

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TESIS DOCTORAL

“ENCAPSULACIÓN DE ACEITES ESENCIALES FUNCIONALES
PARA SU APLICACIÓN EN AGRICULTURA”

Autor:

Marcela Ferrándiz García

Dirigida por:

Dra. M^a Ángeles Bonet Aracil

Dr. David García Sanoguera

Diciembre de 2015

***Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y
no en el resultado.***

Un esfuerzo total es una victoria completa.

Mahatma Ghandi

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer en estas líneas la ayuda que muchas personas y colegas me han prestado durante el proceso de investigación y redacción de este trabajo. En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores, la Dra. M^a Angeles Aracil y Dr. David García sin su ayuda y su interés, esta tesis difícilmente habría llegado a concluirse en los plazos y forma que hoy tiene.

También a mi compañera de estudios y en la universidad, la Dra. Lucia Capablanca, por haberme orientado en todos los momentos que necesité sus consejos.

A mis compañeros de trabajo en el Grupo de Investigación de Biotecnología en AITEX por su apoyo, consejos y ánimos.

También procede que, agradezca al IVACE el Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial el apoyo económico directo a la realización de una parte de esta Investigación, y a AITEX por potenciar esta línea de investigación como estratégica para el Instituto.

Y concluyo: gracias a mi familia y a mi pareja, Nacho, por su paciencia y comprensión durante las muchas horas que les he robado.

RESUMEN

La aplicación de las microcápsulas se ha extendido en los últimos años en diversos sectores tan diferentes como el alimentario, médico, cosmético o textil por los beneficios que estos sistemas presentan, con respecto al empleo de los compuestos activos sin encapsular. Las microcápsulas consiguen una liberación progresiva y eficaz de moléculas altamente volátiles para garantizar su funcionalidad en el tiempo.

Los aceites esenciales son fracciones líquidas volátiles biosintetizadas por las plantas que presentan propiedades muy interesantes, como su capacidad antimicrobiana, insecticida o pesticida.

Con el fin de aprovechar estas propiedades de los aceites para su aplicación en agricultura, se ha estudiado su microencapsulación mediante diferentes técnicas: secado por atomización, polimerización interfacial y co-extrusión/gelificación, pues cada una de ellas permite el empleo de unos materiales membrana, y condiciones de operación diferentes que dan lugar a microcápsulas con propiedades muy diversas.

Las microcápsulas desarrolladas han sido caracterizadas mediante diferentes técnicas. El análisis térmico realizado mediante análisis de calorimetría diferencial (DSC) ha proporcionado información útil sobre la estabilidad térmica de los materiales de partida para seleccionar las condiciones del proceso de microencapsulación más adecuadas, así como determinar la estabilidad térmica de las microcápsulas obtenidas. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha determinado el estado y morfología de las microcápsulas. Por su parte, la espectroscopia de infrarrojos (FTIR) ha permitido corroborar la presencia de los aceites esenciales en el interior de las microcápsulas, al igual que el ensayo antimicrobiano realizado.

En paralelo al desarrollo de las microcápsulas, se ha estudiado la obtención de un sustrato textil biodegradable que sirva de vehículo para aplicar las microcápsulas. El sustrato textil ha consistido en un tejido no tejido, elaborado a partir de residuos de poda del cáñamo, con una elevada capacidad de desintegración, que puede englobarse en el campo de las bio-mantas de aplicación en agricultura. Las microcápsulas han sido aplicadas sobre el tejido no tejido mediante la aplicación de un ligante, en este caso se ha estudiado el uso de dos polímeros naturales completamente biodegradables, dada la aplicación final del sustrato. Los tejidos no tejidos han sido caracterizados mediante diferentes técnicas, entre ellas, se ha evaluado la capacidad antimicrobiana y, la resistencia a la intemperie en condiciones reales.

Con el desarrollo de esta investigación se pretende aprovechar las posibilidades que la microencapsulación ofrece, con el fin de funcionalizar un producto dotándolo de un mayor valor añadido manteniendo el concepto de sostenibilidad.

RESUM

L'aplicació de microcàpsules s'ha estès al llarg dels últims anys a sectors industrials tan diferents com l'alimentari, cosmètic, mèdic o tèxtil, a causa dels beneficis que aquests sistemes presenten, respecte a l'ús dels compostos actius sense microencapsular. Les microcàpsules aconseguixen una alliberació eficaç i gradual de molècules molt volàtils que garanteix la seua funcionalitat al llarg del temps.

Els olis essencials són fraccions líquides volàtils biosintetitzades per les plantes que tenen propietats molt interessants, com antimicrobianes, insecticides o pesticides.

Amb la finalitat d'aprofitar aquestes propietats dels olis per a la seua aplicació en agricultura, s'ha estudiat la seua microencapsulació mitjançant diferents tecnologies: assecament per polvorització, polimerització interfacial i co-extrusió/gelificació, ja que cadascuna d'elles permet l'ús d'uns materials membrana, així como d'unes condicions d'encapsulació diferents que donen lloc a microcàpsules amb propietats molt concretes.

Les microcàpsules desenvolupades han sigut caracteritzades mitjançant diferents tècniques. L'anàlisi tèrmic realitzat per calorimetria diferencial (DSC) ha permès obtenir informació útil sobre l'estabilitat tèrmica dels materials per tal de seleccionar les condicions de procés per a la microencapsulació més òptimes. Mitjançant la microscòpia electrònica de barreig (SEM) s'ha obtingut informació de l'estat i morfologia de les microcàpsules. D'altra banda, l'Espectroscòpia Infraroja per Transformada de Fourier (FTIR) corrobora la presència dels olis a l'interior de les microcàpsules, així com també ho feu l'assaig antimicrobià.

Paral·lelament al desenvolupament de les microcàpsules s'ha estudiat l'obtenció d'un substrat tèxtil biodegradable, per utilitzar-lo com a vehicle per aplicar les microcàpsules. Aquest substrat tèxtil ha estat format per un teixit no teixit obtingut a partir de residus de les plantes de cànem, amb gran capacitat de desintegració, el qual pot classificar-se dintre de les conegudes com a bio mantos d'aplicació en agricultura. Les microcàpsules s'han aplicat sobre el teixit no teixit mitjançant l'aplicació d'un lligam, en aquest cas s'ha estudiat l'ús de dos polímers naturals completament biodegradables, donada l'aplicació final. Els teixits no teixits han estat caracteritzats per diferents assajos, entre ells, l'evolució de la capacitat antimicrobiana i la resistència en condicions reals.

Amb el desenvolupament d'aquesta investigació es pretén aprofitar les possibilitats que ofereix la microencapsulació, amb la finalitat d'obtenir un producte de valor agregat mantenint la sostenibilitat.

ABSTRACT

The application of microcapsules has been spread in recent years in many different sectors such as food, medical, cosmetic and textile due to the benefits that these systems have, with respect to the use of the unencapsulated active compounds. The microcapsules get a progressive and effective release of highly volatile to ensure their functionality over time molecules.

Essential oils are volatile liquid fractions biosynthesized by plants that have very interesting properties, such as antimicrobial, insecticide or pesticide capacity.

To take advantage of these properties of oils for use in agriculture, the microencapsulation has been studied by different techniques: spray drying, interfacial polymerization and co-extrusion/gelling, because each technique allows the use of a membrane material, and different operating conditions which result in microcapsules with very different properties.

The microcapsules developed were characterized by using different techniques. Thermal analysis using Differential Scanning Calorimetry (DSC) has provided useful information about the thermal stability of the starting materials to select conditions most suitable microencapsulation process, and to determine the thermal stability of the microcapsules obtained. By using electron microscopy (SEM) state and morphology of the microcapsules were determined. Meanwhile, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) has corroborated the presence of essential oils inside the microcapsules, such as the antimicrobial trial performed.

Parallel to the development of the microcapsules, obtaining a biodegradable textile substrate to serve as a vehicle for applying microcapsules has been studied. The textile substrate consisted of a nonwoven fabric made from hemp pruning waste with a high capacity for disintegration, which can be encompassed in the field of bio blankets application in agriculture.

Microcapsules have been applied on the nonwoven fabric by applying a binder; in this case, the use of two completely biodegradable natural polymers was studied, given the final application substrate. Nonwoven fabrics have been characterized by different techniques, among them; the antimicrobial activity and resistance to weathering under real conditions were evaluated.

With the development of this research it is intended to harness the potential provided by microencapsulation, in order to functionalize a product providing it with greater added value while maintaining the concept of sustainability.

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

SÍMBOLO	TÉRMINO	UNIDAD
SA	Secado por atomización	-
PI	Polimerización Interfacial	-
CO	Co-extrusión/gelificación	-
Oreg	Aceite de orégano	-
Sal	Aceite de salvia	-
GA	Goma arábica	-
PA	Poliamida	-
PU	Poliuretano	-
PYA	Poliurea	-
AE	Aceite esencial	-
Alg	Alginato	-
Chi	Quitosano	-
EtOH	Etanol	-
SEM	Microscopía óptica	-
FTIR	Espectroscopia infrarroja	-
TGA	Termogravimetría	-
DSC	Calorimetría diferencial	-
GC	Cromatografía de gases	-
MS	Espectrómetro de masas	-
T ^a	Temperatura	°C
Tinlet	Temperatura de entrada	°C
F	Flujo de atomización	m ³ h ⁻¹
%B	Potencia de la bomba	%
%A	Potencia de aspiración	%
A:B	Relación másica	-
rpm	Revoluciones por minuto	rpm
Q	Caudal	mL/h
T _{1/2}	Tiempo de liberación medio	s
SV	Sólidos volátiles	g
m _i	Masa inicial	g
m _f	Masa final	g
DM _i	Masa inicial residuo seco	%
VS _i	Contenido inicial SV residuo	%
DM _f	Masa final del compost húmedo	g
VS _f	Masa final compost seco	%
D _i	Grado de desintegración inicial	%
D _f	Grado de desintegración final	%
sms	Sobre materia seca	g
smh	Sobre materia húmeda	g

ÍNDICE:

I. INTRODUCCIÓN	21
1. LA INDUSTRIA TEXTIL. INNOVACIÓN Y SOSTENIBILIDAD.....	22
1.1. AGROTEXTILES	24
1.2. LA ENCAPSULACIÓN.....	31
2. AGROTEXTILES DE FIBRAS NATURALES.....	41
2.1. POLIMEROS BIODEGRADABLES	42
3. MICROENCAPSULACIÓN DE ACEITES ESENCIALES.....	49
3.1. LOS ACEITES ESENCIALES Y SUS PROPIEDADES	49
3.2. ACEITES ESENCIALES CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS E INSECTICIDAS.....	51
3.3. LA MICROENCAPSULACIÓN DE ACEITES ESENCIALES	55
4. MÉTODOS DE APLICACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS A LOS TEXTILES	57
4.1. APLICACIÓN POR IMPREGNACIÓN	58
4.2. PULVERIZADO.....	60
4.3. RECUBRIMIENTO.....	60
4.4. POLÍMEROS NATURALES COMO RECUBRIMIENTO	62
5. BIBLIOGRAFÍA.....	65
II. PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS	77
1. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	78
2. OBJETIVO.....	81
3. PLANIFICACIÓN.....	82

III. EXPERIMENTAL	87
1. IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES.....	88
1.1. ACEITES ESENCIALES (CORE).....	89
1.2. MATERIALES MEMBRANA O ENCAPSULANTES (SHELL).....	89
1.3. MATERIALES TEXTILES.....	90
1.4. LIGANTES EMPLEADOS PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE LAS BIO-MANTAS ..	90
2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y ANALÍTICAS.....	91
2.1. TÉCNICAS DE OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICROCÁPSULAS.....	91
2.2. TÉCNICAS DE OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NO TEJIDOS	119
3. MATRIZ DE EXPERIMENTOS	128
3.1. DESARROLLO DE MICROCÁPSULAS.....	128
3.2. DESARROLLO DE NO TEJIDOS.....	145
4. BIBLIOGRAFÍA.....	150
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	153
1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS MICROCÁPSULAS	155
1.1. DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LAS MICROCÁPSULAS	155
1.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE LAS MICROCÁPSULAS.....	168
1.3. DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS	173
1.4. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS.....	186
1.5. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL DE ACEITES ESENCIALES EN LAS MICROCÁPSULAS.....	201
1.6. CONCLUSIONES PARCIALES.....	202
2. CARACTERIZACIÓN FUNCIONAL DE LAS MICROCÁPSULAS	206
2.1. ESTUDIO DE LIBERACIÓN DEL ACTIVO (CINÉTICA DE LIBERACIÓN)	206
2.2. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA.....	216
2.3. CONCLUSIONES PARCIALES.....	218

3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS NO-TEJIDOS	220
3.1.	GRAMAJES	220
3.2.	DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE DESINTEGRACIÓN	220
3.3.	CONCLUSIONES PARCIALES	229
4.	CARACTERIZACIÓN DE LOS NO-TEJIDOS FUNCIONALIZADOS	230
4.1.	DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA PENETRACIÓN DE AGUA.....	230
4.2.	DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA AL MOJADO SUPERFICIAL	231
4.3.	DETERMINACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS EN LAS AGUAS.....	232
4.4.	DETERMINACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS SOBRE LOS NO-TEJIDOS	232
4.5.	DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA INTEMPERIE	238
4.6.	DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA.....	247
4.7.	CONCLUSIONES PARCIALES	248
5.	BIBLIOGRAFIA.....	250
V.	CONCLUSIONES	253
1.	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS MICROCÁPSULAS	255
1.1.	DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LAS MICROCÁPSULAS	255
1.2.	DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE LAS MICROCÁPSULAS.....	257
1.3.	DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS	258
1.4.	DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS.....	259
1.5.	DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL DE ACEITES ESENCIALES EN LAS MICROCÁPSULAS.....	259
2.	CARACTERIZACIÓN FUNCIONAL DE LAS MICROCÁPSULAS	261
2.1.	DETERMINACIÓN DE LA LIBERACIÓN DEL ACTIVO (CINÉTICA DE LIBERACIÓN).....	261
2.2.	DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA.....	262
3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS NO-TEJIDOS	263
3.1.	DESINTEGRACIÓN	263
4.	CARACTERIZACIÓN DE LOS NO-TEJIDOS FUNCIONALIZADOS	264
4.1.	DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA PENETRACIÓN DE AGUA.....	264

4.2.	DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA AL MOJADO SUPERFICIAL	264
4.3.	DETERMINACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS EN LAS AGUAS.....	265
4.4.	DETERMINACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS SOBRE LOS NO-TEJIDOS	265
4.5.	DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA INTEMPERIE	265
4.6.	DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA.....	266
5.	CONCLUSIONES FINALES.....	267
VI.	INVESTIGACIONES FUTURAS	269
VII.	LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS.....	273

I. INTRODUCCIÓN

ENCAPSULACIÓN DE ACEITES ESENCIALES FUNCIONALES
PARA SU APLICACIÓN EN AGRICULTURA

1. LA INDUSTRIA TEXTIL. INNOVACIÓN Y SOSTENIBILIDAD.

El sector textil es un sector tradicional con una enorme complejidad debido a la multitud de procesos que en él tienen lugar, así como a la enorme aplicabilidad de sus productos en sectores tan diferentes como: la indumentaria, el textil hogar, la medicina, la construcción, la agricultura, etc.

Esta diversificación de los productos textiles ha hecho que el sector esté en continua evolución. Para ello, la innovación en los productos ha sido un pilar fundamental en la actual coyuntura a nivel mundial, lo cual ha permitido a las empresas españolas mantenerse en el mercado, frente a la dura competencia existente por parte de los productos y empresas asiáticas.

En este sentido la obtención de productos técnicos de valor añadido y la componente medioambiental asociada a los productos, son las dos líneas de innovación sobre las que las empresas españolas están centrando sus esfuerzos actualmente.

La agricultura es un sector de aplicación de productos textiles no tradicional, siendo muchas las aplicaciones y la variedad de productos generados para mejorar las condiciones productivas.

La incorporación de los textiles en agricultura ha supuesto una mejora tecnológica evidente, convirtiéndose en muchos casos en un elemento fundamental para los modernos cultivos forzados. Los materiales tejidos han aportado mejoras en las propiedades de los materiales preexistentes y en muchas ocasiones nuevas alternativas productivas. Por otra parte, no cabe duda de que contribuyen a la sostenibilidad por su duración y, por disminuir la utilización de recursos naturales (ahorro energético e hídrico), resultando en algunos casos biodegradables y, en los otros casos casi siempre reciclables.

Casi el 80% de los agrotexiles se emplean en funciones de protección de cultivos (Figura. I. 1.1). Los tejidos permiten modificar el entorno de las plantas para mejorar su capacidad reproductora, sus posibilidades de desarrollo y su potencial de rendimiento.

Las diferencias entre la calidad de los cultivos sin protección y los protegidos por agrotexiles (en general denominadas, mallas) son enormes. El uso de agrotexiles aumenta el rendimiento de las cosechas, evita la desecación del suelo, facilita la recolección y tratamientos, disminuyendo el uso de fertilizantes, fitosanitarios y de

agua; mejora la calidad de los productos; favorece la precocidad de las cosechas y los cultivos no estacionales.



a)



b)

Figura. I. 1.1.- Diferentes tipos de Malla: a) Mallas contra el pedrisco. b) Dcha. malla contra las heladas.

En este sentido la obtención de agrotexiles completamente biodegradables es una solución a los problemas de impacto ambiental generados por estos productos, sin disminuir la producción de los cultivos. Es por ello, que estos agrotexiles pueden emplearse además como un vehículo para liberar de forma controlada sustancias activas con propiedades beneficiosas para las plantas (nutrientes, pesticidas, etc), mediante la encapsulación, lo cual es todo un reto en el ámbito de la sostenibilidad en el sector agrícola.

La encapsulación es una tecnología que permite multitud de aplicaciones en la industria textil, desde el desarrollo de nuevos productos que incluyan compuestos activos encapsulados para conseguir nuevas propiedades sobre los sustratos textiles, como es el caso por ejemplo de los cosmetotexiles [I. 1], hasta la obtención de procesos con una componente medioambiental asociada, tras la encapsulación de contaminantes. [I. 2]

1.1. AGROTEXTILES

Hay muchas posibilidades de uso para los agrotexiles: en el exterior y en invernaderos, en agroempresas y jardines privados, como recubrimiento del suelo, mallas de sombreado o anti-granizo, redes de protección contra pájaros y plagas (Figura. I. 1.2).

Las materias primas más utilizadas en mallas de protección de cultivos son, principalmente, las poliolefinas (Polietileno de alta densidad (HDPE) virgen y polipropileno), que constituyen un 85% del total de las fibras empleadas en agrotexiles; se emplean también, en menor porcentaje, el poliéster y la poliamida. En

otras aplicaciones de los agrotexiles se utilizan, además fibras naturales (yute, esparto, cáñamo, etc.).

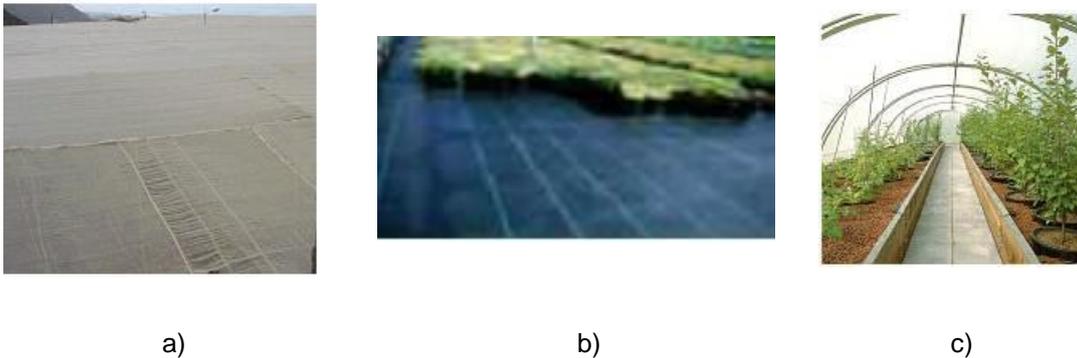


Figura. I. 1.2.- Distintos ejemplos de agrotexiles: a) Invernadero con cubierta textil; b) Cultivo hidropónico y c) Protección de cultivo.

