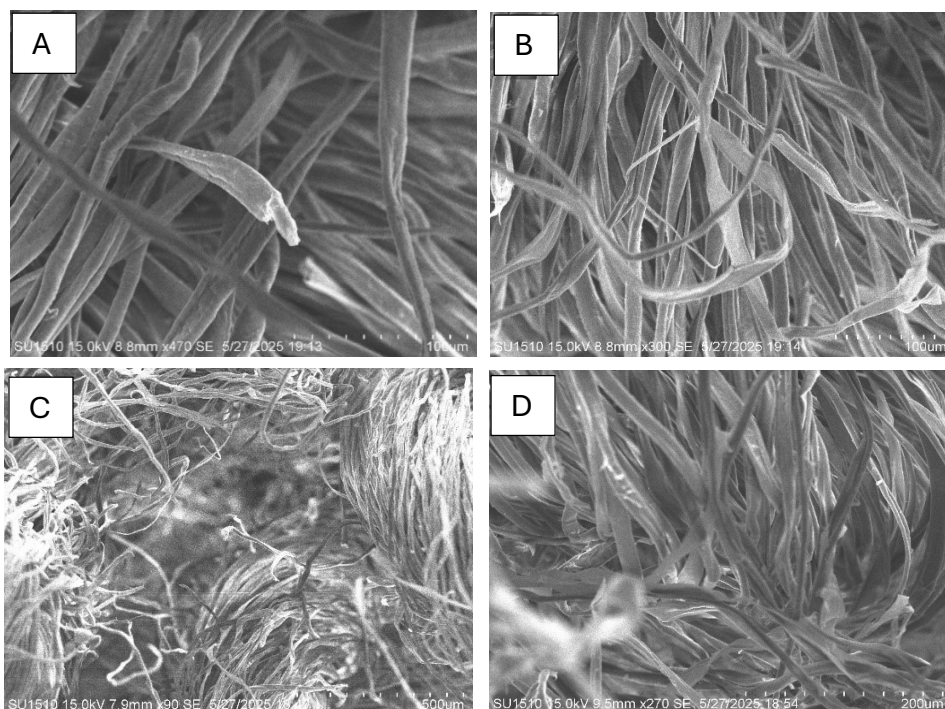


Figura 17 A) i B) Imatges del SEM de la mostra 11. C) i D) Imatges del SEM de la mostra 12.

5.3.3. Espectroscòpia infraroja

En aquest apartat es presenten els espectres obtinguts mitjançant espectroscòpia infraroja corresponents a les diferents mostres analitzades.

Espectres de referència

En primer lloc, es mostra l'espectre del cotó sense cap mena de tractament ni aplicació de fragància en la **Figura 18**. Aquest espectre serveix com a referència per identificar les bandes característiques de la cel·lulosa, principal component estructural del teixit de cotó.

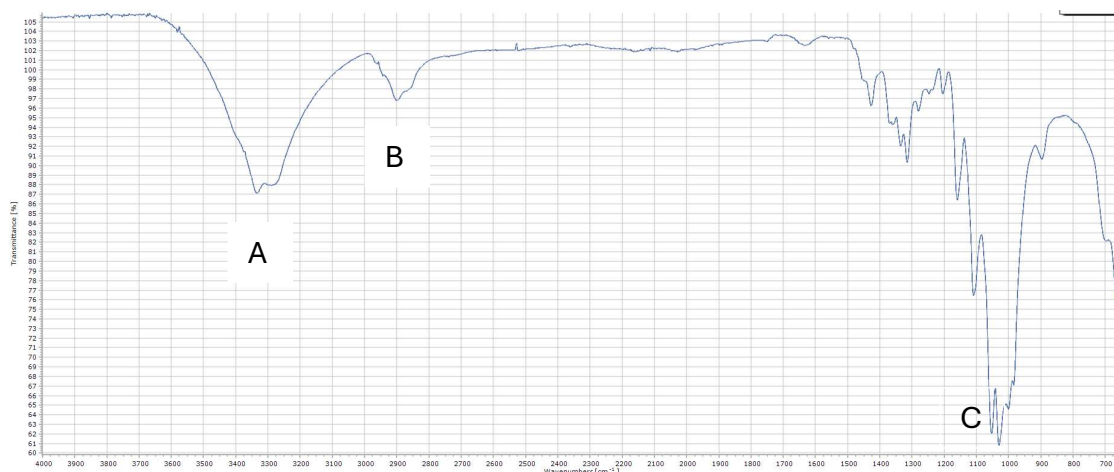


Figura 18 Espectre IR del teixit de cotó.