A las materias primas empleadas, especialmente las poliolefinas, se les debe agregar aditivos que mejoren la resistencia de los polímeros a la acción de las radiaciones UV y, por tanto, su durabilidad.

Las tecnologías de fabricación de los agrotexiles empleados en protección de cultivos son las de los tejidos de calada, de punto por urdimbre y las telas no tejidas. En el caso de las mallas de calada y de punto, se pueden fabricar con monofilamentos y/o cintas o rafia. Por lo general, los monofilamentos empleados para la elaboración de mallas agrícolas oscilan entre 0,21 a 0,30 mm de diámetro; un mayor diámetro garantiza más resistencia y la posibilidad de incluir mayor proporción de estabilizante, con lo que es posible garantizar por un periodo más prolongado de tiempo su duración; sin embargo, a medida que la malla se hace más densa se reduce la capacidad de ventilación.

Los tipos de telas empleadas presentan estructuras variadas y acordes con la función protectora a realizar, y dependen de la tecnología de fabricación, del diámetro de las cintas o de los monofilamentos (en el caso de tejidos), los pesos por metro cuadrado, el ancho del tejido, los colores (negro, blanco y verde, principalmente), etc.

Las aplicaciones de los textiles en agricultura son:

PROTECCIÓN FRENTE A LAS INCLEMENCIAS DEL TIEMPO:

El textil es empleado para reducir los daños producidos por las inclemencias ambientales adversas interponiéndose entre ellas y el cultivo. A continuación se muestra los distintos tipos dependiendo de riesgo climático que cubren.

A. Mallas antigranizo.

Este tipo de mallas permite proteger los cultivos en zonas afectadas por granizo, previniendo graves daños y costosas pérdidas de áreas cultivadas, puesto que puede comprometer las producciones de los siguientes años si afecta a la parte leñosa de la planta.

Son mallas tipo Raschel o de calada (cuando se requiere una baja elasticidad) de monofilamento de polietileno de alta densidad, con tratamiento UV. Se caracterizan por tener una elevada resistencia mecánica. Habitualmente, presentan refuerzos en los orillos y en la parte central, de manera que, los esfuerzos causados por la lluvia e impactos se distribuyen uniformemente.

B. Mallas cortavientos.

Son mallas que, sin cortar la ventilación, reducen los daños causados por vientos fuertes; al tiempo que reducen la salinidad de los cultivos cercanos al mar, al impedir la entrada de las partículas salinas.

Se pueden fabricar tanto con la tecnología de calada o de punto, con monofilamento de polietileno de alta densidad. Al igual que las mallas antigranizo, presentan refuerzos laterales. Las características son muy similares a las mallas antipedrisco, si bien, la distancia entre las cadenetras (en el caso de los tejidos de punto) es superior.

C. Protección de las heladas.

Habitualmente se emplean telas no tejidas microporosas de polipropileno estabilizado a los rayos UV. Los gramajes oscilan entre 15 g/m² a 90 g/m², dependiendo de este valor, se provee al cultivo de una protección contra el frío o protección contra las heladas. Presentan niveles de permeabilidad, ventilación y barrera microbiana adecuados a las necesidades de cada tipo de cultivo.

Además, protegen eficazmente contra el viento y los insectos, mejorando el rendimiento y la calidad de los cultivos de verduras. Crean un microclima que favorece el crecimiento de los cultivos, siendo al mismo tiempo permeables al agua y al aire.

PROTECCIÓN FRENTE ANIMALES Y PLANTAS.

El tejido es empleado como una barrera física ya que se interpone entre los animales e insectos y los cultivos, evitando que entren en contacto. Se encuentran divididas en:

A. Mallas anti-insectos.

Principalmente, se fabrican a partir de monofilamentos de polietileno de alta densidad, poliamida o polipropileno (con aditivos para protección antioxidante y de rayos ultravioleta) mayoritariamente mediante la tecnología de calada o punto por urdimbre y, con gran variedad en el grado de tupidez, para según el tipo de insecto predominante en la zona de cultivo.

Se caracterizan por ser mallas con un reducido tamaño de poro, de manera que impiden que un gran número de insectos (áfidos, trip, mosca blanca, pulga y otros insectos pequeños, incluso mariposas) puedan acceder al interior de las instalaciones que están totalmente cerradas, reduciendo así el peligro que ocasionan las plagas. De esta manera, se reduce la aplicación de productos insecticidas y químicos, tratamientos con herbicidas y pesticidas, logrando cultivos más saludables.

Además de proteger contra los insectos, actúan como protección general contra el viento, la lluvia abundante, las variaciones rápidas de temperatura y contra los pájaros.

B. Mallas antipájaros.

Generalmente, son mallas de tejido de punto fabricadas con monofilamentos de polietileno. Según la forma del ligado, concurren en el mercado varios tipos de mallas antipájaro; aunque las más utilizadas son las romboidales (tipo tul) y cuadradas (tipo marquisette) respectivamente.

En este último caso, ofrecen una ventaja adicional para el agricultor, ya que cumplen la doble función de proteger los cultivos de la depredación de los pájaros al mismo tiempo constituyen una efectiva protección contra la acción del granizo en los cultivos que así lo requieren.

Tanto en un caso como en otro, el tamaño de las aberturas de malla está en función del tipo de protección.

C. Mallas antiplantas.

Evitan el crecimiento de malas hierbas alrededor de la planta de interés, para evitar que compitan por los nutrientes y el agua en detrimento del cultivo. Generalmente son de color negro para evitar el paso de la luz.

PROTECCIÓN CLIMÁTICA.

Utilizando el textil como forma de modificar las condiciones ambientales del entorno de la planta, protegiendo de las radiaciones solares. Así se distingue entre:

A. Mallas de sombreado.

Las mallas sombreadoras cumplen la función de proporcionar a las plantas condiciones micro climáticas apropiadas. A cada planta cultivada se le debe adecuar el porcentaje de sombra requerido para cada fase de su desarrollo.

Los tipos de malla varían según el porcentaje de sombra o protección que se desea dar al cultivo. Los colores hacen variar el espectro luminoso que llega al cultivo. Es por este motivo que, en el mercado, existen una gran variedad de mallas sombreadoras, que son definidas sobre la base del porcentaje de sombra que proporcionan a las plantas que crecen bajo ellas.

Tanto las columnas de cadenetas o los hilos de urdimbre, como las tramas insertadas, son de polipropileno. La dirección longitudinal (cadenetas o urdimbre) se elabora con monofilamentos, mientras que las tramas se insertan en forma de cintas.

Las mallas fabricadas con la tecnología Raschel se presentan en una amplia variedad de tramados, proporcionando distintos porcentajes de sombra (varían de acuerdo con las necesidades específicas) y oscilan entre 20-95%. Sin embargo, las mallas de calada, debido a la inestabilidad estructural, para porcentajes de sombra bajos, presentan una gama de productos más reducida (55-90% sombra).

Algunas mallas de sombreado se fabrican con cintas aluminizadas, con lo que aporta además la función de pantalla térmica.

B. Pantallas térmicas.

El objetivo es reflejar la radiación tanto la visible como la infrarroja, en función de las necesidades del cultivo. Se emplean también para disminuir el calor convectivo y radiactivo, en forma de emisión de radiación de onda larga, durante la noche.

Las pantallas térmicas suelen ser de poliéster o de polietileno, con una o dos caras aluminizadas. Las más eficientes son las que tienen ambas caras aluminizadas, ya que consiguen una temperatura del cultivo más alta.

Principalmente, son tejidos de punto por urdimbre, aunque también se pueden fabricar en calada. Las cintas aluminizadas son de unos 5 mm de anchura, colocadas de forma paralela entre ellas y formando una tela por la unión con cadenetas de filamentos de poliéster.

Las tiras de aluminio pueden reflejar hasta el 90% de la radiación solar. Con estas pantallas se consigue una disminución de la temperatura en verano, y un aumento durante el invierno, ahorrando en la climatización.

Algunos de los datos que definen y son característicos de estos productos son:

- Porcentaje de sombra (%)
- Gramaje (g/m^2)
- Porcentaje reflexión (%)

C. Pantallas de oscurecimiento.

Al igual que las anteriores, se utilizan para disminuir la radiación incidente sobre el cultivo, reduciendo la intensidad luminosa, con el fin de adaptarla a las necesidades de ciertas especies de plantas ornamentales o flores.

En el caso de las pantallas totalmente opacas, su uso va encaminado a limitar las horas de luz para regular el fotoperiodo de los cultivos. Están constituidas, generalmente, por una malla doble compuesta por una capa de poliéster o polietileno negro y otra aluminizada en la parte superior. Estas pantallas pueden llegar a ofrecer un oscurecimiento casi total, permitiendo un perfecto control de la duración del día en cultivos ornamentales.

OTROS USOS.

En este apartado se enmarcan distintos productos que se emplean en el sector agrotéxtil pero con diferentes funciones que no tienen que ver con el incremento de la producción de los cultivos.

A. Mallas de recolección.

Son aquellas que se emplean para facilitar la recogida de frutos que caen al suelo, como ejemplos clásicos la aceituna o la almendra. El tamaño vendrá determinado por el fruto a recoger.

B. Mallas de entutorar.

Se encargan de guiar el crecimiento de la planta especialmente en aquellas plantas trepadoras. Suelen ser redes con gran tamaño de poro, para que la planta se desarrolle entre ellos.

C. Sacos y mallas para el transporte.

Son aquellas redes que se emplean para transportar los productos hortofrutícolas de forma individual o en lotes hasta su destino final.

1.2. LA ENCAPSULACIÓN

La encapsulación es definida como la tecnología mediante la cual se logra confinar compuestos activos dentro de una matriz polimérica. Esta técnica crea un microambiente en el sistema capaz de controlar las interacciones entre el interior y el exterior. [I. 3]

La encapsulación se emplea con diferentes objetivos:

- Proteger compuestos activos
 - Retardar su degradación
 - Separar sustancias incompatibles
 - Estabilidad (volatilidad)

- Modificar las propiedades de los compuestos activos
 - Enmascarar olores o sabores

- Permitir una difusión lenta y controlada
 - Duración en el tiempo
 - Extender la vida útil del producto y su efectividad

- Transformar líquidos en sólidos
 - Facilidad de manejo

- Conseguir eliminar un compuesto del medio
 - Atrapar contaminantes

1.2.1. Microencapsulación

La microencapsulación surgió a partir de la industria papelera entre los años cuarenta y cincuenta cuando Barret K. Green de la National Cash Register Corporation, tuvo la necesidad de generar múltiples fotocopias de papel sin utilizar el papel de carbón, inventando de esta manera el papel autocopiante. Desde la comercialización de este producto a finales de los años 60, se han utilizado sólo en los EE.UU., más de 110.000 toneladas, y todavía se usan en infinidad de formulaciones y páginas múltiples. [I. 4 - I. 6]

Desde entonces la técnica de microencapsulación ha sido mejorada, adaptando sus características a multitud de aplicaciones. Destaca la industria farmacéutica, médica, textil, alimentos [I. 7], pesticida [I. 8], cosmética, química [I. 9],

agroquímica [I. 10], fragancias, tintes, agentes antimicrobianos [I. 11], biomédica [I. 12-I. 14] y de plásticos [I. 7].

1.2.1.1. Concepto de microcápsula

Las microcápsulas son partículas individuales o gotas de un material activo (core, núcleo o fase interna) que han sido rodeadas por una cubierta (shell, membrana o fase externa), como se representa en la Figura. I. 1.3, obteniéndose partículas de un tamaño entre 1 y 100 μm . [I. 15]

La microcápsula más simple posee una estructura que está compuesta por dos elementos, el material activo y una delgada pared que envuelve al primero.

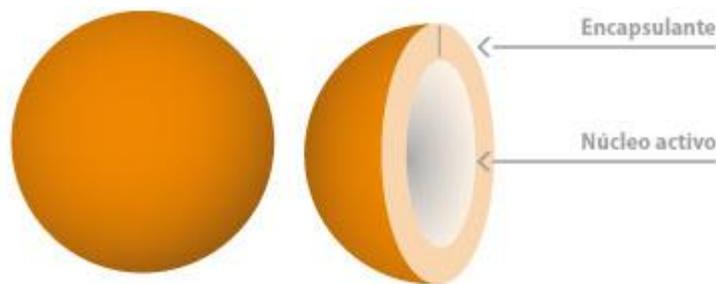


Figura. I. 1.3.- Estructura de una microcápsula simple

Existen diferentes tipos de microcápsulas más complejas, que según su estructura se pueden clasificar como: microcápsulas de sistema reservorio o capsular y microcápsulas en sistema matricial (Figura. I. 1.4): [I. 16]

- Sistema reservorio o capsular: el material activo se encuentra incluido en una especie de reservorio, que puede ser de naturaleza líquida o sólida, el cual se haya envuelto por una fina película del material de recubrimiento. En la Figura. I. 1.4 puede observarse el caso de una partícula con el interior lleno (Figura. I. 1.4 a)), o bien con el interior parcialmente vacío creando una microcápsula hueca (Figura. I. 1.4 b)).
- Sistema matricial: el material activo se encuentra altamente disperso en la matriz polimérica. Se tiene una estructura en forma de espuma en donde el material activo se encuentra repartido en toda la microcápsula y la cubierta o bien permanece intacta (Figura. I. 1.4 c)) o bien en una estructura abierta en forma de red (Figura. I. 1.4 e)). También podemos encontrar microcápsulas en las que el material activo está disperso en la matriz que sirve como cubierta, tanto como esfera llena (Figura. I. 1.4 d)) como en la periferia (Figura. I. 1.4 f)).

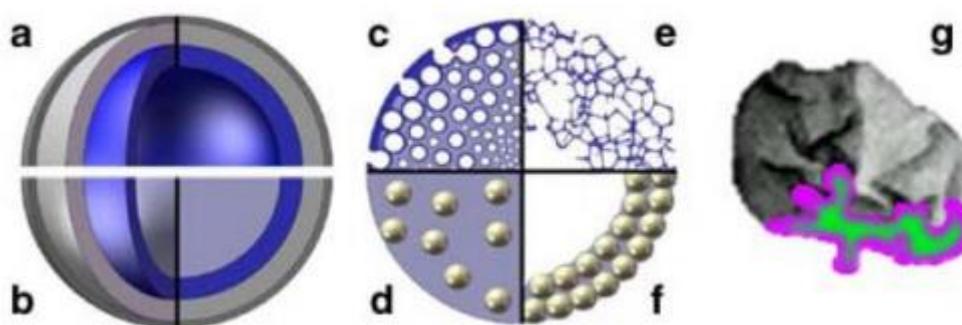


Figura. I. 1.4.- Microcápsulas de sistema reservorio o capsular y microcápsulas en sistema matricial

Para la obtención de cada una de ellas influirán las características fisicoquímicas del material activo, la composición de la pared, y la técnica usada de microencapsulación.

Las materias activas a encapsular pueden ser líquidos hidrofóbicos, soluciones acuosas, emulsiones, dispersiones y gases [I. 17]; y como materiales membrana polímeros naturales: polisacáridos, proteínas; polímeros sintéticos: poliuretanos, poliacrilatos, poliestirenos; polímeros semisintéticos: almidones, derivados de celulosa; lípidos: ceras y materiales inorgánicos: SiO_2 .

1.2.1.2. Técnicas de microencapsulación

Existen muchas técnicas para la obtención de microcápsulas. La selección de una u otra dependerá del material de membrana, del compuesto activo a encapsular y de la aplicación final, considerando su estabilidad química, física, concentración, tamaño y forma, mecanismo de liberación, degradabilidad, biocompatibilidad y costes de producción. [I. 18 y I. 19]

Una clasificación de los procesos de obtención de microcápsulas atendiendo a la naturaleza del proceso sería la siguiente: [I. 17, I. 18, I. 20, I. 21 y I. 22]

- Procesos físicos: por goteo (dropping), secado por aspersion o atomización (spray drying), secado por enfriado (spray cooling), lecho fluidizado, recubrimiento, extrusión.
- Procesos fisicoquímicos: coacervación simple o compleja, atrapamiento por liposomas y gelificación iónica.

- Procesos químicos: polimerización interfacial, polimerización in situ, polimerización radicalaria, inclusión molecular en ciclodextrinas, métodos sol-gel, etc.

Los procesos físicos están basados en sistemas muy técnicos de combinación de materias, de forma que se fuerza al material de recubrimiento a formar un depósito sobre el material del núcleo, algunos tienen su inicio en la formación de una emulsión por agitación.

Los procesos físico-químicos y algunos procesos químicos están basados en la interacción de las macromoléculas y polímeros que constituyen las membranas y, también es la emulsión el punto de partida.

Las técnicas de emulsión son las más extendidas para la obtención de microcápsulas. Una emulsión es un tipo de coloide o estado coloidal en el que dos líquidos no miscibles se mezclan íntimamente de forma que las moléculas de una fase están rodeadas por las moléculas de la otra fase.

Los tipos de emulsión utilizados en la preparación de microcápsulas son [I. 23 y I. 24]: Agua/aceite (W/O); Agua/aceite/agua (W/O/W), Aceite/aceite (O/O). Siendo el aceite o lípido la fase orgánica.

Una vez obtenida la emulsión, se aplican diferentes sistemas para estabilizar. Normalmente se sigue alguna de las siguientes técnicas: evaporación total del disolvente (a presión atmosférica, a vacío, por calor, por frío, etc), seguido de filtrado, lavado, centrifugado y secado.

En muchos casos estos procesos deben su nombre a las técnicas de esta segunda fase donde se separan:

- Evaporación – extracción [I. 25 y I. 26]
- Liofilización [I. 27]
- Secado por atomización [I. 28 y I. 29]
- Pulverización por enfriamiento [I. 30 y I. 31]
- Pulverización nular [I. 32 y I. 33]
- Extrusión [I. 30, I. 34 y I. 36]
- Lecho fluidizado [I. 37 y I. 38]
- Coacervación [I. 39 y I. 40]

En el presente trabajo se ha estudiado la obtención de diferentes microencapsulados por las siguientes técnicas:

1.2.1.2.1. Secado por atomización, pulverización o spray drying

El proceso de secado por pulverización también conocido como atomización, es una operación básica que consiste en la transformación de una suspensión o disolución en un material seco particulado, mediante la atomización del primero en un medio caliente y seco. [I. 40]

La aplicación de proceso de secado por pulverización en la obtención de microcápsulas implica tres pasos básicos [I. 41 y I. 42]: preparación de la dispersión o emulsión a procesar; la homogeneización de la dispersión; y la atomización de la masa en la cámara de secado.

En la Figura. I. 1.5 se muestra el esquema del proceso:

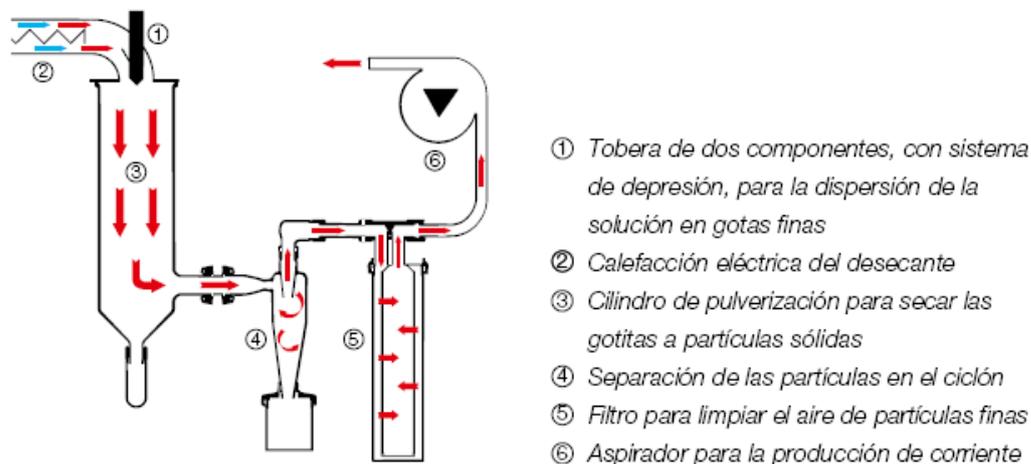


Figura. I. 1.5.- Esquema del proceso de secado por pulverización

Una de las grandes ventajas de este proceso, además de su simplicidad, es que es apropiado para materiales sensibles al calor, ya que el tiempo de exposición a temperaturas elevadas es muy corto.

El secado por pulverización es la técnica más común y barata para producir materiales microencapsulados, ya que el equipo está disponible a nivel industrial y los costes de producción son más bajos que en otros métodos. [I. 43 y I. 44]

1.2.1.2.2. Co-Extrusión- gelificación iónica

En este caso se trata de la combinación de dos métodos la extrusión y la gelificación iónica.

La obtención de las microcápsulas implica tres pasos básicos: preparación de las dispersiones o emulsiones a procesar (compuesto activo y material membrana); la extrusión de las emulsiones de forma simultánea mediante dos aberturas de extrusión concéntricas: la abertura interna corresponde al líquido que va a ser encapsulado y la abertura externa contiene la pared líquida. Y por último la gelificación /solidificación de las gotitas extruidas, todo ello representado en la Figura. I. 1.6. [I. 45]

Las gotitas extruidas caen en ciertas condiciones por medio de las cuales el material de revestimiento se solidifica rápidamente y luego se seca.

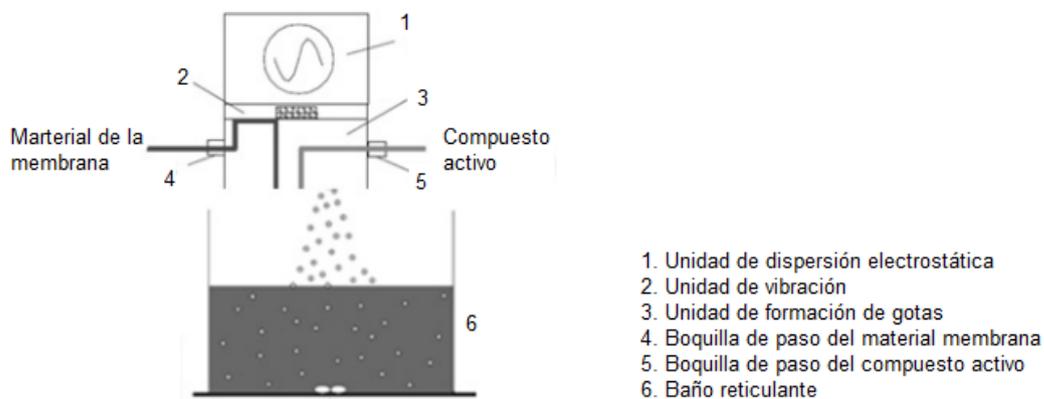


Figura. I. 1.6.- Esquema del proceso de coextrusión gelificación

El tamaño de la microcápsula dependerá de la boquilla por la que pasa el fluido.

Mediante este proceso se pueden obtener tanto microesferas como microcápsulas. Para la obtención de las microesferas, solo se tendrá una única corriente que pasará por una boquilla, es por ello que el compuesto activo y el material encapsulante estará mezclado formando una única corriente. [I. 46 y I. 47]

1.2.1.2.3. Polimerización interfacial

En este proceso se produce la polimerización de un monómero en la interfase de dos sustancias inmiscibles, formando una membrana, que da lugar a la pared de la microcápsulas. [I. 48]

Este proceso tiene lugar en tres pasos (Figura. I. 1.7):

1. Dispersión de una solución acuosa de un reactante soluble en agua, en una fase orgánica para producir una emulsión agua en aceite.

2. Formación de una membrana polimérica en la superficie de las gotas de agua, iniciada por la adición de un complejo soluble en aceite a la emulsión anterior.
3. Separación de las microcápsulas de la fase orgánica y su transferencia en agua para dar una suspensión acuosa. La separación de las microcápsulas se puede llevar a cabo por centrifugación.



Figura. I. 1.7.- Proceso de Polimerización interfacial

1.2.2. Materiales membrana

La funcionalidad de las microcápsulas depende en gran medida del material seleccionado para la membrana, la elección del polímero concreto como membrana es función de la aplicación.

Según su mecanismo de actuación, las membranas empleadas para la encapsulación de compuestos activos pueden clasificarse en tres grupos:

- Permeables: la membrana actúa como una pared estanca que retienen el contenido durante el tiempo necesario y lo libera en el momento oportuno.
- Semipermeables: permiten intercambios entre el interior y el exterior.
- Impermeables: la función de la membrana es la de almacenar y proteger de manera casi permanente el activo del medio exterior.

Como membranas (materiales Shell en inglés) se utilizan los descritos en la Tabla I. 1.1. [I. 48 - I. 56]

Tabla I. 1.1.- Membranas para microencapsular.

POLIMEROS BIODEGRADABLES	POLÍMEROS BIOCOMPATIBLES	OTROS POLIMEROS SINTÉTICOS
Polilácticos (PLA)	Polímeros acrílicos y	Poliuretano
Poliglicólicos (PGA)	copolímeros (Etilen	Poliurea
Copolímeros láctidoglicólico	glicol dimetacrilato,	Poliamidas
(PLG)	acrilamida, bisacrilamida)	Resinas fenolformaldehído
Policaprolactona (PCL)	Polímeros celulósicos	Resinas
Polyhydroxybutyrate	Polímeros de	Melaninaformaldehído
Poliortoésteres	etilenglicol y	
Proteínas (albúmina,	copolímeros	
colágeno, gelatina)	Polímeros de oxietilen	
Polisacáridos	y oxipropilen	
(dextranos	Polivinil alcohol y	
Quitina/Quitosano, alginato)	polivinilacetato	
	Polivinilpirrolidina y	
	polivinilpiridina	

En el presente trabajo de encapsulación se han utilizado los siguientes materiales encapsulantes:

Alginato: Los alginatos son una familia de polisacáridos lineales, conteniendo cantidades variables de ácido β -D-manurónico (M: 1,4-enlace ácido β -D-manopiranosilurónico C1) y de ácido α -L-gulurónico (G: 1,4-enlace α -L-gulupiranosilurónico).

El alginato se obtiene a partir de un conjunto de reacciones de intercambio iónico para la extracción del ácido algínico del alga en forma de alginato.

El alginato es un producto inocuo y seguro según la Food and drug Administration (FAO) y del Codex Alimentarius que provee la Food and agricultura Organization y la World Heald Organization de las Naciones Unidas.

Por su estructura los alginatos tienden a formar geles insolubles y es empleado en la encapsulación de compuestos activos. [I. 57 - I. 59]

Goma arábica: La goma arábica es la exudación gomosa, endurecida al aire, que fluye de forma natural o por incisión del tronco y de las ramas de *Acacia senegal* L. Willdenow.

Es un heteropolisacarido de alto peso molecular, está formado por una cadena lineal de moléculas de D-galactosa unidas por enlaces β -1,4 y β -1,6. Por sus características estructurales presenta un carácter anfílico, lo que le permite absorber en superficies lipófilas y actuar como un coloide protector; como un buen agente formador de cápsulas. [I. 58, I. 60 - I. 62]

Poliurea: Es un polímero sintético obtenido de la reacción de una diamina con un disocianato, esta reacción de polimerización es muy parecida a la del poliuretano.

El enlace tipo urea convierte a este material en una membrana impermeable. [I. 63 - I. 64]

1.2.3. Mecanismos de liberación

La liberación del contenido de las microcápsulas se puede llevar a cabo por diferentes métodos: [I. 65 - I. 67]

- Disolución en agua
- Esfuerzos de cizalla
- Temperatura
- Reacciones químicas y enzimáticas
- Cambios en la presión osmótica
- Difusión

En la selección de una matriz o membrana tienen especial relevancia los siguientes parámetros: naturaleza química, morfológica, la temperatura de transición, el grado de hinchamiento y de entrecruzamiento de los componentes de la cubierta, ya que pueden disminuir la velocidad de liberación.

Vistas todas las características de las diferentes técnicas de microencapsulación y, conociendo las propiedades del material interno, la elección del método de encapsulación depende de varios factores.

- Tamaño de partícula
- Agentes externos agresivos que pudieran limitar la supervivencia de los activos

2. AGROTEXTILES DE FIBRAS NATURALES

Como se ha descrito en el punto 1.1. *Agrotextiles* la mayoría de los sustratos textiles empleados son desarrollados a partir de fibras sintéticas como el polietileno de baja densidad, es decir fibras con una biodegradabilidad muy baja, lo cual presenta un grave problema de gestión y acumulación de estos materiales, si se tiene en cuenta que una bolsa de plástico puede tardar unos 240 años en alterarse.

La utilización de plásticos en la agricultura supone el 5 % del consumo total de estos materiales en España, consumo que no ha dejado de crecer en los últimos años, incluso en campañas que han registrado una caída en la producción agraria. Según la Confederación Española de Empresario de Plástico (ANAIP), la tendencia de crecimiento es del 13% anual. [I. 68]

Una vez cumplida su misión el plástico se convierte en un residuo que es preciso eliminar y, cuyo tratamiento y destino en la mayoría de ocasiones no es la adecuada. Tradicionalmente, los agricultores han eliminado los residuos procedentes de su actividad, entre ellos los plásticos, mediante incineración incontrolada y destinándolos al abandono en solares y ramblas. Estas prácticas suelen tener como consecuencia un importante impacto ambiental (Figura. I. 2.1):

- La incineración incontrolada es una práctica que, además de ser peligrosa, resulta nociva ya que la combustión realizada a bajas temperaturas la hace imperfecta y, en el caso de los plásticos se agrava por la emisión de altas cantidades de monóxido de carbono (CO) y, por la contaminación que se genera con la liberación de elementos pesados, consecuencia de los diferentes aditivos que se utilizan en su fabricación. Además, el producto resultante (residuo) de esta mala combustión es más difícil de eliminar, como consecuencia de la fusión y posterior solidificación de las láminas de plástico en masas compactas.
- El abandono de los plásticos en los alrededores de la explotación supone un grave riesgo cuando tienen lugar altas precipitaciones, en formas de lluvias torrenciales, al suponer un obstáculo a la libre circulación del agua pudiendo dar lugar a obstrucción de los cursos de agua, pudiendo provocar riadas con la posible destrucción de invernaderos y cosechas, además de constituirse en focos de contaminación por los lixiviados de productos plaguicidas, herbicidas, fungicidas, etc. acumulados en los plásticos, dando lugar a problemas de contaminación en las aguas subterráneas.



Figura. I. 2.1.- Impacto ambiental causado por una mala gestión de los residuos plásticos procedentes de usos agrícolas

2.1. POLIMEROS BIODEGRADABLES

Las definiciones establecidas por la American Society of Testing and Materials (ASTM 1993) [I. 69] para polímeros biodegradables posiblemente estén mucho más cerca de la aceptación universal que cualquier otra definición.

Un polímero biodegradable es un polímero en el que la degradación se produce por la acción de microorganismos naturales como las bacterias, los hongos y las algas, mientras que los plásticos degradables en el ambiente (EDF) son materiales que retienen las mismas formulaciones que los plásticos convencionales durante el uso, y que, tras su uso, se degradan en compuestos de bajo peso molecular mediante las acciones combinadas de agentes físico-químicos y microorganismos presentes en la naturaleza. Finalmente, los materiales se descomponen en dióxido de carbono y agua.

Por lo tanto, el desafío reside en diseñar polímeros que tengan la funcionalidad necesaria durante su uso, pero que se destruyan con el estímulo de un desencadenante ambiental (temperatura, luz, hidratación o microbiano) después del uso. También podrían ser aditivos que catalizaran la ruptura de las cadenas poliméricas en un ambiente específico, y que debieran ser utilizados por los organismos del suelo en una base de tiempo definida. [I. 70]

2.1.1.1. BIOMANTAS

Las biomantas son productos de uso agrícola desarrollados a partir de fibras naturales como el yute, cáñamo, coco, etc, las cuales son biodegradables.

Se encuentran varios formatos de biomantas (Figura. I. 2.2); tejidos de calada, tejidos de punto, no tejidos y fibras naturales en forma de napa sujetadas por dos mallas delgadas (generalmente de material sintético), estas últimas son las más utilizadas.

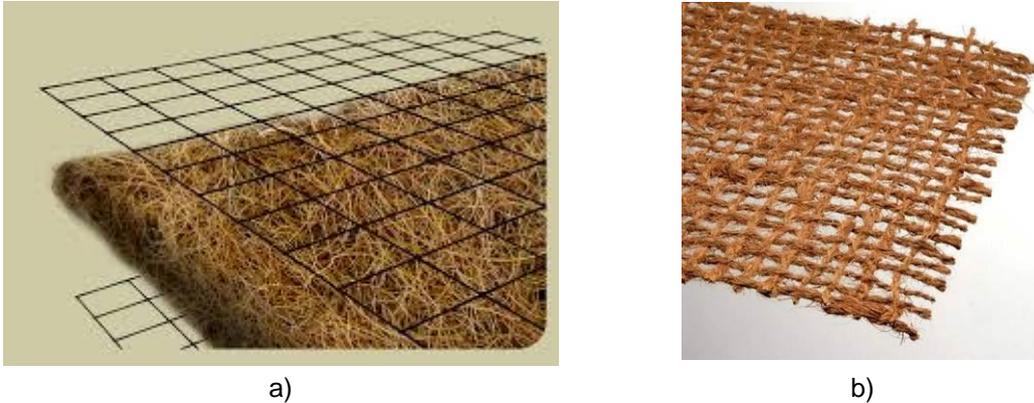


Figura. I. 2.2.- Diferentes tipos de bio-mantas: a) Bio-mantas de fibras naturales en forma de napa sujetadas por dos mallas delgadas; b) Bio-manta de tejido de calada.

Las biomantas se emplean con un doble uso: protegen a la planta en las primeras etapas de crecimiento y, posteriormente sirven como materia orgánica mientras se van degradando. Pero además pueden ser aditivadas con semillas o aditivos naturales tales como: herbicidas, insecticidas o fungicidas, para favorecer el correcto crecimiento de la planta.

2.1.1.1.1. Métodos de fabricación de biomantas y otros agrotexiles

2.1.1.1.1.1. Sistema de calada.

Los tejidos de calada se forman por un conjunto de hilos longitudinales que reciben el nombre de URDIMBRE que se entrelazan perpendicularmente con otros hilos transversales que reciben el nombre de TRAMA (Figura. I. 2.3).

En algunos casos la adaptación que sufren los telares es la necesaria para incorporar las distintas materias primas que se presentan en nuevos formatos como puedan ser filamentos planos y de mayor grosor, como por ejemplo la rafia.

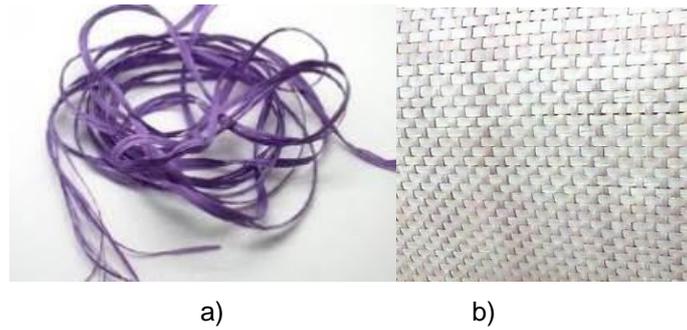


Figura. I. 2.3.- Ejemplo de rafia: a) Hilo y b) tejido.

En otros casos la adaptación del telar consiste en tener la capacidad de poder hacer avanzar los hilos de la urdimbre sin la necesidad de estar insertando trama, para así poder obtener la estructura característica de las geomallas (agujero de malla). En este sistema se consigue un punto de juntura con dos gasas de vuelta en sentido urdimbre.

2.1.1.1.2. Sistema de punto.

Los tejidos de punto se producen utilizando uno o más hilos que forman series de mallas enlazadas entre sí. Las mallas son bucles de hilo que constituyen las células que forman el tejido, y quedan siempre ancladas a otras tejidas anteriormente. Los tejidos de punto se pueden clasificar en dos grandes grupos, tejidos de punto por trama y tejidos de punto por urdimbre (Figura. I. 2.4).

Para la confección de los agrot textiles se realizan modificaciones consiguiendo un punto de juntura mediante el ligado de cadeneta en dirección urdimbre.

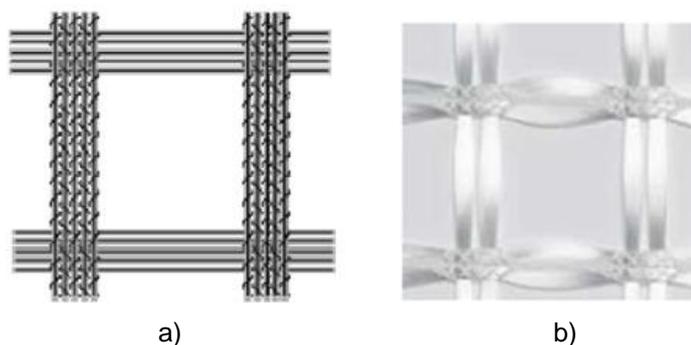


Figura. I. 2.4.- Ejemplo malla tejida con telar de punto por urdimbre: a) esquema del tejido de malla raschel contramado y b) Tejido de malla de raschel con tramado.

2.1.1.1.3. No tejidos

Los no-tejidos se forman al disponer las fibras de forma aleatoria formando un velo al que posteriormente se le dará consistencia por medios mecánicos, térmicos o químicos. [I. 71]

La manta, estructura aún no consolidada es formada por una o más capas de velos de fibras o filamentos obtenidos por tres procesos diferentes:

- Vía Seca (Dry Laid)

En el proceso de vía seca se pueden incluir los no tejidos producidos a través de carda (Carded) (Figura. I. 2.5) y vía aérea (Figura. I. 2.6) / flujo de aire (Air Laid). En el proceso de vía carda las fibras son dispuestas en forma paralela por cilindros recubiertos de “dientes peinadores” que forman mantas anisotrópicas, pudiendo estas mantas ser cruzadas en capas.

En el proceso de vía aérea / flujo de aire las fibras son suspendidas en un flujo de aire y después son colectadas en una tela formando la manta.

En estos procesos de vía húmeda se trabaja con materias primas en forma de fibras.

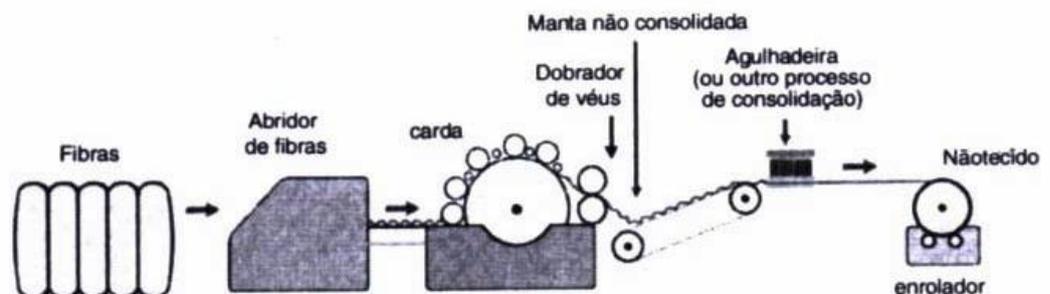


Figura. I. 2.5.-. Proceso de fabricación vía carda, consolidación por agujas (Carded)

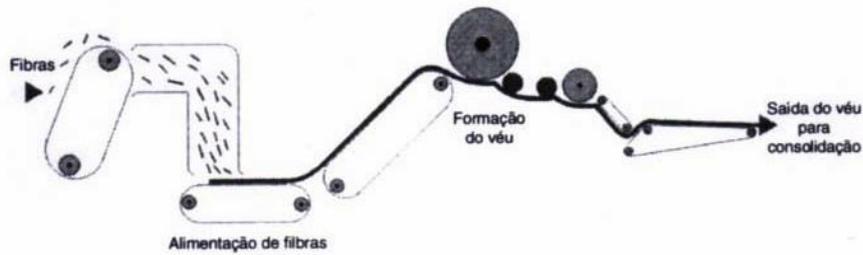


Figura. I. 2.6.- Proceso de fabricación vía aérea / flujo de aire (Air Laid).

- Vía húmeda

En el proceso de vía húmeda (Wet Laid) las fibras son suspendidas en un medio acuoso y después son colectadas a través de filtros por una cama, en forma de manta (Figura. I. 2.7).