Les assignacions més rellevants a partir de les bandes observades són les següents:

Entre 3200 i 3350 cm^{-1} apareix una banda ampla i intensa (A) atribuïda a les vibracions de tensió dels enllaços O-H dels grups hidroxil presents en l'estructura polimèrica de la cel·lulosa.³²

Entorn dels 2900 cm^{-1} es detecta una banda ampla menys intensa (B), corresponent a les vibracions de tensió dels enllaços C-H, atribuïbles a grups metil ($-\text{CH}_3$) i metilè ($-\text{CH}_2-$).³²

Entre 1050 i 1150 cm^{-1} es presenten bandes intenses (C) associades a les vibracions de tensió dels enllaços C-O, que formen part de l'esquelet glucosídic de la cel·lulosa.³²

Taula 22 Resum de les assignacions de l'espectre IR del cotó.

Longitud d'ona (cm^{-1})	Assignació
3200-3500	Vibració de tensió de l'enllaç O-H ³²
2900	Vibració de tensió de metil ($-\text{CH}_3$) i metilè ($-\text{CH}_2-$) ³²
1050-1150	Vibració de tensió de l'enllaç C-O ³²

A continuació es presenta l'espectre IR corresponent a la fragància pura, a la **Figura 19**, que permet identificar les bandes associades a les diferents funcionalitats químiques presents en la seva composició:

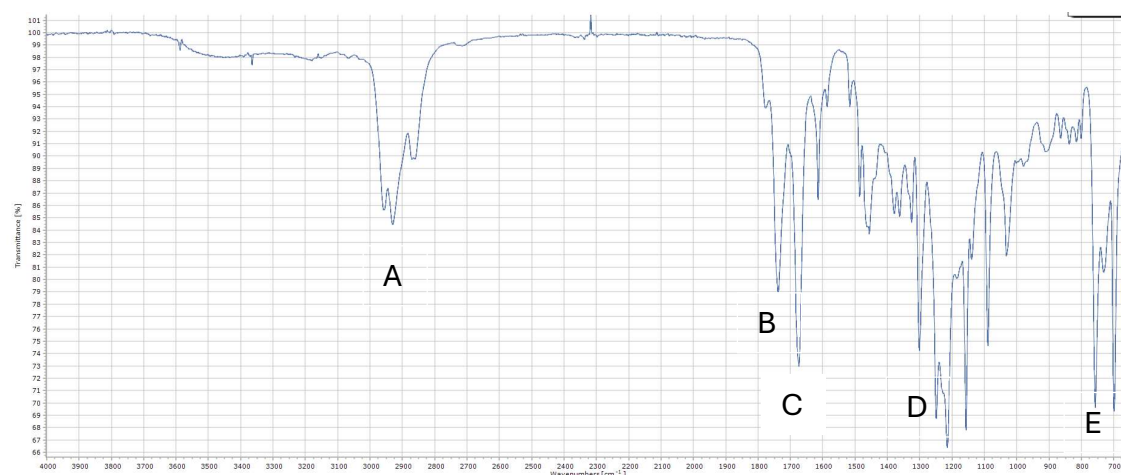


Figura 19 Espectre IR de la fragància Bio Sunsweet.

Entre 2950 i 2850 cm^{-1} , s'observa una banda ampla (A), la banda atribuïda a les vibracions de tensió dels enllaços C-H presents en grups metil ($-\text{CH}_3$) i metilè ($-\text{CH}_2-$), característics de cadenes alifàtiques.³²

A 1740 cm^{-1} , es detecta una banda estreta i intensa (B) associada a les vibracions de tensió de l'enllaç carbonil (C=O), indicativa de la presència de grups funcionals com èsters, cetones o aldehids. Es pot descartar la presència d'àcids carboxílics, ja que no es detecta la banda corresponent a la vibració de tensió de l'enllaç O-H.³²

Al voltant de 1670 cm^{-1} , apareix una altra banda estreta i intensa (C) que podria correspondre a diverses vibracions: tensió de l'enllaç C=O conjugat amb enllaços C=C o amb anells aromàtics, o bé a la tensió de l'enllaç C=C.³²

Entre 1100 i 1300 cm^{-1} , es troben diverses bandes intenses i definides (D) atribuïdes a les vibracions de tensió dels enllaços C-O, característiques dels grups èster.³²

Finalment, a 700 i 760 cm^{-1} , s'observen dues bandes estretes (E) que corresponen a vibracions de deformació fora del pla de l'enllaç C-H, habitualment associades a anells aromàtics.³²

Taula 23 Resum assignacions de l'espectre IR de la fragància Bio Sunsweet

Longitud d'ona (cm^{-1})	Assignació
2850-2950	Vibració de tensió dels grups metil ($-\text{CH}_3$) i metilè ($-\text{CH}_2-$) ³²
1740	Vibració de tensió de l'enllaç C=O ³²
1670	Vibració de tensió de l'enllaç C=O conjugat ³²
1100-1300	Vibracions de tensió de l'enllaç C-O dels grups èster ³²
700 i 760	Vibracions de deformació fora del pla de l'enllaç en un anell aromàtic ³²

Identificació de la banda clau

Si se sobreposen els dos espectres comentats, es pot observar clarament que la banda situada a 1740 cm^{-1} aproximadament, associada a la vibració de tensió del grup carbonil, és molt intensa en l'espectre de la fragància pura, mentre que no apareix en l'espectre del cotó sense tractar, per tant és un primer indicatiu de que pot ser una banda interessant pel que fa la quantificació de fragància mitjançant IR.

Un cop identificats els espectres del cotó i de la fragància pura, s'analitzen els espectres corresponents a les mostres de cotó impregnades amb solucions de fragància al 0,5 % i al 2 %.

En els espectres de les mostres impregnades, la banda és present, essent més intensa en la mostra amb una concentració del 2 % que en la del 0,5 %. Aquesta diferència d'intensitat és coherent amb el contingut de fragància present a cada mostra, i reforça la correlació entre la presència d'aquesta banda i la quantitat de fragància dipositada sobre el teixit.

La **Figura 20** mostra la superposició dels espectres del cotó, la fragància i els dos teixits de cotó amb la fragància aplicada, amb un ampliat en la zona corresponent a la banda de 1740 cm^{-1} .

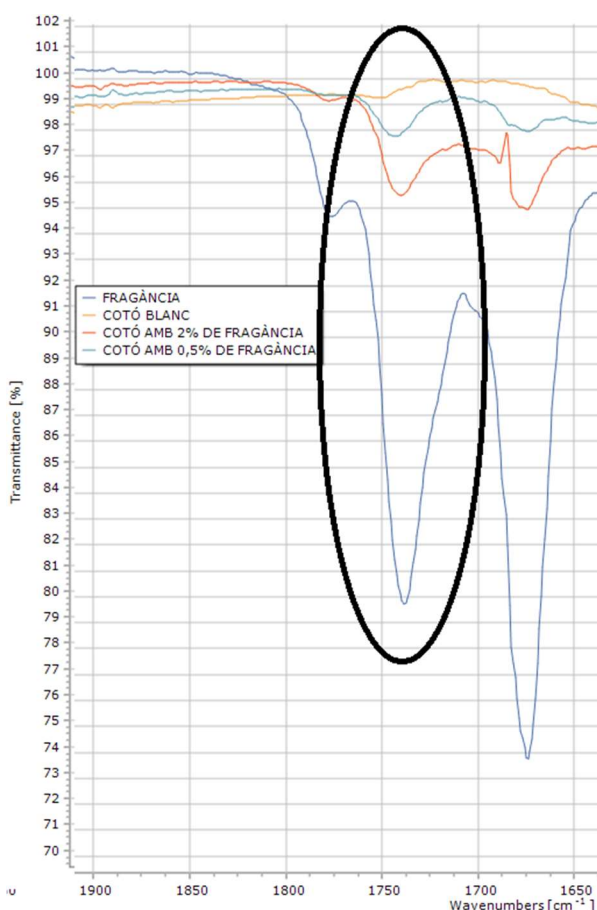


Figura 20 Espectre augmentat resultant de la superposició dels espectres del cotó pur, de la fragància pura i de les mostres del 0,5 i el 2% de fragància.