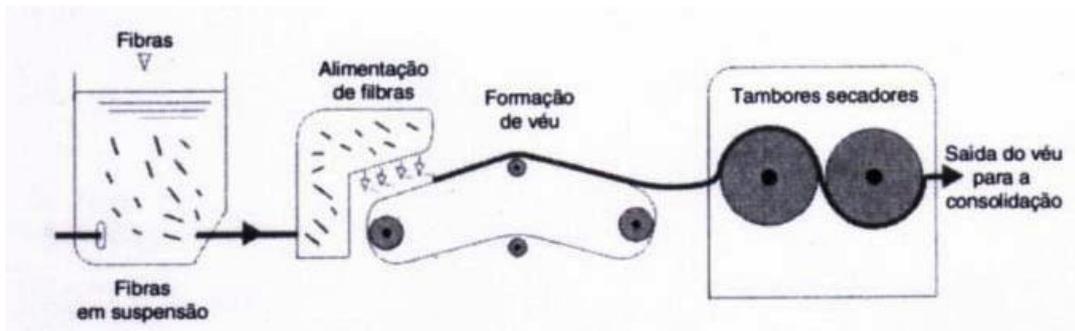


Figura. I. 2.7.- Proceso de fabricación por vía húmeda

- Vía Fundida.

En el proceso de vía fundida se incluyen los no tejidos producidos por extrusión, que son los de fijación continua (Spunweb / Spunbonded) representado en la Figura. I. 2.8 y por vía soplado (Meltblown) representado en la Figura. I. 2.9. En estos procesos se trabaja con materias primas en forma de polímeros.

En el proceso Spunweb / Spunbonded un polímero termoplástico es fundido a través de un cabezal, luego enfriado y estirado, y posteriormente depositado sobre un substrato en forma de velo o manta.

En el proceso Meltblown un polímero es fundido a través de una extrusora y pasado por una matriz con orificios muy pequeños, inmediatamente un flujo de aire caliente solidifica la masa en forma rápida formando fibras muy

finas, que son sopladas en altas velocidades sobre una tela colectora formando así la manta.

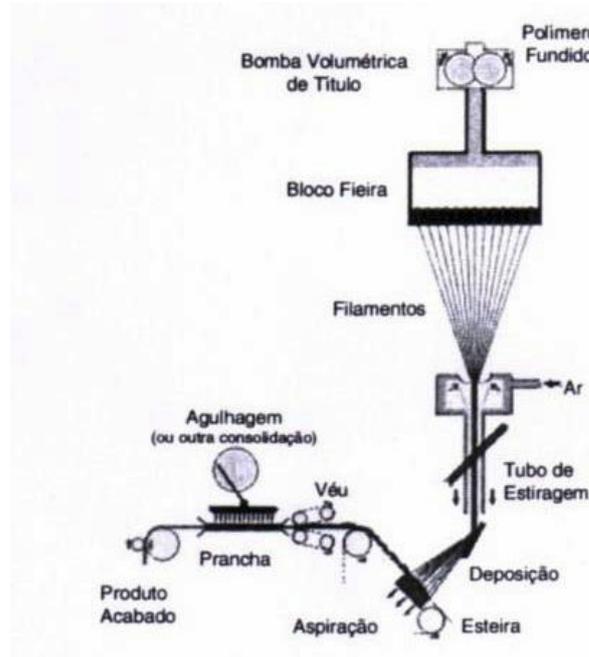


Figura. I. 2.8.- Proceso de fabricación Spunweb / Spunbond – Consolidación por agujas

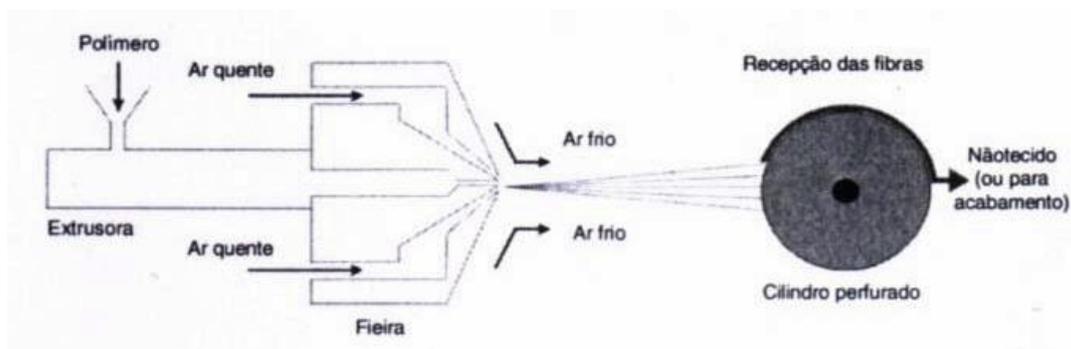


Figura. I. 2.9.- Proceso de fabricación Meltblown

Posteriormente a la formación del velo o de la manta es necesario realizar la operación de consolidación o unión de las fibras que en gran parte de los no tejidos también da la terminación superficial necesaria para el producto final. Existen tres métodos básicos para la consolidación/acabado de los no tejidos que a su vez pueden ser combinados entre sí:

- Mecánico:

- Por agujas:

Las fibras o filamentos son entrelazados a través de penetración alternada de muchas agujas que poseen pequeños ganchos salientes.

- Mecánico – Hidroentrelazamiento:

El entrelazamiento de las agujas es hecho por la penetración de la manta de chorros de agua a altas presiones.

- Mecánico – Costura.

Proceso de consolidación o acabado a través de inserción de hilos de costura de manta o proceso sin hilos, que trabaja con las propias fibras del no tejido para realizar la costura.

- Químico – Resinado.

Los ligantes químicos (resinas) realizan la unión de las fibras o filamentos del no tejido.

- Térmico (Thermobonded).

Las uniones entre las fibras o filamentos del no tejido son realizadas por la acción del calor a través de la fusión de las propias fibras o filamentos.

➤ **Clasificación por transformación, acabado y/o conversión del no tejido.**

Una vez fabricados los no tejidos son habitualmente dispuestos en grandes bobinas, y llamados internacionalmente “Roll Good”, pudiendo tener un proceso posterior de transformación o conversión.

Se pueden utilizar varios tipos de transformación para los no tejidos: corte en menores dimensiones y piezas, confección, doblado, impregnación, cobertura, adhesivado, pigmentación, estampado, impresión, laminación, entre otras; incluso algunos procesos de consolidación que ya han sido mencionado (perforado, calandrado, resinado, costura y otros).

3. MICROENCAPSULACIÓN DE ACEITES ESENCIALES

3.1. LOS ACEITES ESENCIALES Y SUS PROPIEDADES

El término aceite esencial (AE) es utilizado para referirse a sustancias líquidas, volátiles, de carácter lipofílico y con fuertes propiedades aromáticas. Estas sustancias son sintetizadas por las plantas como metabolitos secundarios y, pueden ser extraídas mediante métodos físicos como la destilación a vapor o hidrodestilación. Los AE tienen un papel muy importante en la protección de las plantas actuando como agentes antibacterianos, antivirales, antifúngicos e insecticidas. Poseen una composición química compleja que consiste en una mezcla de sustancias orgánicas como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, etc., de peso molecular menor de 400 Da y presión de vapor suficientemente alta para volatilizarse a temperatura ambiente. [I. 72]

Los AE son conocidos desde la Edad Media por sus propiedades antisépticas, terapéuticas y por su intenso aroma, despertando un gran interés en diferentes sectores, como el farmacéutico, el alimentario y el agrícola. Permitiendo así la reducción en el uso de productos químicos de síntesis y protegiendo el equilibrio ecológico.

La mayoría de los AE son extractos de plantas aromáticas localizadas en zonas templadas y cálidas como áreas mediterráneas y tropicales. Son líquidos, volátiles, cristalinos, raramente coloreados, solubles en disolventes orgánicos y generalmente con menor densidad que el agua. Son sintetizados por los distintos órganos de las plantas: semillas, flores, hojas, tallos, raíces y ramas, y se almacenan en canales, células epidérmicas o en tricomas glandulares para su posterior secreción. La extracción del AE de la planta consiste, principalmente, en una destilación a baja o alta presión mediante el uso de agua (hidrodestilación), corrientes de vapor o mediante el uso de dióxido de carbono líquido.

Los AE son mezclas complejas que pueden contener entre 20 y 60 compuestos de diferentes estructuras químicas en concentraciones muy diferentes. Normalmente, sus propiedades son atribuidas a dos o tres componentes mayoritarios (20-70%), que son los que determinan la actividad biológica de los mismos [I. 73 - I. 75]. Entre los componentes mayoritarios de los AE se encuentran los terpenos y otros componentes aromáticos.

Los AE han mostrado en varios trabajos propiedades antibacterianas, antimicóticas, antiparasitarias e insecticidas, antioxidantes, antiinflamatorias [I. 76 - I.

79]. Algunos de los aceites esenciales que han sido ensayados sobretodo en alimentos y cosmética son: eucalipto (*Melaleuca alternifolia*), romero (*Rosmarinus officinalis*), menta (*Mentha piperita*), rosa mosqueta (*Rosa moschata*), trébol (*Syzygium aromaticum*), limón (*Citrus limonum*), orégano (*Origanum vulgare*), etc.

Algunas de las aplicaciones potenciales de los AE son:

- Aumento de la vida útil en alimentos

Hierbas aromáticas y especias han sido utilizadas durante siglos para condimentar los alimentos, pero también como conservantes. Los aceites esenciales y las oleorresinas obtenidas son ampliamente utilizados en la industria de los alimentos por sus propiedades medicinales. [I. 79]

- Insecticidas naturales

La búsqueda de sustancias naturales que permitan desarrollar nuevas estrategias para controlar y eliminar insectos es necesaria, debido al aumento en la resistencia desarrollada por estos a los insecticidas sintéticos y, el problema que generan por ser no biodegradables y contaminantes. La mayoría de las plagas en los cultivos es controlada biológicamente a través de la actividad de aves, enfermedades, otros microorganismos, etc. De hecho, el control natural de las plagas, no sólo permite minimizar el uso de químicos y, proteger los cultivos, sino que también permite el ahorro de dinero [I. 80]. Los aceites esenciales son biodegradables, amigables con el ambiente y, poseen bajos o inexistentes niveles de toxicidad, lo que permite que sean utilizados en cualquier ambiente.

- Prevención de enfermedades

Los aceites esenciales presentan propiedades antioxidantes muy útiles para neutralizar los radicales libres evitando su ataque sobre las células cutáneas y, por tanto combatiendo el envejecimiento. Además, algunos de ellos, poseen propiedades anti-inflamatorias en músculos y articulaciones. [I. 79 y I. 81]

3.2. ACEITES ESENCIALES CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS E INSECTICIDAS.

En la Tabla I. 3.1 se muestran los aceites esenciales con propiedades antimicrobianas o insecticidas: [I. 80, I. 82 y I. 83]

Tabla I. 3.1.-Propiedades de los aceites esenciales

<p>Aceite de Neem (Azadirachta indica) o Margosa.</p> 	<p>El aceite de Neem es un aceite vegetal producido a partir de las semillas y los frutos del Neem, endémico del subcontinente Indio. Contiene principalmente triglicéridos y grandes cantidades de compuestos triterpenoides.</p> <p>Afecta a más de 200 especies de insectos, actuando principalmente como un disruptor en la alimentación y crecimiento, y como tal posee considerable toxicidad hacia los insectos (DL₅₀(<i>S. littoralis</i>): 15 ug/g).</p> <p>Controla las siguientes especies: Coleópteros. Dípteros. Hemípteros. Lepidópteros. Ortópteros. Thisanópteros y Nemátodos. Thrip, Liriomyza trifoli o minador, escarabajo de la patata, mosca doméstica. Bemisia tabaci (mosca blanca), y moscas blancas, Pristiphora abietina, Heliothis virescens, Phyllocnistis citrella (minador del cítrico), nematodos, mosquitos en agua estancada, araña roja (judía, algodón, etc.), Aphis pomi (pulgón verde del manzano y peral), Aphis spiraecola (pulgón verde de los cítricos), pulgones verduoso, pardo y ceroso del ciruelo, pulgón del rosal, pulgón negro de los cítricos y otros áfidos y pulgones, cochinilla del rosal, cochinilla blanca de cítricos, Agrotis spp. orugas, etc. [I. 84]</p>
<p>Aceite esencial de Ajedrea (Satureja)</p> 	<p>El aceite esencial de Ajedrea se obtiene de la Satureja montana, planta originaria de la cuenca oriental del Mediterráneo, estando actualmente extendida por todo el Mediterráneo.</p> <p>Los compuestos activos que contiene el aceite de Ajedrea son el carvacrol, paracimeno y gama terpineno.</p> <p>Posee propiedades antifúngicas y de repelencia a insectos [I. 85]</p>

<p>Aceite esencial de Ajenjo (Artemisia absinthium).</p> 	<p>Es una planta de hojas plateadas originaria de Europa. Por sus hojas y raíces el ajenjo emite una sustancia muy amarga de naturaleza glucosídica llamada absintina, simplemente al rozarla.</p> <p>Su aceite esencial está compuesto mayoritariamente por la tujona aunque también contiene: Tujol, proazuleno, felandreno, ácido málico pineno, ácido acético, ácido isovaleriánico.</p> <p>Insecticida de amplio espectro contra pulgones, ácaros, cochinillas, pulgas y piojos.[1. 86]</p>
<p>Aceite esencial de Albahaca (Ocimum basilicum).</p> 	<p>Es una planta aromática de cultivo anual y tamaño medio perteneciente a la familia de las Labiadas.</p> <p>Su aceite esencial contiene linalol, estragol, leneol y eugenol.</p> <p>Es insecticida y controla polillas, áfidos, moscas, mosquitos además de ser acaricida. El linalol actúa sobre el sistema nervioso de los artrópodos, mientras que el estragol inhibe la enzima acetilcolinesterasa en insectos.[1. 87]</p>
<p>Aceite esencial de Citronella (Cymbopogon nardus)</p> 	<p>La citronella es una gramínea natural de la India.</p> <p>Los principales compuestos del aceite esencial son el citronelol y el geraniol, l-limoneno, canfeno, dipenteno, citronelol, borneol, nerol, metileugenol, los cuales presentan propiedades insecticidas.[1. 88]</p>
<p>Aceite esencial de Orégano (Origanum vulgare)</p> 	<p>La planta forma un pequeño arbusto achaparrado su uso principal es como condimento en cocina, ya que sus hojas, tanto secas como frescas, son muy aromáticas.</p> <p>El aceite esencial presenta propiedades antiácaros, insecticidas. Sus principales componentes son terpenos, monoterpenos y sesquiterpenos, que son los causantes principales de la mortalidad de los insectos, estos son carvacrol y p-cimeno. [1. 89 y 1. 90]</p>

<p>Aceite esencial de Romero (<i>Rosmarius officinalis</i> L.)</p> 	<p>Es un arbusto aromático. Con propiedades anti mutagénicas y antimicrobianas.</p> <p>El aceite de romero se obtiene de las flores frescas. Está compuesto principalmente por un gran contenido de monoterpenos oxigenados. Los principales componentes son 1,8-cineol, borneol, alcanfor eucaliptol, a-pineno, verbenona y otros monoterpenoides.</p> <p>El aceite esencial de romero es utilizado como agente anti fúngico. [I. 90]</p>
<p>Aceite esencial de Salvia (<i>Salvia officinalis</i>)</p> 	<p>La salvia es un arbusto originario del mediterraneo.</p> <p>El aceite esencial contiene monoterpenos oxigenados representados por:-thujone (42,3%), alcanfor (11,0%), 1,8 cineol (eucaliptol) (10,3%) y -thujone (6,6%), junto con los monoterpenos hidrocarbonados: pineno (6,7%), canfeno (6,5%) y pineno (3,4%).</p> <p>Se ha estudiado el uso del aceite esencial de la salvia como alternativa a los pesticidas artificiales. Repele mosca blanca, mariposa de la col y babosas. [I. 91]</p> <p>Posee propiedades antibacterianas. [I. 92]</p>
<p>Aceite esencial de Tomillo rojo (<i>Thymus zygis</i>)</p> 	<p>El tomillo es un arbusto de familia de las teneadas (Lamiaceae).</p> <p>La esencia de tomillo rojo tiene como principales principios activos son el Timol y el carvacrol. Ambos le otorgan propiedades antisépticas, antifúngicas y antimicrobianas. [I. 93]</p>
<p>Aceite esencial de Eucalipto limón (<i>Corymbia citriodora</i>).</p> 	<p>Especie arbórea oriunda del este templado y tropical de Australia.</p> <p>El aceite esencial del “eucalipto olor de limón” contiene más de un 80% de citronelal, lo que le otorga la propiedad repelente a insecto y d-limonene. [I. 94]</p> <p>Esta registrado desde 1948 como insecticida y acaricida en la EPA.</p>

<p>Aceite esencial de lavanda (Lavandula vera o Lavandula officinalis)</p> 	<p>La lavanda es un planta mediterránea que posee grandes propiedades cosméticas que se concentran en su aceite esencial.</p> <p>La composición del aceite esencial es: Sineol, Cariofileno, Acetato de Linalil, Linalol, Acetato de Lavandulil, Geraniol, Pineno y Limoneno.</p> <p>Posee propiedades repelentes a insectos y antimicrobianas. [I. 95]</p>
<p>Aceite esencial de limón (citrus limonum)</p> 	<p>El limonero es un árbol cítrico perenne, de tronco leñoso. Su fruto es el limón, muy rico en vitamina C.</p> <p>El aceite esencial está compuesto por: Limoneno, citral, canfeno, pineno, felandreno, citronelal, terpinol, aldehídoetílico, acetato, de linalilo, acetato de geranilo, citropteno.</p> <p>La principal propiedad es su actividad antimicrobiana y repelente a insectos. [I. 96]</p>
<p>Aceite esencial de árbol de té (Melaleuca alternifolia)</p> 	<p>El árbol de té de la familia de Melaleuca alternifolia es originario de Australia.</p> <p>El componente mayoritario del aceite esencial es el terpinen 4-ol, alcohol monoterpeico, le siguen el γ-terpineno, α-terpineno y 1,8-cineol.</p> <p>Las propiedades de este aceite son: antimicrobiana, antiviral, antiprotozoaria. [I. 97]</p>

3.3. LA MICROENCAPSULACIÓN DE ACEITES ESENCIALES

Los aceites esenciales son microencapsulados con el objetivo de impedir su pérdida, para protegerlos de la reacción con otros compuestos presentes en el medio, o para impedir que sufran reacciones de oxidación debido a la luz o al oxígeno. Una ventaja adicional es que un compuesto encapsulado se libera gradualmente del compuesto que lo ha englobado o atrapado y, se obtienen productos con mejores características. [I. 98]

Existen numerosos estudios sobre la encapsulación de aceites esenciales para diversas aplicaciones, en los que tanto el método de encapsulación como el aceite esencial son diferentes. A continuación se enumeran algunas de ellas:

- Aplicaciones en agricultura: [I. 99]
 - Encapsulación de una mezcla de aceites esenciales de limón, lavanda y tomillo mediante polimerización interfacial, empleando como material de membrana la poliurea. Las microcápsulas obtenidas presentan propiedades herbicidas. [I. 100]
 - Formulación de un biocida natural basado en una emulsión de aceite esencial de lavandin con propiedades pesticidas y herbicidas, encapsulado en algodón modificado. [I. 101]
 - Encapsulación de aceite esencial de citronella empleando quitosano como membrana. [I. 102]
 - Formulación de una mezcla de aceites esenciales (romero y tomillo) encapsulados mediante freeze-drying. [I. 103]
 - Encapsulación de aceite de lavanda mediante técnicas de precipitación a alta presión. [I. 104]

- Aplicaciones en alimentación:
 - Encapsulación de aceite de naranja mediante secado por atomización empleando como material de membrana goma arábica y diversas proteínas. [I. 105]
 - Encapsulación de aceite esencial de salvia mediante inclusión en diferentes CDs.[I. 106]
 - Encapsulación de aceite esencial de Salvia por sus propiedades para la salud mediante secado por atomización. Como material de membrana se emplea una mezcla de proteína, goma de mezquite y goma arábica. [I. 107]
 - Encapsulación de aceites esenciales (romero, citrus, aceite de palma, aceite de girasol) para evaluar sus propiedades

antioxidantes para la conservación de alimentos empleando como técnica el secado por atomización y, como materiales membrana dextrinas y proteínas de leche.[I. 108]

- Estudio para la encapsulación de un aceite que proporciona un color amarillo que puede ser empleado en alimentación. [I. 109]

- Aplicaciones en medicina:
 - Desarrollo de micropartículas de quitosano para el tratamiento de patógenos en la boca. [I. 110]

- Aplicaciones en cosmética y farmacia: [I. 111]
 - Encapsulación de aceites esenciales en ciclodextrinas para la liberación controlada. Aromaterapia. [I. 112]
 - Desarrollo de micropartículas que contienen aceite de limón que presenta propiedades antimicrobianas, para el desarrollo de productos farmacéuticos. Se evaluaron dos técnicas para la obtención de micropartículas, secado por atomización y precipitación y como materiales encapsulantes diferentes tipos de CDs [I. 113]
 - Estudio de propiedades antimicrobianas de 5 aceites esenciales microencapsulados. [I. 114]

4. MÉTODOS DE APLICACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS A LOS TEXTILES

Las microcápsulas pueden ser aplicadas a los textiles por diferentes métodos en húmedo empleados habitualmente en la industria textil, sin modificar su tacto ni color. Estos métodos pueden ser divididos en varios grupos: sistemas por impregnación [I. 115 - I. 121], sistemas por agotamiento [I. 120 - I. 123], sistemas de recubrimiento y estampación [I. 117 y I. 124] y sistemas especiales (pulverizado, espumado, etc) [I. 117].