Tractament de les dades

Per a l'anàlisi i el tractament dels espectres IR s'ha utilitzat el programari Spectragryph, que ha permès gestionar i comparar els espectres obtinguts per a cada mostra. En primer lloc, per tal de reduir la variabilitat experimental i obtenir un espectre representatiu de cada cas, s'ha calculat la mitjana dels tres espectres obtinguts en la mesura per triplicat de cada mostra.

Posteriorment, s'ha realitzat un recàlcul de la transmitància mitjançant la funció integrada al programari, utilitzant la fórmula:

$$T = I / I_0$$

On I representa la intensitat de l'espectre de cada mostra i I_0 correspon a la intensitat d'un espectre de referència, en aquest cas, l'espectre del cotó sense cap tractament. Aquest càlcul ha permès obtenir espectres "relatius" que faciliten la comparació entre mostres amb diferents continguts de fragància.

Amb aquests espectres corregits, s'ha dut a terme la integració de l'àrea sota la banda característica de la fragància situada al voltant dels 1740 cm^{-1} . La integració s'ha realitzat utilitzant l'opció "*Integration with baseline*", que calcula l'àrea sota el pic dins d'uns límits definits (en aquest cas entre 1769 cm^{-1} i 1711 cm^{-1}) prenent com a línia base una recta entre els punts inicial i final seleccionats.

Els valors obtinguts per a cada mostra (mitjanes dels triplicats) es presenten a la **Taula 24**.

Taula 24 Representa el valor de la integració en cada mostra analitzada.

Prova	Valor d'integració
Blanc	-0,010
15	0,065
15 rascada	0,053
16	0,065
16 rascada	0,034
9	0,042
9 rascada	-0,021
10	-0,010
10 rascada	0,022
11	-0,282
11 rascada	0,053
12	-0,029
12 rascada	0,030
Producció d'ecopoltech rascada	0,018
Producció d'Ecopol Tech rascada	0,020
Solució 0,5% de fragància	0,203
Solució 2% de fragància	0,388
Fragància pura	1,667

Els valors d'integració obtinguts per a les mostres tractades amb fragància mitjançant el procés de rentat amb la rentadora (des de la mostra "Blanc" fins a la mostra "Producció d'Ecopol Tech rascada") són molt propers a zero i, en alguns casos, fins i tot inferiors als del blanc (cotó tractat només amb suavitzant i sense fragància), presentant valors negatius. Aquest fet indica que la presència de fragància en aquestes mostres és molt baixa o, fins i tot, inquantificable amb la metodologia emprada.

A més, les diferències observades entre les mostres són mínimes i no mostren cap tendència coherent ni correlació amb els resultats obtinguts en les proves olfactives. Aquesta situació suggereix que les petites variacions en els valors d'integració són més atribuïbles al soroll de fons de l'espectre que a diferències reals en la concentració de fragància.

Aquest comportament contrasta amb el cas de les mostres impregnades directament amb un 0,5% i un 2% de fragància, on s'observen valors d'integració clarament superiors. En aquestes mostres, la banda al voltant dels 1740 cm^{-1} presenta una intensitat proporcional a la concentració de fragància (cal tenir en compte que els valors de concentració de 0,5 i 2% no corresponen a la concentració real de la mostra). Tot i això, demostren que, a concentracions més altes, la tècnica pot diferenciar de manera fiable entre diferents nivells de concentració.

6. Conclusions

En aquest treball s'ha aconseguit encapsular de manera òptima i satisfactòria la fragància 1 mitjançant microcàpsules, i s'ha validat la viabilitat tècnica del procés a escala superior mitjançant un escalat, demostrant la seva reproductibilitat.

Paral·lelament, s'han sintetitzat correctament càpsules amb la fragància Bio Sunsweet, aplicant diferents idees proposades per millorar la *performance* de les càpsules produïdes a Ecopol Tech amb aquesta mateixa fragància, augmentat l'afinitat al cotó d'aquestes, quan s'utilitzen en aplicacions com suavitzants i detergents.

Les proves olfactivas indiquen que les nanocàpsules no resulten útils per a l'encapsulació de fragàncies, ja que no alliberen la fragància amb facilitat. En canvi, s'han obtingut bons resultats amb les microcàpsules, especialment amb la formulació que presenta un major percentatge d'amina grassa i amina hidrofílica, i que, consegüentment, genera càpsules amb morfologia més irregular. Aquesta formulació és la que obté millors resultats en les proves olfactivas. No obstant això, cap de les formulacions ha superat els valors obtinguts per la formulació de referència d'Ecopol Tech, per la qual cosa l'objectiu de millorar la *performance*, i per tant, l'afinitat de les càpsules, no s'ha assolit.

Pel que fa a les proves per a l'avaluació de les càpsules i la fragància, els resultats han estat poc satisfactoris. En les observacions amb microscopi electrònic de rastreig no s'han identificat les càpsules, i les proves per espectroscòpia infraroja no han estat capaces de quantificar les concentracions de fragància presents a les mostres. Aquest fet suggereix que el percentatge de càpsules que es manté retengut al cotó després del rentat i l'esbandit és massa baix per ser detectat amb aquestes tècniques. Tot i això, es considera que augmentar el percentatge de fragància encapsulada en les formulacions dels suavitzants podria permetre superar el llindar mínim de soroll de fons i facilitar l'avaluació de les diferències d'afinitat entre formulacions.

Finalment, atès que les proves olfactivas presenten una elevada variabilitat deguda a les diferències en la percepció dels participants, es conclou que basar tots els estudis en aquestes proves resulta poc fiable i que és necessari desenvolupar mètodes més objectius i robustos per avaluar l'afinitat i l'eficàcia de les formulacions.

In this work, fragrance 1 has been encapsulated optimally and satisfactorily through microcapsules, and the technical feasibility of the process at a larger scale has been validated through a scale-up, demonstrating its reproducibility.

At the same time, capsules with the Bio Sunsweet fragrance have been correctly synthesized, applying different ideas proposed to improve the performance of the capsules produced at Ecopol Tech with this same fragrance, increasing their affinity to cotton when used in applications such as softeners and detergents.

Olfactory tests indicate that nanocapsules are not useful for fragrance encapsulation, as they do not release the fragrance easily. In contrast, good results have been obtained with microcapsules, especially with the formulation that presents a higher percentage of fatty amine and hydrophilic amine, which consequently generates capsules with more irregular morphology. This formulation obtains the best results in olfactory tests. However, none of the formulations have surpassed the values obtained by the reference formulation of Ecopol Tech, so the objective of improving performance, and therefore, the affinity of the capsules, has not been achieved.

Regarding the tests for evaluating the capsules and the fragrance, the results have been unsatisfactory. In observations with scanning electron microscopy, the capsules have not been identified, and the infrared spectroscopy tests have not been able to quantify the concentrations of fragrance present in the samples. This suggests that the percentage of capsules retained on the cotton after washing and rinsing is too low to be detected with these techniques. Nevertheless, it is considered that increasing the percentage of fragrance encapsulated in the softener formulations could overcome the minimum background noise threshold and facilitate the evaluation of affinity differences between formulations.

Finally, since the olfactory tests present high variability due to differences in participants' perception, it is concluded that basing all studies on these tests is unreliable and that it is necessary to develop more objective and robust methods to evaluate the affinity and efficacy of the formulations.