En los sistemas de agotamiento la materia textil y el baño permanecen en contacto un tiempo más o menos largo. Durante este tiempo el producto químico va pasando de la disolución a la fibra por efecto de afinidad. Son procesos discontinuos que utilizan relaciones de baño largas y, entre la maquinaria utilizada se destaca: autoclaves, jigger, torniquetes, etc.

En los sistemas de impregnación la materia textil absorbe el producto químico de forma rápida, no produciéndose una transferencia de producto químico propiamente dicha, sino que la materia textil al absorber la disolución absorbe también el producto químico disuelto en ella, quedando depositado mecánicamente sobre la superficie. Son procesos semicontinuos y continuos que utilizan relaciones de baño cortas, distinguiéndose dos tipos de procesos: el foulardado y el contacto indirecto.

Los sistemas especiales se caracterizan por emplear relaciones de baño muy cortas, con un importante ahorro de agua y energía.

En el caso de aplicación de las microcápsulas debido a la poca reactividad de las membranas utilizadas hasta la fecha, no se produce ninguna reacción química entre la microcápsula a la fibra, y por tanto, no se produce un “anclaje” químico microcápsula-fibra. Por ello, se emplean ligantes químicos o agentes autorreticulantes con esta función, cuya composición química puede ser muy variada. Las de mayor uso a nivel industrial para el anclaje de microcápsulas son: melaninas, resinas acrílicas, poliuretanos, siliconas, etc. [I. 118]

En el empleo de estos productos la dosis debe ser la adecuada para la aplicación, una dosis elevada puede envolver por completo la microcápsula y dificultar la liberación del activo. Una dosificación escasa repercutirá en una baja fijación de la microcápsula y por tanto en una menor durabilidad.

Estos agentes químicos deben someterse a un proceso de curado para poder anclar las microcápsulas a los sustratos, siendo la fijación térmica (temperaturas entre

130-170°C durante 1-10 minutos) el método más común, aunque en el caso de que las microcápsulas sean sensibles también existe el curado con radiación ultravioleta.

Dada la aplicación objeto de estudio en esta investigación, definida por el tipo de sustrato textil, los métodos de incorporación más adecuados son: recubrimiento, pulverizado e, impregnación en menos medida.

4.1. APLICACIÓN POR IMPREGNACIÓN

Mediante este sistema las microcápsulas son depositadas de forma mecánica en la superficie del material textil. Para ello, se pueden emplear dos sistemas:

4.1.1. Procesos por fulardado

En los procesos por impregnación mediante fulard (máquina de impregnación y exprimido), el sustrato textil en forma de tejido, pasa de forma continua por la cubeta que contiene el baño, en este caso con microcápsulas, a la salida de la cubeta el sustrato textil pasa a través de dos rodillos exprimidores que eliminan el exceso de disolución, quedando un porcentaje determinado sobre el sustrato (% pick up).

A la salida del foulard el tejido pasa de forma continua a la fase de fijado. Dependiendo de cómo se realice el fijado es posible dividir este proceso en:

- PAD-BATCH (Fulardado y reposo en frío): Consiste en enrollar el tejido impregnado y dejarlo en reposo a temperatura ambiente durante largos tiempos.
- PAD-THERM (Fulardado-termofijado): El fijado se realiza mediante calor seco, generalmente aire caliente o temperatura (120-220°C), en función de la fibra y del producto químico empleado. El tiempo es muy corto entre 5 y 30 minutos.
- PAD-STEAM (Fulardado-vaporizado): El fijado se realiza mediante calor húmedo, con vapor de agua a temperatura entre 100 y 140°C, con tiempos de entre 2 y 20 minutos.

Estos procesos se realizan normalmente sobre sustratos textiles en plano, pero existen también impregnaciones sobre hilo.

Las variables a controlar en el proceso son:

- Características del sustrato textil
- Velocidad del fular
- Presión ejercida por los cilindros
- Número de pasos por el fular
- Cantidad de baño transportado
- Cantidad de producto depositado sobre el sustrato textil
- Volumen, composición y viscosidad del baño

4.1.1.1. Contacto directo

En estos sistemas el tejido no se sumerge en el baño que contiene las microcápsulas, sino que el aporte de la disolución se realiza mediante un sistema mecánico intermedio que transporta la disolución desde la cubeta al textil. Son sistemas de tratamiento de sustratos planos a una cara.

En la maquinaria de contacto directo se distingue el cilindro lamedor y/o rasqueta, el tamiz rotatorio y la tela acompañadora.

- CILINDRO LAMEDOR y/o RASQUETA: El sustrato textil sin pasar por la cubeta pasa directamente a través de dos cilindros, de los cuales el inferior está parcialmente sumergido en el baño y, debido a su movimiento arrastra a éste hasta el sustrato.
- TAMIZ ROTATORIO (ESTAMPADO): Consiste en la utilización de plantillas, en las que la disolución se coloca en su interior, y pasa a través de éste al sustrato textil por medio de una rasqueta.
- TELA ACOMPAÑADORA: El transporte de la disolución se realiza a través de una tela acompañadora que al circular a través de la pastera, absorbe una determina cantidad de la disolución del baño y la conduce hasta el sustrato textil al pasar juntos por los cilindros exprimidores.

Las variables a tener en cuenta en este proceso son:

- Características del sustrato textil
- Velocidad de cilindros
- Presión ejercida por los cilindros
- Cantidad de baño transportado por los cilindros
- Cantidad de producto depositado sobre el sustrato textil
- Volumen, composición y viscosidad del baño

4.2. PULVERIZADO

Estos sistemas para su aplicación en el ámbito textil emplean rotores, mecanismos que proporcionan una total uniformidad del producto aplicado sobre el sustrato textil.

El líquido de pulverizado, en el que se ha dosificado previamente la disolución, incide perpendicularmente sobre el sustrato en forma de abanicos planos procedentes de cada rotor.

Las variables susceptibles de ser controladas son:

- Volumen, composición y viscosidad del baño
- Velocidad de paso del tejido
- Grado de impregnación
- pH del baño

4.3. RECUBRIMIENTO

Por recubrimiento se entiende la aplicación, mediante una o varias pasadas, de una masa de producto laminar textil con la ayuda de un sistema de rasqueta o de rodillos. A diferencia del fulardado, en el que el sustrato textil es lo más importante, en el recubrimiento el género textil tiene casi siempre una importancia secundaria.

Entre las técnicas de recubrimiento se distinguen:

- **TRANSFERENCIA:** mediante este método se consiguen los artículos denominados “piel artificial”. Consiste en la aplicación de una o varias capas de una pasta, generalmente poliuretano, sobre un papel antiadherente o separado, pudiéndose reproducir un sinfín de grabados.
- **CALANDRADO POR FUSIÓN:** mediante este método se obtienen las conocidas “entretelas fusibles”. Consiste en la aplicación de una capa de resina termoplástica en masa sólida, acuosa o pasta directamente sobre el sustrato.
- **COAGULACIÓN:** La finalidad es producir materiales recubiertos microporosos transpirables empleando poliuretanos.
- **DIRECTO:** Consiste en extender la masa de recubrimiento, en formato pasta, en la superficie del textil mediante un dispositivo rasqueta. Luego se

seca, se enfría y se enrolla el sustrato. El tipo de rasqueta a emplear depende del artículo.

Entre ellos, el sistema de recubrimiento directo es el más empleado para la aplicación de microcápsulas. Las variables que constituyen el proceso son:

- Tensión del tejido
- Composición de las pastas
- Número de pasadas
- Tipo de rasqueta
- Espesor del recubrimiento

4.4. POLÍMEROS NATURALES COMO RECUBRIMIENTO

Como se ha comentado anteriormente, para fijar las microcápsulas a un sustrato textil se requiere la utilización de ligantes químicos o agentes autorreticulantes con esta función, cuya composición química puede ser muy variada. Aunque en la industria textil los más conocidos son las resinas (acrílicas, poliuretanos, siliconas), todas ellas sintéticas, para su aplicación en agricultura no resultan adecuadas dada su baja degradabilidad.

Por ello, en esta apartado se ha realizado una búsqueda bibliográfica centrada en los polímeros naturales biodegradables susceptibles de emplearse como ligantes.

Se entiende por polímero biodegradable aquellos polímeros que experimentan reacciones de degradación resultante de la acción de microorganismos, tales como bacterias, hongos y algas, bajo condiciones que naturalmente ocurren en la biosfera en un periodo de tiempo corto para dar CO_2 , agua, sales minerales y nueva biomasa en presencia de O_2 y, CO_2 y CH_4 y nueva biomasa en ausencia de O_2 . [I. 125]

A continuación se enumeran algunos polímeros naturales y biodegradables de interés para su uso en agricultura:

4.4.1. Quitosano

La Quitina (poli-N-Acetil-Glucosamina), es el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza. Se encuentra en el caparazón de todos los crustáceos (jaiba, langostinos, camarones, centollas, langostas, calamares y kril). También se encuentra en la pared celular de insectos, gusanos y hongos. Dependiendo de la especie puede existir como Alfa o Beta-Quitina, siendo sus conformaciones diferentes.

El Quitosano es un biopolímero natural que se obtiene de la Quitina por métodos químicos, electroquímicos o enzimáticos. Químicamente es una Poli(D-glucosamina), por ello se considera un polisacárido Biodegradable. El tamaño molecular depende de la especie y de la edad de los individuos dado que se obtienen desde un polímero biosintético. [I. 126]

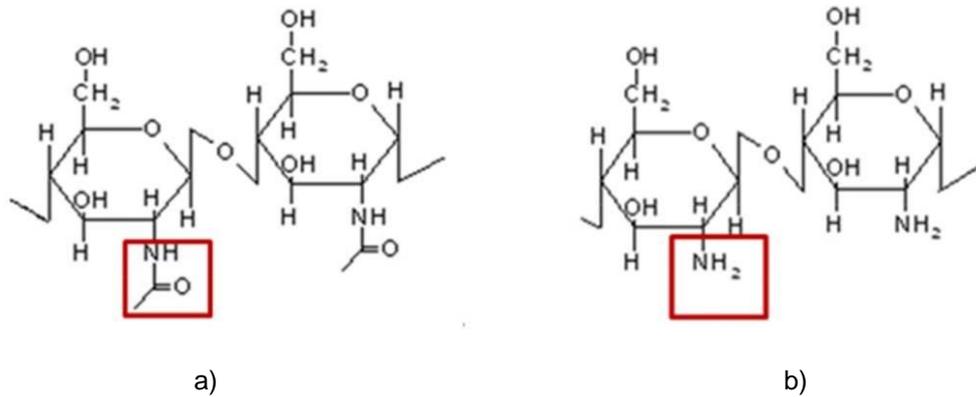


Figura. I. 4.1.- a) Molécula de quitina y b) Molécula de quitosano.

El quitosano posee unas propiedades únicas que lo hacen muy interesante para aplicaciones médicas, agrícolas y alimenticias. Posee una elevada capacidad antimicrobiana [I. 127]; Es biocompatible [I. 128]; No tóxico [I. 129]; Fortifica las plantas [I. 130] y; posee propiedades funcionales como suplemento alimenticio [I. 131] entre otros.

Además el quitosano tiene la capacidad de formar hidrogeles, redes poliméricas tridimensional con una elevada capacidad de absorción de agua [I. 132], lo cual es muy interesante desde el punto de vista de la agricultura.

4.4.2. Alginato

El alginato es un tipo de polisacárido natural que existe en las paredes celulares de las algas marinas como las sales de calcio, de magnesio y de sodio del ácido algínico. El alginato está formado por dos tipos de monosacáridos, los dos con un grupo ácido, el ácido gulurónico y el ácido manurónico.

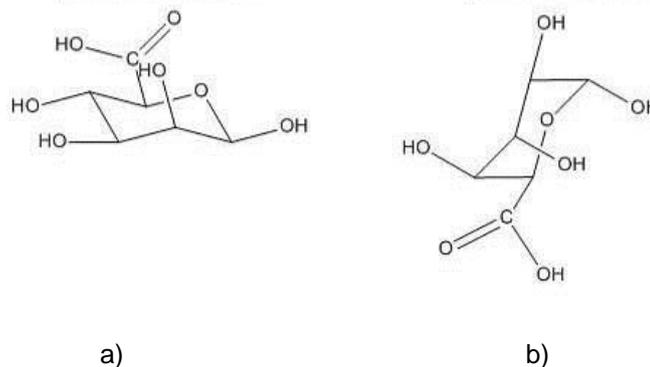


Figura. I. 4.2.- a) B-D-Ácido Manurónico y b) α -L- Ácido Gulurónico.

El alginato se emplea en diferentes sectores: en el alimentario como espesante y como formador de films y recubrimientos [I. 57]; en el médico por su capacidad para obtener fibras [I. 133] y soportes para el crecimiento celular [I. 134]; entre otras.

También el alginato posee una elevada capacidad de formar geles y, por tanto de absorber grandes cantidades de agua. [I. 134]

Por sus propiedades el alginato puede tener aplicabilidad en agricultura, ya que actúa proporcionando agua a la planta y favorece su crecimiento [I. 135 y I. 136].

4.4.3. Carboximetilcelulosa (CMC)

La carboximetilcelulosa o CMC es un compuesto orgánico, derivado de la celulosa, compuesta por grupos carboximetil, enlazados a algunos grupos hidroxilos presente en polímeros de la glucopiranososa.

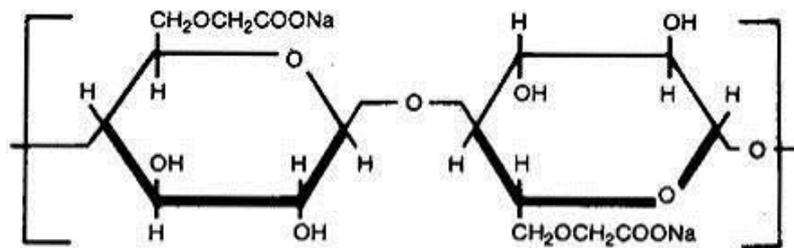


Figura. I. 4.3.- Carboximetilcelulosa (CMC)

La CMS se utiliza en multitud de sectores convencionales: en construcción se utiliza como estabilizante y agente hidrofílico en el cemento; en detergentes se emplea como inhibidor de la redeposición de grasa en los tejidos; como antifloculante en la industria papelera; antiencogimiento en la industria textil; en medicina para formar geles. [I. 137]

La CMC posee elevada hidrofiliidad favoreciendo la gelificación del líquido favoreciendo así su retención. Dado esta propiedad junto con su capacidad para unir sustratos, la hacen también interesante como material de recubrimiento o ligante de microcápsulas para agricultura.

5. BIBLIOGRAFÍA

- I. 1.- Mukesh Kumar Singh. V, Varun. K and . B.K (2011) Cosmetotextiles: State of Art. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, **19**, 4 (87).
- I. 2.-Auger. A, Samuel. J, Poncelet. O and Raccut. O (2011) A comparative study of non-covalent encapsulation methods for organic dyes into silica nanoparticles. *Auger et al. Nanoscale Research Letters*, **6**, 328.
- I. 3.- Borgogna, M, Bellich, B, Zorzín, L, Lapasin, R, and Cesàro. A. (2010). Food microencapsulation of bioactive compounds: Rheological and thermal characterisation of non-conventional gelling system. *Food Chemistry*, **122**(2), 416- 423.
- I. 4.- Ponsa. L, Salva. J (2007) Microencapsulados en textil hogar y confección. *Revista de química textil*, 185, 18-21.
- I. 5.- Zhang. Z, Saunders. R and Tomas. C.R (1999) Mechanical strength of single microcapsules determined by a novel micromanipulation technique. *Journal of Microencapsulation*, **16**(1), 117-124.
- I. 6.- Madene. A, Scher. J and Desobry. S (2006). Flavour encapsulation and controlled release - a review. *International Journal of Food Science and Technology*, **4**(1):1-21.
- I. 7.- Dutta, P, Tripathi. S, Mazutti. G and Dutta, J (2009). Review: Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Journal Food Chemistry*, **114**(4), 1173–1182.
- I. 8.- Rai. M, Asthana. P, Kant. S Jaiswal. V and Jaiswal. U.(2009). The encapsulation technology in fruit plants: A review. *Biotechnology Advances*, **27**(6), 671-679.
- I. 9.- Araneda, C. and Valenzuela.F (2009). Microencapsulación de extractantes: una metodología alternativa de extracción de metales. *Revista Ciencia Ahora*, **22**(11), 9-19.
- I. 10.- Li. B, Wang. L, Li. D, Bhandari. B, Jun. S, Lan. Y, Chen. X and Mao. Z (2009). Fabrication of starchbased microparticles by an emulsification-crosslinking method. *Journal of Food Engineering*, **92**(3), 250–254
- I. 11.- Fuchs. M, Turchiuli. C, Bohin. M, Cuvelier. M, Ordonnaud. C, Peyrat. M and Dumoulin. E (2006) Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidized bed agglomeration. *Journal of Food Engineering*, **75**(1), 27-35.

- I. 12.- Zong. M, Deng. Y, Cristopher. B, Hua. N, Zai. X and Li. Z (2009) Microencapsulation of tamoxifen: Application to cotton fabric. *Colloids and Surfaces. Biointerfaces*, **69**(1), 85–90.
- I. 13.- Champagne. C, and Fustier. P (2007). Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods. *Current Opinion in Biotechnology*, **18**(2), 184- 190.
- I. 14.- Luo. H and Pozrikidis. C (2009) Numerical simulation of particle encapsulation due to liquid thread breakup. *Computers and Fluids*, **38**(3), 564–571.
- I. 15.- Jyothi. S, Seethadevi. A, Suria. K, Muthuprasanna. P and Pavitra. P (2012) Microencapsulation: a review. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 3(1), 1555-1562.
- I. 16.- Lozano. M. (2009) Obtención de microencapsulados funcionales de zumo de opuntia stricta mediante secado por atomización. proyecto final de carrera. Universidad politécnica de cartagena escuela técnica superior de ingeniería industrial.
- I. 17.- Asensio. JA (2009) Soluciones industriales de micro y nanoencapsulación para medicina y farmacia, cosmética, detergencia, alimentación, agroquímica, textil, pinturas. Jornadas del Parc Tecnològic del Vallés. Barcelona.
- I. 18.- Boh. B and Sumiga. B (2008) Microencapsulation technology and its applications in building construction materials. *RMZ- Materials and Geoenvironment*, **55**(3), 329-344.
- I. 19.- Rodrigues. S.N, Fernandes. I, Martins. I.M, Mata Vera. G and Barreiro. F (2008) Microencapsulation of Limonene for textile applications. *Industrial & Engineering chemistry research*, **47**, 4142-4147.
- I. 20.- Yañez. J, Salazar. J.A, Chaires. L, Jiménez. J, Marquez. M and Ramos. E.O (2002). Aplicaciones biotecnológicas de la microencapsulación. *Avance y perspectiva*, **21**, 313-319.
- I. 21.- Ghosh. S, (2006) Functional coating and Microencapsulation: A general perspective in functional coating. *Polymer –microencapsulation*. Wiley. ISBN: 978-3-527-31296-2
- I. 22.- Poshadri. A and Kuna. A (2010) Microencapsulation technology: a review. *d J.Res. ANGRAU*, **38**(1), 86-102.
- I. 23.- Gouin. S (2004) Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in food science & technology*, **15** (7), 330-347.

- I. 24.- Berklund. C (2004) Uniform double-walled polymer microspheres of controllable shell thickness. *Journal of controlled release*, **96**(1), 101-111.
- I. 25.- Ramos Picos. D (2000) Microesferas biodegradables de liberación controlada para administración parental. *Revista cubana de farmacia*, **34**(1), 70-77.
- I. 26.- Hafeti. A and Amsden. B (2002) Biodegradable injectable in situ forming drug delivery systems. *Journal of controlled release*, **80**(1), 9-28.
- I. 27.- Heinzelmann. K and Franke. K (1999) Using freezing and drying techniques of emulsions for microencapsulation of fish oil to improve oxidation stability. *Colloids and surfaces. Biointerfaces*, **12**(3), 223-229.
- I. 28.- Christensen. K, Pedersen. G and Kristensen. H (2001) Preparation of redispersible dry emulsion by spray drying. *International Journal of pharmaceuticals*, **212**(2), 187-194.
- I. 29.- Sheu. T.Y and Rosenberg. M (1995) Microencapsulation by spray drying ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems. *Journal of food science*, **60**(1), 98-103.
- I. 30.- Desai. K.G.H and Jin Park. H (2005) Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying technology*, **23**(7), 1361-1394.
- I. 31.- Meunier. J.P (2007) Use of spray-cooling technology for development of microencapsulated capsicum oleoresin for the growing pig as an alternative to in-feed antibiotics. A study of release using in vitro models. *Journal of animal science*, **85**(10), 2699-2710.
- I. 32.- Balassa. L.L, Fanger. G.O and Wurzburg. O.B (1971) Microencapsulation in the food industry. *Critical reviews in food science & nutrition*, **2**(2), 245-265.
- I. 33.- Dubey. R (2009) Microencapsulation technology and applications. *Defence Science Journal*, **59**(1), 82-95.
- I. 34.- Mirzaeia. H, Pourjafar. H and Homayouni. A (2012) Effect of calcium alginate and resistant starch microencapsulation on the survival rate of *Lactobacillus acidophilus* La5 and sensory properties in Iranian white brined cheese. *Food Chemistry*, **132**(4), 1966–1970.
- I. 35.- Yuliani. S (2004) Application of microcapsulated flavor to extrusion product. *Food reviews international*, **20**(2), 163-165.

- I. **36.-** Brown. R.C, Rasberry. J.D and Overmann. S.P (1998) Microencapsulated phase-change materials as heat transfer media in gas-fluidized beds. *Power technology*, **98**(3), 217-222.
- I. **37.-** Kröber. H and Teipel. U (2005) Microencapsulation of particles using supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **44**(2), 215-219.
- I. **38.-** Nihant. N (1995) Microencapsulation by coacervation of poly(lactide-co-glycolide). Effect of the processing parameters on coacervation and encapsulation. *Journal of controlled release*, **35**(2), 117-125.
- I. **39.-** Saihi. D (2005) Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell part I: coacervation technique. *Reactive and functional polymers*, **64**(3), 127-138.
- I. **40.-** Lopretti. M, Barreiro. F, Fernandes. I, Damboriarena. A, Ottati. C and Olivera. A (2007) Microencapsulación de compuestos de actividad biológica. *Publicación anual del laboratorio tecnológico del Uruguay*, **7**, INN TEC – 19.
- I. **41.-** Masters, K. (1991) *Spray Drying Handbook*. Longman Scientific and Technical.
- I. **42.-** Oliveira. W.P, Souza. C.R.F, Kurozawa. L.E and Park. K.J. (2010) Spray drying of food and herbal products. *Spray Drying Technology*, **1** (5), 113-156.
- I. **43.-** Dziezak, J. D. (1988). Microencapsulation and encapsulated ingredients. *Food Technology*, 136–151.
- I. **44.-** Quinn. J. J, (1965). The economics of spray drying. *Industrial and Engineering Chemistry*, **57**, 35–37.
- I. **45.-** [Kailasapathy. K (2002) Microencapsulation of Probiotic Bacteria: Technology and Potential Applications. *Curr. Issues Intest. Microbiol*, **3**, 39-48.
- I. **46.-** Whelehan. W and Marison. I.W (2011) Microencapsulation using vibrating technology. *Journal of Microencapsulation*, **28**(8),669-88
- I. **47.-** Lewinska. D, Bukowki. J, Kozuchowski.M, Kinasiewicz. A and Werysky. A (2008) Electrostatic Microencapsulation of Living Cells. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, **28**(2), 69–84.
- I. **48.-** Herrera. T.E, Valdez. B y Martinez. C (2010) Microencapsulación de acetato de triclosan por polimerización interfacial para aplicaciones textiles. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **11**(7), 471-484.

- I. **49.-** Barros. R.V, Borgesa. S and Botrel. D (2014) Gum arabic/ starch / maltodextrin /inulin as wall materials on themicroencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydrate Polymers*, **10**, 524– 532.
- I. **50.-** Estevinho. B. N, Damas. A. M, Martins P and Rocha, F. (2014) Microencapsulation of β -galactosidase with different biopolymers by a spray-drying process. *Food Research International*, **64**, 134–140.
- I. **51.-** Sun-Waterhouse. D, Wadhwa. S. and Waterhouse G.I. N. (2013) Spray-Drying Microencapsulation of Polyphenol Bioactives: A Comparative Study Using Different Natural Fibre Polymers as Encapsulants. : *Food Bioprocess Technol*, **6**, 2376–2388,
- I. **52.-** Sanchez. L, Sánchez. P, De Luca. A, Carmona. M and Rodríguez. F. (2007) Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell. *Colloid Polym Sci*, **285**(12), 1377-1385.
- I. **53.-** Jinglei. Y, Keller. W, Jeffery. S, Scott. R and Nancy. R. (2008) Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing. *Polymers Sottos Macromolecules*, **41** (24), 9650-9655.
- I. **54.-** Park. J, Ye. M ans Park. K (2005) Biodegradable Polymers for Microencapsulation of Drugs. *Molecules*, **10**(1), 146-161.
- I. **55.-** Kalpana. R. and Park. K (1993) Biodegradable hydrogels in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **11** (1), 59–84.
- I. **56.-** Peniche. C, Argüelles-Monal. W, Peniche. H and Acosta. N (2003) Chitosan: An Attractive Biocompatible Polymer for Microencapsulation. *Macromolecular Bioscience*, **3** (10), 511–520.
- I. **57.-** Avedaño-Romero. G.C, López-Malo. A and Palou. E (2013) Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos. *Temas selectos de Ingeniería de Alimentos*, **7**(1), 87-96.
- I. **58.-** García-Ceja. A y López-Malo. A (2012) Biopolímeros utilizados en la encapsulación. *Temas selectos de Ingeniería de Alimentos*, **6**(1), 84-97.
- I. **59.-** Bagheri. L, Madadlou. A, Yarmand. M and Mousav. M.E. (2014) Spray-dried alginate microparticles carrying caffeine-loaded and potentially bioactive nanoparticles. *Food Research International* **62**, 1113–1119.
- I. **60.-** Montenegro. M.A, Boiero. M.L, Valle. L and Borsarelli. C. (2012) Gum Arabic: More Than an Edible Emulsifier. *Ed. Johan Verbeek, INTECH*, **1**, 3-24. Ed. ISBN 978-953-51-0226-7.

- I. 61.- Pitalua. E, Jimenez. M, Vernon-Carter. E.J and Beristain. C.I. (2010) Antioxidative activity of microcapsules with beetroot juice using gum Arabic as wall material. *Food and bioproducts processing*, **88**, 53–258.
- I. 62.- Thachangattuthodi. A, Pandit. N, Badgujar. M, Bhaskar. C and Rao. M. (2007) Encapsulation of endoglucanase using a biopolymer Gum Arabic for its controlled release. *Bioresource Technology*, **98**(2):368-72.
- I. 63.- Polenz. I, Datta. S and Weitz. D.A. (2014) Controlling the Morphology of Polyurea Microcapsules Using Microfluidics. *Langmuir*, **30** (44), 13405–13410.
- I. 64.-Lu. S, Wing. J and Wu. Q. (2013) Preparation and Characterization of High Stability Polyurea MicroPCMs Using a Two-step Method of Adding DETA by Interfacial Polymerization. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, **6**(2), 185–194.
- I. 65.- Villena. M, Morales Hernández. M.E, Gallardo-Lara. V y Ruiz-Martínez. M.A. (2009) Técnicas de microencapsulación: una propuesta para microencapsular probióticos. *Ars Pharm*, **50** (1), 43-50.
- I. 66.- Singh. M.N, Ram. M and Shivakumar. H.G. (2010) Microencapsulation: A promising technique for controlled drug delivery. *Res Pharm Sci*, **5**(2), 65–77.
- I. 67.- Gupta. A.K and Dey. B.K. (2012) Microencapsulation for controlled drug delivery: a comprehensive review. *Sunsari Technical College Journal*, 1 (1).
- I. 68.- El sector del plástico en España. (2008) Fira Barcelona.
- I. 69.- ASTM (1993): Standards on Environmentally Degradable Plastics. ASTM Publication.
- I. 70.- Narayan. R. (2001) Drivers for Biodegradable/Compostable Plastics and Role of Composting in Waste Management and Sustainable Agricultural. *Bioprocessing of Solid Waste & Sludge*. **1**.
- I. 71.- Albrecht. W (2006) Nonwoven Fabrics: Raw Materials, Manufacture, Applications, Characteristics, Testing Processes. *Wiley*. ISBN: 978-3-527-60531-6.
- I. 72.- Bauer. K, Garbe. D and Surburg, H. (2001) Common Fragrance and Flavors materials. *Wiley*. . ISBN: 3-527-30364-2.
- I. 73.- Croteau. R, Kutchan. T, Lewis. M (2000) Natural products (secondary metabolites) *Biochemical and Molecular Biology of plants*. Am Soc Plants Physiol.

- I. **74.-** Bowles. E. J. (2013) *Chemistry of Aromatherapeutic Oils*. Allen y Unwin, ISBN 174114051X.
- I. **75.-** Picherrsky. E, Noel. J. P and Dudareva. N. (2006) Biosynthesis of plants volatiles: nature's diversity and ingenuity. *Science*, **311**, 808-811.
- I. **76.-** Burt. S. (2004) Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods- a review. *International Journal of Food Microbiology*, **94**, 223-253.
- I. **77.-** Gutierrez. J, Barry-Ryan. C and Bouke. P. (2008) The antimicrobial efficacy of plant essential oil combinations and interactions with food ingredients. *International Journal of Food Microbiology*, **124**. 91-97.
- I. **78.-** Ponce. A, Fritz. R, Del Valle. C and Roura. S. (2003) Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, **36**, 679-684.
- I. **79.-** Miguel. M.G. (2010) Antioxidant and anti-inflammatory activities of essential oils: a short review. *Molecules*, **15**, 9252-0287.
- I. **80.-** Murray. B.I. (2000) Plant essential oils for pest and disease management. *Crop Protection*, **19** (8), 603–608.
- I. **81.-** Bakkalia. F, Averbek. D and Idaomar. M. (2008) Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*, **46** (2), 446–475.
- I. **82.-** Herio, L.S, Olivero-Verbel. J and Stashenko. E. (2010) Repellent activity of essential oils: A review. *Bioresource Technology*, **101**,372-378.
- I. **83.-** Bassolé. I.H.N and Juliani. R. (2012) Essential Oils in Combination and Their Antimicrobial Properties. *Molecules*, **17**, 3989-4006.
- I. **84.-** Kurekci. C, Padmanabha. J, Bishop-Hurley. S.L. Hassan. E and McSweeney. C.S. (2013) Antimicrobial activity of essential oils and five terpenoid compounds against *Campylobacter jejuni* in pure and mixed culture experiments. *Int J Food Microbiol*, **166**(3),450-457.
- I. **85.-** Higes. M, Suarez Robles. M, Llorente. J, Payá. M.J y Vicente. A. (1998) Eficacia del aceite esencial de ajedrea (*Satureja montana*) en el control de la ascosferosis de la abeja (*Apis mellifera*) en condiciones de campo. *Rev Iberoam Micol*, **15**,151-154.

- I. **86.-** Sharopov. S, Vasila. A, Sulaimonova, S and Setzer. W. (2012) Composition of the Essential oil of *Artemisia absinthium* from Tajikistan Farukh. *Rec. Nat. Prod*, **6**(2) 127-134.
- I. **87.-** Cardoso-Ugarte. G.A y Sosa-Morales. M.E. (2012) Propiedades del aceite de albahaca (*Ocimum basilicum* L.) y sus aplicaciones en alimentos. *Temas selectos de Ingeniería de Alimentos*, **6**(1), 54-65.
- I. **88.-** Martins. R.M. (2006) Estudio in vitro de la acción acaricida del aceite esencial de la gramínea Citronela de Java (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) en la garrapata *Boophilus microplus*. *Rev. Bras. Pl. Med.*, **8**(2), 71-78.
- I. **89.-** Lambert. R.J.W, Skandamis. P.N, Coote. P.J and Nychas. G. (2001) A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of Orégano essential oil, thymol and carvacrol. *Journal of Applied Microbiology*, **91**(3), 453–462.
- I. **90.-** Seydim. A.C. (2006) Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with Orégano, rosemary and garlic essential oils. *Food Research International*, **39**(5), 639–644.
- I. **91.-** Regnault-Roger. C, Hamraqui. A, Holeman. M, Theron. E and Pinel. R. (1993) Insecticidal effect of essential oils from mediterranean plants upon *acanthoscelides Obtecus* (coleopteran, Bruchidae), a pest of kidney bean (*phaseolus vulgaris* L.). *Journal of Chemical Ecology*, **19** (6).
- I. **92.-** Longaray. A.P, Moschen-Pistorello. I.T, Artico. L, Atti-Serafini. L and Echeverrigaray. S. (2007) Antibacterial activity of the essential oils of *Salvia officinalis* L. and *Salvia triloba* L. cultivated in South Brazil. *Food Chemistry*, **100**(2), 603–608.
- I. **93.-** Rota. M.C, Herrera. A, Martinez. R.M, Sotomayor. J.A and Jordá. M. (2008) Antimicrobial activity and chemical composition of *Thymus vulgaris*, *Thymus zygis* and *Thymus hyemalis* essential oils. *Food Control*, **19**(7), 681–687.
- I. **94.-** Batish. D, Singh. H and Kaura. S. (2008) Eucalyptus essential oil as a natural pesticide. *Forest Ecology and Management*, **256**(12), 2166–2174.
- I. **95.-** Cavanagh. H. M. A and Wilkinson, J. M. (2002) Biological activities of Lavender essential oil. *Phytotherapy Research*, **16**(4), 301–308.
- I. **96.-** Fisher. K and Phillips. C. (2008) Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer. *Trends in Food Science & Technology*, **19**(3), 156–164.
- I. **97.-** Vila.R (2006) El aceite esencial de *Melaleuca alternifolia* en el tratamiento de la vulvovaginitis. *Revista de Fitoterapia*, **6**(2), 119-128.

- I. **98.-** El Asbahania. A, Miladic. W, Badric. M, Aït Addib. H and Casabiancad. A. (2015) Essential oils: From extraction to encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics*, **483** (1), 220–243.
- I. **99.-** Koul. O, Walia. S and Dhaliwal. S. (2008) Essential Oils as Green Pesticides: Potential and Constraints. *Biopestic. Int.* **4**(1), 63–84.
- I. **100.-** Scarfato. P, Avallone. E and Iannelli. P. (2007) Synthesis and characterization of polyuria microcapsules containing essential oils with antigerminative activity. *Journal of applied Polymer Science*, **105**, 3568-3577.
- I. **101.-** Varona. S, Martín. A and Cocero. MJ. (2009) Formulation of a natural biocide base don lavandin essential oil by emulsification using modified starches. *Chemical Engineering and processing*, **48**, 1121-1128.
- I. **102.-** Wen-Chuan Hsieh, Chih-Pong Chang, Ying-Lin Gao (2009) Controlled release properties of chitosan encapsulated volatile citronella oil microcapsules by thermal treatments. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **53**, 209-214.
- I. **103.-** Moretti. M.D.L, Passino. G and Demontis. E. (2002) Essential oil formulations useful as a new tool for insect pest control. *AAPS PharmSciTech*, **3** (2).
- I. **104.-** Varonaa. S, Karethb. S, Martín. Á and Coceroa. M. J.(2010) Formulation of lavandin essential oil with biopolymers by PGSS for application as biocide in ecological agriculture. *J. of Supercritical Fluids*, **54**, 369–377.
- I. **105.-** Young.D and Agric. J. (1996) Microencapsulation properties of gum Arabic and several food proteins: spray-dried orange oils emulsion particles. *Food Chem*, **44**, 1314-1320.
- I. **106.-** Xiang-Nan Tian, Zi-Tao Jiang and Rong Li. (2008) Inclusion interactions and molecular microcapsule of *Salvia sclarea* L. essential oil with β -Cds derivates.. *Eur Food Res Technol*, **227**, 1001-1007.
- I. **107.-** Jang-Hyuk ahn, Young-pil Kim and Eun-Mi Seo. (2008) Antioxidant effect of natural plant extracts on the microcapsulated high oleic sunflower oil. *Journal of food engineering*, **84**, 327-334.
- I. **108.-** Sao Pedro. A, Cabral-Albuquerque. E, Ferreira. D and Sarmiento. B. (2009) Chitosan: an option for developed of essential oil delivery system for oral activity care?. *Carbohydrate polymers*, **76**, 501-508.

- I. 109.- Kha. T. C, Nguyena. M.H, Roacha. P.D and Stathopoulos C.E. (2014) Microencapsulation of Gac oil: Optimisation of spray drying conditions using response surface methodology. *Powder Technology*, **264**, 298–309.
- I. 110.- Weisheimer. V, Miron. D and Silva. C.B. Microparticles containing lemongrass volatile oil:preparation, characterization and termal stability. *Pharmazie*, **65**, 885-890.
- I. 111.- Martinsa. I.M, Barreiro. M,F, Coelhoc. M and Rodrigues. A.E. (2014) Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications. *Chemical Engineering Journal*, **245**(1), 191–200.
- I. 112.- Wang, C.X and Chen. S.L (2010) Fragrance-release Property of β -Cyclodextrin Inclusion Compounds and their Application in Aromatherapy. *Journal of Industrial Textiles*, **40**,13-32.
- I. 113.- Miguel.G. (2010) Antioxidant and Anti-Inflammatory Activities of Essential Oils: A Short Review. *Molecules*, **15**(12), 9252-9287.
- I. 114.- Fusellia. S, García de la Rosa. S, Liesel. B and Fritza. R. (2006) Antimicrobial activity of some Argentinean wild plant essential oils against *Paenibacillus* larvae larvae, causal agent of American foulbrood (AFB). *Journal of Apicultural Research*, **45**(1), 2-7.
- I. 115.- Rodriguez. S.N, Fernandes. I, Martins. I.M, Mata Vera. G and Barreiro. F. (2008) Microencapsulation of limonele for textile applications. *Industrial & engineering chemistry research*, **47**, 4142-4147.
- I. 116.- Capablanca. L. (2013) Tesis doctoral: Evaluación de las variables que intervienen en el proceso de aplicación de la microcápsulas a estructuras textiles. Editorial UPV.
- I. 117.- Nelson. G. (2002) Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of pharmaceutics*, **242**, 55-62.
- I. 118.- Li. S, Lewis. J.E, Stewart. N.M, Qian. L and Boyter. H. (2008) Effect of finishing methods on washing durability of microencapsulated aroma finishing. *Journal of the textile Institute*, **99**(2),177-183.
- I. 119.- Monllor. P, Bonet. M.A and Cases. F. () Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics. *European Polymer Journal*, **43**(6), 2481–2490.
- I. 120.- Anitha. R, Ramachandran. T, Rajendran. R and Mahalakshmi. M. (2011) Microencapsulated citronella oil for mosquito repellent finishing of cotton textiles. *Elixir Bio Phys*, **40**, 5196-5200.