7. Referències bibliogràfiques

- (1) Singh, S.; Sonkar, S. M.; Sengupta, S.; Sonkar, A.; Kapoor, N.; Tomar, G.; Gaur, S.; Bajaj, A. *The Chemistry of Essential Oil and Its Role as Natural Fragrance in Perfumes*; 2021. <https://www.researchgate.net/publication/363881991>.
- (2) Cortial, A.; Vocanson, M.; Loubry, E.; Briancon, S. Hot Homogenization Process Optimization for Fragrance Encapsulation in Solid Lipid Nanoparticles. *Flavour Fragr J* **2015**, 30 (6), 467–477. <https://doi.org/10.1002/ffj.3259>.
- (3) Mohamed, A. L.; Sedik, A.; Mosaad, M. M.; Othman, H. A. Imparting the Mosquito-Repellent and Fragrance Properties to Linen Fabric Using Different Natural Plants Oils without or via Silica Encapsulation Technique. *Results Chem* **2023**, 5, 100742. <https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2022.100742>.
- (4) Mamusa, M.; Resta, C.; Sofroniou, C.; Baglioni, P. Encapsulation of Volatile Compounds in Liquid Media: Fragrances, Flavors, and Essential Oils in Commercial Formulations. *Adv Colloid Interface Sci* **2021**, 298, 102544. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2021.102544>.
- (5) Luo, W.; Ma, Y.; Li, T.; Thabet, H. K.; Hou, C.; Ibrahim, M. M.; El-Bahy, S. M.; Xu, B. Bin; Guo, Z. Overview of MXene/Conducting Polymer Composites for Supercapacitors. *J Energy Storage* **2022**, 52, 105008. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.105008>.
- (6) Obi, B. E. Polymer Chemistry and Synthesis. *Polymeric Foams Structure-Property-Performance* **2018**, 17–40. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7755-6.00002-1>.
- (7) Tripodi, E.; Lazidis, A.; Norton, I. T.; Spyropoulos, F. Production of Oil-in-Water Emulsions with Varying Dispersed-Phase Content Using Confined Impinging Jet Mixers. *Ind Eng Chem Res* **2019**, 58 (32), 14859–14872. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00634>.
- (8) Feng, J.; Rodríguez-Abreu, C.; Esquena, J.; Solans, C. A Concise Review on Nano-Emulsion Formation by the Phase Inversion Composition (PIC) Method. *Journal of Surfactants and Detergents*. John Wiley and Sons Inc. July 1, 2020, pp 677–685. <https://doi.org/10.1002/jsde.12414>.
- (9) Leventis, N. Polyurea Aerogels: Synthesis, Material Properties, and Applications. *Polymers*. MDPI March 1, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14050969>.
- (10) Zavarise, C.; Cintrat, J. C.; Romero, E.; Sallustrau, A. Isocyanate-Based Multicomponent Reactions. *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry December 12, 2024, pp 39253–39267. <https://doi.org/10.1039/d4ra04152f>.
- (11) Lugolobi, I.; Memon, H. Chemical Structure and Modification of Cotton. In *Cotton Science and Processing Technology*; 2020; pp 417–432. https://doi.org/10.1007/978-981-15-9169-3_17.