- I. 121.- Yao. G.P, Zheng. J.H. (2012). Application of Vitamin E Microcapsules on Textiles. *Advanced Materials Research*, **441**, 261-265.
- I. 122.- Bonet. M.A, Capablanca. L, Monllor. P, Diaz. P and Montava. I. (2012) Studying bath exhaustion as a method to apply microcapsules on fabrics. *The Journal of the Textile Institute*, **103**(6), 629-635.
- I. 123.- Monllor. P. (2007) Tesis doctoral: Caracterización de microcapsulados aplicados sobre materiales textiles. Editorial UPV.
- I. 124.- Ocepek. B, Boh. B, Šumiga. B and Forte Tavčer. P. (2012) Printing of antimicrobial microcapsules on textiles. *Coloration Technology*, **128**(2), 95–102.
- I. 125.- Norma ASTM 6400-99.
- I. 126.- Galo Cárdenas. T, Cabrera. G and Taboada. E. (2004) Characterization of Chitin and Chitosan by SEM, TEM, CPMAS NMR, GA-FTIR and X-ray". *J. Appl. Polymer Sci*, **93**, 1876.
- I. 127.- Rejane. C, Douglas de Britto (2009) A Review of the Antimicrobial Activity of Chitosan. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **19**(3), 241-247.
- I. 128.- Rodrigues. S. Dionisio. M, Remuñán López. C and Grenha. A. (2012) Biocompatibility of Chitosan Carriers with Application in Drug Delivery. *J. Funct. Biomater.* **3**, 615-641.
- I. 129.- Zeng. D, Luo. X and Tu. R. (2012) Application of Bioactive Coatings Based on Chitosan for Soybean Seed Protection. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, **5**.
- I. 130.- Katiyar. D, Hemantaranjan. A, Bharti Singh and Nishant Bhanu. A. (2014) A Future Perspective in Crop Protection: Chitosan and its Oligosaccharides. *Advances in Plants & Agriculture Research*, **1**(1).
- I. 131.- Jeon. Y.J, Shahidi. F and Kima. S.K. (2000) Preparation of chitin and chitosan oligomers and their applications in physiological functional foods. *Food Reviews International*, **16**(2), 159-176.
- I. 132.- Rohindra. D, Nand. A and Khurma. R. (2004) Swelling properties of chitosan hydrogels. *The South Pacific Journal of Natural Science*, **22**(1) 32 - 35
- I. 133.- Qin. Y. (2004) Gel swelling properties of alginate fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, **91**(3), 1641–1645.

I. 134.- Augst. A, Joon Kong. H and Mooney. J (2006) Alginate Hydrogels as Biomaterials. *Macromolecular Bioscience*, **6**(8), 623-633.

I. 135.- Hassan. A, El-Rehim. A (2006) Characterization and possible agricultural application of polyacrylamide/sodium alginate crosslinked hydrogels prepared by ionizing radiation. *Journal of Applied Polymer Science*, **101**(6), 3572–3580.

I. 136.- Susheel. K and Avérous. L. (2011) Applications of Biopolymers in Agriculture with Special Reference to Role of Plant Derived *Biopolymers in Crop Protection*. *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications*. Wiley.

I. 137.- Mallikarjuna. N and Varma. S. (2007) Synthesis of Thermally Stable Carboxymethyl Cellulose/Metal Biodegradable Nanocomposites for Potential Biological Applications. *Biomacromolecules*, **8**(9), 2762–2767.

II. PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS

ENCAPSULACIÓN DE ACEITES ESENCIALES FUNCIONALES
PARA SU APLICACIÓN EN AGRICULTURA

1. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

La actividad industrial, la construcción y la agricultura están provocando una cada vez mayor deforestación y degradación del suelo.

El suelo es un recurso natural que corresponde a la capa superior de la corteza terrestre. Contiene agua y elementos nutritivos que los seres vivos utilizan. El suelo es vital, ya que el ser humano depende de él para la producción de alimentos, la crianza de animales, la plantación de árboles, la obtención de agua y de algunos recursos minerales, entre otras cosas. En él se apoyan y nutren las plantas en su crecimiento y condiciona, por lo tanto, todo el desarrollo del ecosistema.

El problema aparece cuando existe un desequilibrio en el que las tasas de erosión son mayores que el desarrollo de la cobertura vegetal. En este caso, los procesos erosivos tienen una influencia negativa en el desarrollo ecológico ya que dificultan la formación del suelo y, por tanto, las posibilidades de colonización vegetal.

La degradación del suelo reviste gran importancia, porque su regeneración es en extremo lenta.

Además, hay que mencionar que tradicionalmente se han empleado en agricultura productos químicos, como los pesticidas, que se han acumulado en el suelo, y que a partir de ahí han pasado a la cadena trófica provocando problemas graves de salud.

Por tanto, los pesticidas naturales suponen alternativas amigables con el medioambiente por su biodegradabilidad y, sin generar toxicidad para los animales que allí habitan, ni para las personas.

Con el objetivo de mitigar en la medida de lo posible la degradación del suelo tras la actividad humana y, la contaminación por productos químicos, son varias las estrategias que están aflorando en el campo de la agricultura todas ellas basadas en el uso de productos naturales, biodegradables y no tóxicos. Un ejemplo de ello, podrían ser las bio-mantas, productos 100% biodegradables (de yute, coco, etc.) empleados como refuerzo de suelos, con la finalidad de proporcionar estabilidad, contención al suelo, evitar la erosión y, protección de semillas para acelerar el proceso de vegetación en la zona.

Otro ejemplo, los pesticidas, basados en moléculas naturales, con capacidad para el control de plagas e insectos que afectan a la cosechas.

Dada la necesidad en el campo de la agricultura de aunar esfuerzos en el desarrollo de estrategias sostenibles, se plantea la funcionalización de las bio-mantas para el control del suelo y las plagas de una manera natural y sencilla.

En este caso, las bio-mantas además de ejercer su función de contención de suelos, pueden favorecer el crecimiento de la cobertura vegetal, protegiendo la vegetación mediante la liberación de sustancias naturales y biodegradables contra las plagas, o liberar sustancias nutritivas necesarias para las plantas. Para ello, las sustancias liberadas deben estar confinadas (encapsuladas) para permitir su actuación una vez expuesto el sustrato en el campo, pues en muchos de los casos estas sustancias son muy volátiles y por tanto, su efecto poco duradero en el tiempo.

La encapsulación de moléculas de interés de distinta naturaleza plantea un objetivo común, el confinamiento de las moléculas en un medio concreto para conseguir diferentes efectos:

- Evitar su liberación al medio en el caso de moléculas contaminantes.
- Conseguir una liberación progresiva y eficaz de moléculas altamente volátiles para garantizar su funcionalidad.

Los cuales estén alineados con el desarrollo sostenible y el cuidado del medio ambiente. Para ello, en esta investigación se pretende por una parte investigar la encapsulación de sustancias naturales/funcionales y, por otra incorporarlas a las biomantas para dotarlas de propiedades interesantes, aumentando así sus funciones, siempre teniendo en cuenta el concepto de desarrollo sostenible.

2. OBJETIVO.

El objetivo general del presente trabajo de investigación se ha centrado en la **encapsulación de distintas materias activas funcionales y naturales, concretamente aceites esenciales, con propiedades fungicidas, bactericidas e insecticidas, mediante técnicas de encapsulación como el secado por atomización, polimerización interfacial y co-extrusión/gelificación externa, utilizando a su vez membranas diferentes derivadas de productos naturales y, comparándolas con membranas sintéticas; para su aplicación en textiles destinados en agricultura, evitando así una dosificación en masa de estos productos y, consiguiendo unos efectos más prolongados en el tiempo, con un menor impacto ambiental.**

El objetivo general se ha dividido en tres objetivos principales que llevan asociados una serie de objetivos técnicos. Los cuales se enumeran a continuación.

1. Desarrollar y caracterizar microcápsulas que contengan los activos naturales con actividad antimicrobiana.
 - Seleccionar los activos antimicrobianos (aceites esenciales) y determinar su capacidad antimicrobiana.
 - Seleccionar las matrices encapsulantes.
 - Estudiar y optimizar las variables de encapsulación para cada método:
 - Secado por atomización
 - Polimerización interfacial
 - Co-extrusión y gelificación
 - Caracterizar y determinar las propiedades de las microcápsulas. Estructura química de la membrana y del activo encapsulado. Cantidad de activo encapsulado, cinética de liberación, distribución de tamaño, comportamiento térmico y morfología.
2. Desarrollar bio-mantas con elevada capacidad de degradación a partir de residuos vegetales.
 - Seleccionar los residuos vegetales.
 - Obtener bio-mantas mediante el proceso de wet-laid.
 - Caracterizar los tejidos obtenidos y, comparar con las características de las bio-mantas más habituales.

3. Desarrollar las bio-mantas funcionalizadas.

- Estudiar la incorporación de las microcápsulas a las biomantas.
 - Definir el método de incorporación.
 - Optimizar la concentración de microcápsulas a incorporar y el sistema ligante a utilizar.
 - Estudiar las condiciones de proceso.
- Determinar las características mecánicas y funcionales.

3. PLANIFICACIÓN.

Tal y como se ha comentado anteriormente, el presente trabajo de investigación ha sido estructurado en base a la progresiva consecución de una serie de objetivos parciales o metas.

A continuación se enumera el plan de trabajo planteado para su correcta consecución:

i. Estudio bibliográfico.

Durante esta fase inicial se ha llevado a cabo un exhaustivo estudio del estado del arte con el fin de centrar el posterior trabajo de investigación a realizar. Se ha generado una base de información en relación a los siguientes aspectos:

- Métodos de encapsulación
- Condiciones del proceso de encapsulación
- Materiales membranas
- Aceites esenciales funcionales

ii. Identificación y selección de los compuestos activos.

Los AE obtenidos a partir de especies vegetales poseen propiedades de elevado interés para aplicaciones concretas en sectores muy diferentes, como el cosmético o el alimentario.

A partir del estado del arte realizado se ha seleccionado el aceite de salvia y orégano por sus propiedades antimicrobianas y fácil disponibilidad.

Ambos aceites han sido caracterizados mediante cromatografía, espectroscopia, análisis térmico y microbiología.

iii. Identificación y selección de los sistemas encapsulantes.

Los materiales empleados como membrana (Shell) en la microcápsulas son los responsables de las propiedades finales de éstas. La elección de un material u otro para la membrana está también relacionada con el método de microencapsulación.

A partir del estado del arte realizado se han seleccionado 3 materiales membrana diferentes: la goma arábica un polisacárido natural soluble en agua, el alginato un polisacárido natural insoluble en agua y la poliurea un material sintético insoluble.

Los materiales membranas han sido caracterizados térmicamente para conocer las posibilidades de uso de los mismos en los procesos de producción y, aplicación de las microcápsulas.

iv. Desarrollo de encapsulados

Una vez seleccionadas las membranas (Shell) y los compuestos activos (core), en este caso los aceites esenciales, el siguiente paso ha consistido en el desarrollo y optimización del proceso de obtención de las microcápsulas.

Los procesos seleccionados para obtener las microcápsulas se muestran en Tabla II. 3.1:

Tabla II. 3.1.- Estudio de las variables de los procesos de microencapsulación.

	Variables de estudio
Secado por atomización (SA)	Temperatura de entrada (T_{inlet}), Potencia de la bomba (%B), Potencia de aspiración (%), relación másica (A:B)
Polimerización interfacial (PI)	Agitación (tiempo y rpm), temperatura (T) , pH, tiempo, catalizador.
Co-Extrusión y gelificación (CO)	Frecuencia, potencial, concentración de polímero membrana, caudal (Q), concentración de reticulante.

v. Caracterización de los encapsulados obtenidos.

Una vez obtenidas las distintas microcápsulas, el siguiente paso ha sido su caracterización con el objetivo de determinar sus propiedades físicas, químicas y funcionales.

Los ensayos de caracterización realizados han sido:

- Microscopia óptica y microscopia electrónica (SEM)
- Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)
- Termogravimetría (TGA)

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- Tamaño y distribución de tamaño de las microcápsulas
- Propiedades antimicrobianas
- Cantidad de aceite encapsulado
- Cinética de liberación

vi. Obtención y caracterización de no-tejidos.

Desarrollo de no tejidos o bio-mantas a partir de residuos vegetales mediante la tecnología Wet-Laid y su caracterización, analizándose su gramaje y capacidad de desintegración.

vii. Funcionalización de los no-tejidos con las microcápsulas y evaluación de sus propiedades.

Estudio de los procesos de incorporación de las microcápsulas a los no tejidos, estudiando la concentración de microcápsulas adecuada y, los sistemas de fijación de las microcápsulas a los no tejidos. Para finalmente, evaluar las propiedades de los sustratos funcionalizados, en cuanto a aspecto del sustrato, adherencia de las microcápsulas, resistencia a la intemperie, etc.

En la Figura II. 3.1 se muestra la planificación del trabajo de investigación:

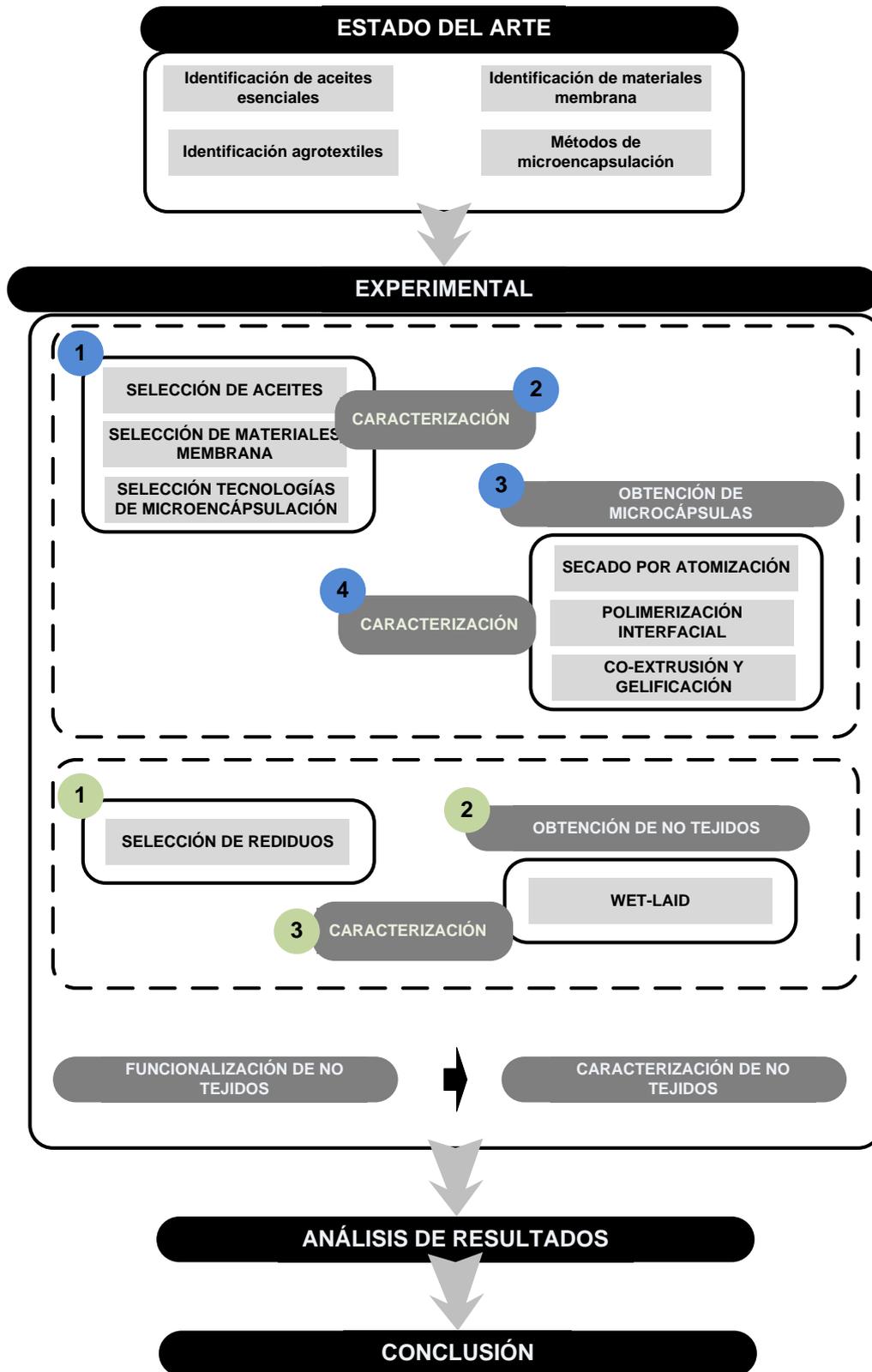


Figura II. 3.1.- Esquema de la planificación

III. EXPERIMENTAL

ENCAPSULACIÓN DE ACEITES ESENCIALES FUNCIONALES
PARA SU APLICACIÓN EN AGRICULTURA

1. IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES.

1.1. ACEITES ESENCIALES (CORE)

La cantidad de aceites esenciales disponibles en el mercado es muy grande, presentando propiedades de elevado interés en diferentes sectores industriales.

En esta investigación se han empleado dos aceites esenciales, aceite de salvia y aceite de orégano (suministrados por Esencias Lozano.SL, España) (Tabla III. 1.1).

Tabla III. 1.1.- Aceites esenciales empleados en el presente trabajo.

<p>Aceite esencial de Orégano (<i>Origanum vulgare</i>)</p> 	<p>El aceite de orégano es uno de los más potentes y efectivos antisépticos naturales. Elimina bacterias, hongos, parásitos y virus con tan solo unas pocas gotas. Además, no ocasiona efectos secundarios ni potencia mutaciones que dan lugar a cepas patológicas resistentes.</p> <p>El principio activo que le confiere estas propiedades es el carvacrol, un fenol que se encuentra en la planta en concentraciones que oscilan del 30 al 87 por ciento</p>
<p>Aceite esencial de Salvia (<i>Salvia officinalis</i>)</p> 	<p>El aceite esencial de salvia se obtiene por destilación al vapor de los brotes florales y las hojas. Posee propiedades antisépticas y cicatrizantes. Es muy rico en tujona (entre el 35-50%) y cineol (14%). Contiene además, entre otros, pineno, linalol, salveno, luteolina, salvigenina, hispidulina, ácido rosmarínico, ácido cafeíco y ácido clorogénico.</p>

1.2. MATERIALES MEMBRANA O ENCAPSULANTES (SHELL)

Para obtener las microcápsulas es necesario disponer de un material capaz de “envolver” el compuesto activo de forma estable. En esta Investigación se ha estudiado el uso de varios materiales membrana diferentes: alginato de sodio procedente de algas marrones de baja viscosidad, (Sigma aldrich, España); goma arábica (Sigma aldrich, España) y; Sebacyl Chloride (97%) (Sigma aldrich, España), Hexametilentetramina (Paanreac, España) y Hexametilendiamina (Panreac, España) para la formación de poliamidas; Dietilenglicol (Sigma aldrich, España), Polietilenglicol (sigma aldrich, España), Glicerina (Sigma Aldrich, España), Hexametilendisocianato (Alfa Aesar, España), Toluene-2,4-diisocianato (TDI) (Alfa Aesar, España), Hexametilendiamina (Panreac, España) y Hexametilentetramina (Panreac, España)

para la formación de poliuretanos; Hexametildiamina (Panreac, España), Hexametilentetramina (Panreac, España), Toluene-2,4-diisocianato (Alfa Aesar, España) y Hexametildisocianato (Alfa Aesar, España) para la formación de poliureas.

Además para la formación de las membranas sintéticas es necesario emplear los siguientes auxiliares:

- Tensioactivo: Tween 80 (Panreac, España) y Sorbitan Monolaurate (Spam 20) (Panreac, España)
- Protector de la emulsión: Polivinil Alcohol (Sigma Aldrich, España)
- Dispersante: Ekalin F (Clariant, España)
- Disolvente: Acetona (Panreac, España)
- pH Alcalino: KOH (Panreac, España)

Y en el caso del método de microencapsulación por co-extrusión y gelificación además se ha empleado cloruro de calcio (Sigma aldrich, España) como agente reticulante.

1.3. MATERIALES TEXTILES

Los residuos vegetales a partir de los cuales se han obtenido las bio-mantas mediante Wet-Laid han sido dos, uno de sarmiento y otro de cáñamo procedentes de restos de poda, así como dos fibras termofusibles biodegradables que permiten el consolidado del no tejido PLA (Mini fibers, Alemania) y Lyocell (STW, Alemania).