- (12) Labrador Sánchez, H.; Osto, S. CARACTERIZACIÓN DE LA CELULOSA PROVENIENTE DEL LODO PAPELERO Y SU ESTERIFICACIÓN. *Revista de la Facultad de Ciencias* **2021**, 10 (2), 67–81. <https://doi.org/10.15446/rev.fac.cienc.v10n2.94003>.
- (13) Aitipamula, S.; Mothe, S. R.; Liangfeng, G.; Herk, A. M. van; Thoniyot, P. A Number Balance Approach for Estimation of Microcapsules Surface Affinity for Fabrics: Implications towards Sustainable Use of Microcapsules in Consumer Care and Specialty Chemicals. *Results in Surfaces and Interfaces* **2023**, 13. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100149>.
- (14) Serrano-Lotina, A.; Portela, R.; Baeza, P.; Alcolea-Rodríguez, V.; Villarroel, M.; Ávila, P. Zeta Potential as a Tool for Functional Materials Development. *Catal Today* **2023**, 423, 113862. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2022.08.004>.
- (15) Manga, M. S.; Adetomiwa, T.; Marks, S.; Gardy, J.; Blackburn, R. S.; Russell, S. J.; York, D. W. Deposition and Retention of Differently Shaped Micro-Particles on Textiles during Laundry Processing. *Powder Technol* **2022**, 398, 117143. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2022.117143>.
- (16) Hassabo, A.; Saad, F.; Hegazy, B.; Sediek, A.; Ghazal, H. The Use of Cationic Surfactants in the Textiles Industry. *Journal of Textiles, Coloration and Polymer Science* **2023**, 0 (0), 227–242. <https://doi.org/10.21608/jtcps.2023.216820.1189>.
- (17) Nelson, D. L.; Cox, M. M. Lehninger: Principles of Biochemistry; Cox, M. M., Hoskins, A. A., Eds.; Macmillan International Higher Education: New York, NY, 2021; pp 77–78.
- (18) Monllor, P.; Bonet, M. A.; Cases, F. Characterization of the Behaviour of Flavour Microcapsules in Cotton Fabrics. *Eur Polym J* **2007**, 43 (6), 2481–2490. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2007.04.004>.
- (19) Bonet Aracil, M. Á.; Monllor, P.; Capablanca, L.; Gisbert, J.; Díaz, P.; Montava, I. A Comparison between Padding and Bath Exhaustion to Apply Microcapsules onto Cotton. *Cellulose* **2015**, 22 (3), 2117–2127. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0600-8>.
- (20) Beć, K. B.; Grabska, J.; Huck, C. W. Physical Principles of Infrared Spectroscopy. *Comprehensive Analytical Chemistry* **2022**, 98, 1–43. <https://doi.org/10.1016/BS.COAC.2020.08.001>.
- (21) Smith, B. C. Infrared Spectroscopy of Polymers XIII: Polyurethanes. *Spectroscopy* **2023**, 38 (7), 14–16. <https://doi.org/10.56530/spectroscopy.fn3378a3>.
- (22) Abdullah, A.; Mohammed, A. Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics – HERVEX*; Băile Govora, 2018.
- (23) Cheng, K. L.; Zhu, D.-M. On Calibration of PH Meters. *Sensors* **2005**, 5, 209–219.

- (24) Pecora, R. Dynamic Light Scattering Measurement of Nanometer Particles in Liquids. *Journal of Nanoparticle Research* **2000**, *2* (2), 123–131. <https://doi.org/10.1023/A:1010067107182>.
- (25) Stetefeld, J.; McKenna, S. A.; Patel, T. R. Dynamic Light Scattering: A Practical Guide and Applications in Biomedical Sciences. *Biophysical Reviews*. Springer Verlag December 1, 2016, pp 409–427. <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>.
- (26) Blondeau, P.; Picci, S.; Jennifer Habay. Fabric Softener Composition. EP1279726A1, January 29, 2003.
- (27) The University of Gothenburg. *SEM sample preparation techniques*. The University of Gothenburg.
- (28) García-Ochoa, F.; Santos, V. E.; Casas, J. A.; Gómez, E. Xanthan Gum: Production, Recovery, and Properties. *Biotechnol Adv* **2000**, *18* (7), 549–579. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(00\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(00)00050-1).
- (29) Thonart, P.; Paquot, M.; Hermans, L.; Alaoui, H.; d'Ippolito, P. Xanthan Production by Xanthomonas Campestris NRRL B-1459 and Interfacial Approach by Zeta Potential Measurement. *Enzyme Microb Technol* **1985**, *7* (5), 235–238. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(85\)80009-0](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(85)80009-0).
- (30) Shashkina, Y. A.; Zaroslov, Y. D.; Smirnov, V. A.; Philippova, O. E.; Khokhlov, A. R.; Pryakhina, T. A.; Churochkina, N. A. Hydrophobic Aggregation in Aqueous Solutions of Hydrophobically Modified Polyacrylamide in the Vicinity of Overlap Concentration. *Polymer (Guildf)* **2003**, *44* (8), 2289–2293. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00043-0).
- (31) Bedeian, A. G.; Mossholder, K. W. On the Use of the Coefficient of Variation as a Measure of Diversity. *Organ Res Methods* **2000**, *3* (3), 285–297. <https://doi.org/10.1177/109442810033005>.
- (32) Shriner, R. Lloyd. *The Systematic Identification of Organic Compounds*; Wiley, 2004.