La capacidad de desintegración de las biomantas desarrolladas se ha comparado con dos tejidos de yute de calada de diferente gramaje, normalmente empleados para este fin, suministrados por Antonio Ferre, SL (España).

1.4. LIGANTES EMPLEADOS PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE LAS BIO-MANTAS

Los productos ligantes que se han utilizado son dos materiales naturales y biodegradables: el quitosano de peso molecular medio (Sigma aldrich, España) y el Alginato (sigma aldrich, España), ambos forman una estructura polimérica tridimensional sobre el sustrato textil que retiene/atrapa las microcápsulas.

Como agentes reticulantes se ha empleado cloruro cálcico (Sigma Aldrich, España) para el alginato y, Tripolifosfato de sodio (TTP) (Sigma Aldrich, España) para el quitosano.

2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y ANALÍTICAS.

2.1. TÉCNICAS DE OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICROCÁPSULAS

En la Figura III. 2.1 se esquematizan las técnicas de encapsulación y caracterización empleadas en esta investigación:

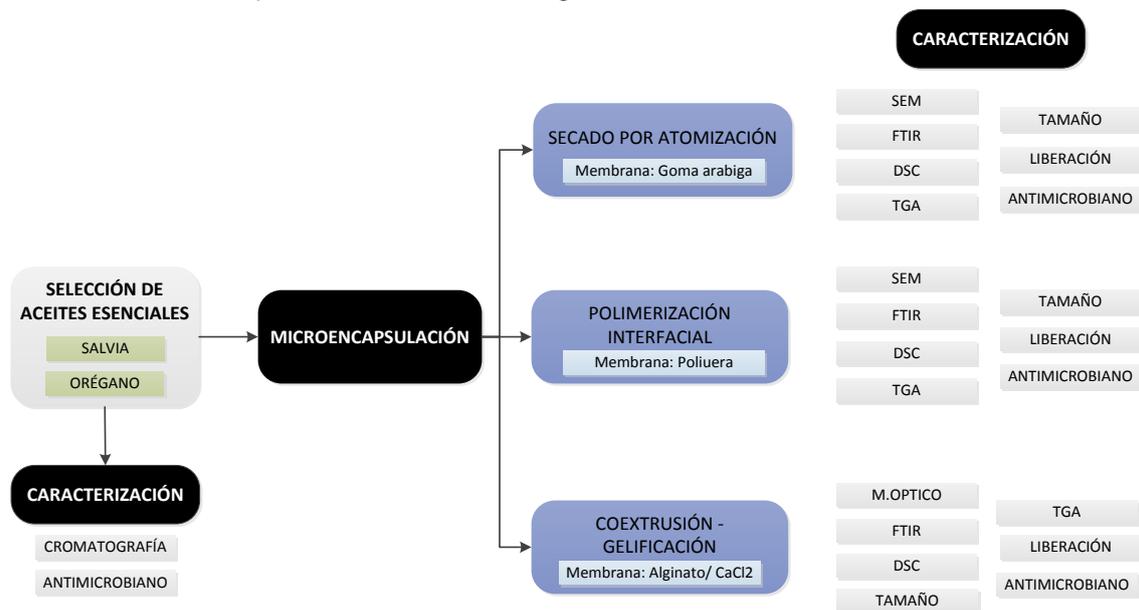


Figura III. 2.1.- Esquema de los procesos de microencapsulación y caracterización realizados.

2.1.1. Técnicas de obtención de microcápsulas

2.1.1.1. Secado por atomización (SA)

La síntesis de microcápsulas mediante secado por atomización consiste en eliminar el solvente de una emulsión, solución o dispersión, de forma instantánea mediante la aplicación de calor. El resultado de este proceso es la formación de pequeñas esferas en cuyo interior se encuentra un principio activo encapsulado. [III. 1]

Para efectuar la microencapsulación, el material de recubrimiento se disuelve en un disolvente apropiado y en esta disolución se dispersa la sustancia, sólida o líquida, que va a servir como material activo. La dispersión, en estado líquido,

preparada en estas condiciones, se introduce en el equipo, siguiéndose el principio de funcionamiento que se muestra en la Figura III. 2.2. [III. 2]

El procedimiento operativo es el siguiente:

1. Calentamiento del aire.
2. Formación de micro partículas (boquilla para dos fluidos).
3. Cámara de secado: Es dónde se produce el contacto entre la gota y el aire caliente.
4. Separador ciclónico: Debe separar el producto seco del aire que se expulsa a la atmósfera.
5. Ventilador de descarga de aire y filtro: En la etapa final el aire pasar por un filtro para eliminar todas las partículas del sólido seco y evacuar el aire.

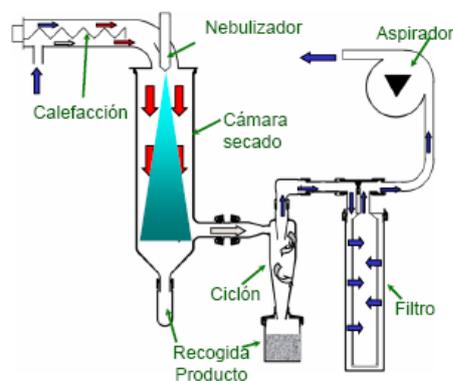


Figura III. 2.2.- Esquema de funcionamiento, secado por atomización

Las principales variables del proceso de secado por atomización son: [III. 3]

- Caudal del líquido de entrada. El caudal de entrada del líquido al equipo se regula por medio de una bomba peristáltica. Este caudal afecta a la atomización.
- Caudal de aire de atomización. Este aire es suministrado por un compresor, y el caudal se regula atendiendo a la lectura de un rotámetro. Este caudal afecta a la atomización.
- Temperatura y humedad del aire de entrada al cilindro de atomización (Tinlet). Esta temperatura se puede controlar mediante la resistencia eléctrica del equipo.
- Caudal de aire de secado. El caudal de aire de secado indica el aire que entra en el cilindro de pulverización para realizar el secado.

La influencia de las variables de proceso se muestra en la Tabla III. 2.1.

Tabla III. 2.1.- Influencia de las variables de proceso

Parámetro/ dependencia	Caudal alto del aire seco	Humedad del aire de entrada alta	Temperatura de entrada elevada
Humedad final de producto	Mayor humedad pues baja la presión parcial del agua evaporada (↑↑)	Mayor humedad pues hay una presión parcial más alta del aire de secado (↑↑)	Menor humedad por menor humedad relativa del aire de entrada (↓↓)
Rendimiento de producción	Mayor rendimiento en la separación en el ciclón (↑↑)	Menor rendimiento pues más humedad puede conducir al pegado del producto (↓)	Mayor rendimiento pues se evita la eventual pegajosidad (↑)
Temperatura de salida	Mayor temperatura pues hay menos pérdidas de calor basadas en la entrada total de energía (↑↑)	Mayor temperatura pues hay más energía almacenada en humedad (↑)	Mayor temperatura de salida pues hay una proporción directa (↑↑↑)
Tamaño de partícula	No afecta	No afecta	No afecta
Humedad final de producto	No afecta	Mayor humedad pues más agua conduce a una presión parcial más alta (↑↑)	Menor humedad pues habrá menos agua para evaporar, menor presión parcial (↓)
Rendimiento de producción	No afecta	Depende de la aplicación (↓↑)	Mayor rendimiento pues partículas más grandes conducen a una mejor separación (↑)
Temperatura de salida	Más cantidad de aire fresco que tiene que calentarse (↓)	Menor temperatura pues se evapora más cantidad de agua (↓↓)	Mayor temperatura pues es menor la cantidad de agua evaporada (↑↑)
Tamaño de partícula	Disminuye el tamaño pues aumenta la energía para la dispersión del fluido (↓↓↓)	Mayores partículas pues hay mayor cantidad de fluido a dispersar (↑)	Mayor tamaño de las partículas secadas pues hay más producto (↑↑↑)

La encapsulación se ha realizado con el Mini Spray Dryer B-290 (Buchi, Suiza) (Figura III. 2.3):



Figura III. 2.3.- Mini Spray Dryer B-290 en AITEX

En la Tabla III. 2.2 se muestran las especificaciones técnicas del equipo:

Tabla III. 2.2.- Especificaciones técnicas del mini spray

Especificaciones técnicas	
Máximo consumo en potencia (W)	2.900
Voltaje de conexión (VAC)	200-230
Frecuencia (Hz)	50/60
Capacidad de evaporación (l/h)	1,0 en agua
Flujo de aire (m³/h)	35
Temperatura máxima de entrada (°C)	220
Potencia de calefacción (W)	2.300
Diámetro posible de partículas (µm)	1-25
Tiempo medio de permanencia (s)	1,0-1,5
Grado de polución	2
Gas de pulverización	Aire comprimido 5-8 bares
Diámetro boquilla tobera (mm)	0,7, 1,4 y 2,0
Dimensiones (A x A x P) (cm)	65 x 110 x 40
Peso (kg)	46

A continuación se muestra de forma esquemática el proceso de obtención de las microcápsulas mediante secado por atomización (Figura III. 2.4):

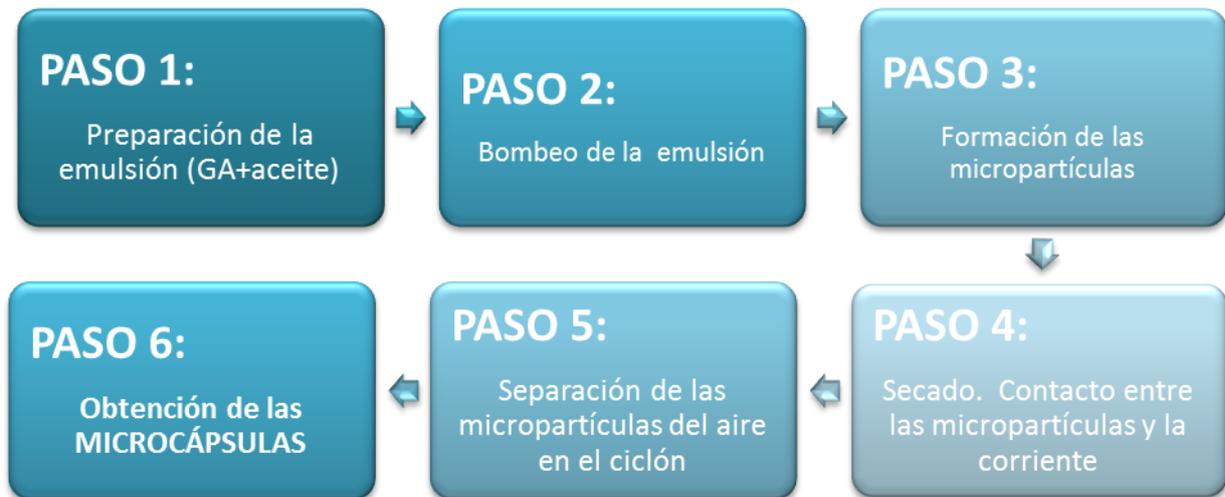


Figura III. 2.4.- Esquema del proceso de obtención de las microcápsulas mediante secado por atomización.

2.1.1.2. Extrusión- gelificación (vibration nozzle) (CO)

Esta técnica de microencapsulación funciona según el principio de control ruptura de un flujo laminar en gotitas utilizando frecuencias vibratorias (Figura III. 2.5 y Figura III. 2.6). El polímero (material encapsulante) y el aceite (compuesto activo) se extruyen a través de unas boquillas, la frecuencia de vibración es aplicada sobre el flujo del polímero provocando la ruptura del flujo en pequeñas gotas que posteriormente se solidifican mediante un proceso de reticulación. El tamaño de la microcápsula depende de la boquilla, velocidad de flujo, frecuencia vibracional, etc utilizada. [III. 4, III. 5, III. 6]

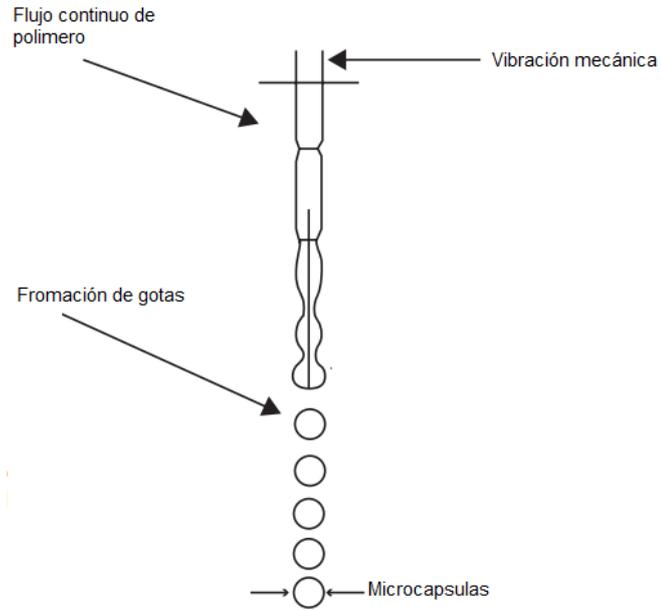


Figura III. 2.5.- Principio de funcionamiento

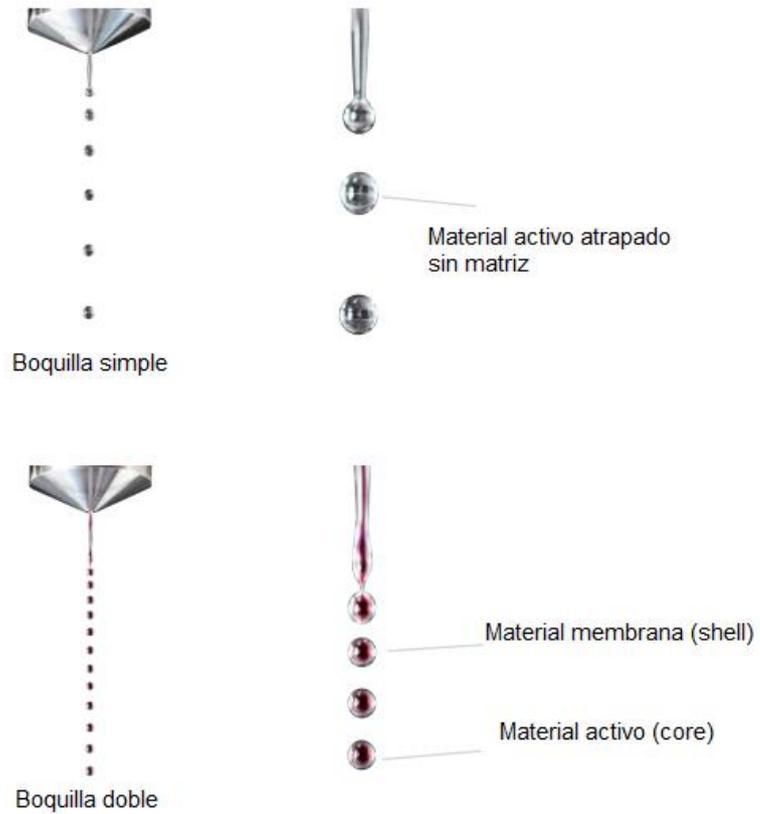


Figura III. 2.6.- Imagen en tiempo real de las gotitas obtenidas según el tipo de boquilla.

Para la realización de la microencapsulación por co-extrusión y gelificación externa se ha utilizado el Encapsulador B-390 (Buchi, Suiza).

En la Figura III. 2.7 se muestra una imagen del equipo a nivel de laboratorio:



Figura III. 2.7.- Encapsulador en AITEX

Los parámetros configurables, según las especificaciones técnicas, de este equipo son las mostradas en Tabla III. 2.3.

Tabla III. 2.3.- Especificaciones técnicas Encapsulador B-390

Especificaciones técnicas	
Máximo consumo en potencia (W)	150
Voltaje de conexión (VAC)	100-240
Fluctuaciones de la red	±10% del voltaje nominal
Frecuencia (Hz)	50/60
Fusible (A)	3,15
Dimensiones (A x A x P) (cm)	32 x 29 x 34
Peso	
Diámetro de las boquillas internas (Core) (mm)	0,08, 0,12, 0,15, 0,20, 0,30, 0,45, 0,75 y 1,00
Diámetro de las boquillas externas (Shell) (mm)	0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60, 0,70 y 0,90
Rango de tamaño de las gotas (mm)	0,15-2,00
Frecuencia de vibración (Hz)	40-6.000
Tensión del electrodo (V)	250-2,500
Temperatura (°C)	30-70
Ratio de bombeo por aire a presión (ml/min)	0,5-200
Máximo aire a presión en el sistema (bar)	1,5
Volumen bruto del reactor (l)	4,5
Volumen de trabajo del reactor (l)	2
Materiales en contacto con la muestra	Acero inoxidable, silicona ,vidrio, FEP, PTFE

El equipo consta de las siguientes partes (Figura III. 2.8):

- Unidad de control: Todos los sistemas de control de formación de gotas están incorporados en esta unidad. La frecuencia de vibración, la intensidad lumínica, la dispersión electroestática y el calor, se controlan mediante la pantalla táctil. La presión del aire se regula mediante una válvula y la cantidad de mezcla polimérica se controla con válvulas de regulación del flujo. Finalmente las luces estroboscópicas permiten controlar en tiempo real la cadena de perlas.
- Unidad de formación de gotas: Ésta es la parte central del encapsulador. Es un autoclave. Esta unidad está unida a la unidad de control.
- Unidad de vibración: La unidad de vibración se coloca en el soporte de la unidad de formación de gotas sin la necesidad de un mayor apego. Gracias a la unidad de control se puede establecer la frecuencia de vibración deseada.
- Unidad de dispersión de electroestática: Está formada por el electrodo. Cuando las gotas pasan a través del electrodo adquieren una carga electrostática que se transfiere al baño de polimerización, si éste no tiene la toma a tierra. Es por ello que se debe incorporar el electrodo de tierra para que las cargas salgan del baño.
- Botella a presión: Es un contenedor autoclave usado para impulsar la disolución mediante aire a presión en la unidad de formación de gotas.

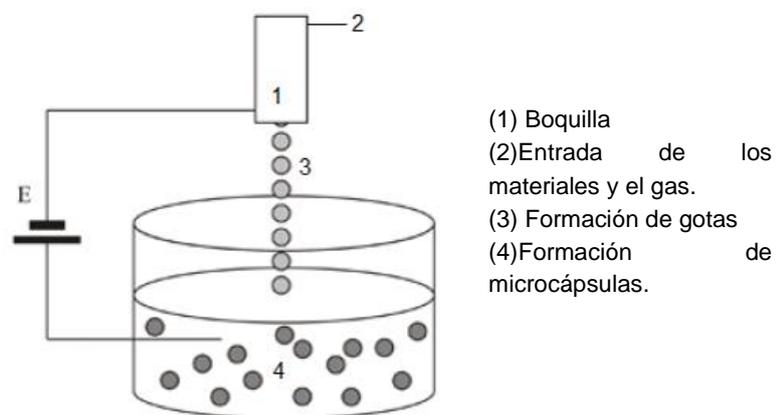


Figura III. 2.8.- Esquema de la formación de las microcápsulas

En la Tabla III. 2.4 se muestran la influencia en las variables de proceso tanto en el tamaño de las microcápsulas, como en la productividad:

Tabla III. 2.4.- Influencia de las variables de proceso

Parámetro/ dependencia	Tamaño de boquilla	Frecuencia de vibración	Caudal	Viscosidad de la emulsión
Tamaño de las microcápsulas	El tamaño de la boquilla tiene una gran influencia en el tamaño de las gotas. (↑↑↑)	El aumento en la frecuencia de vibración produce una disminución del tamaño de las perlas (↑↑)	El caudal de las emulsiones tiene una influencia moderada sobre el tamaño de las perlas. A mayor caudal mayor tamaño. (↑↑)	La viscosidad de la emulsión influye ligeramente en el tamaño de las perlas. (↑)
Productividad	El tamaño de la boquilla tiene una gran influencia en la productividad. (↑↑↑)	La frecuencia de vibración tiene poca influencia en la productividad. (↑)	El caudal tiene una gran influencia en la productividad. (↑↑↑)	La viscosidad de la emulsión no influye en la productividad.

A continuación se muestra de forma esquemática el proceso de obtención de las microcápsulas (Figura III. 2.9):

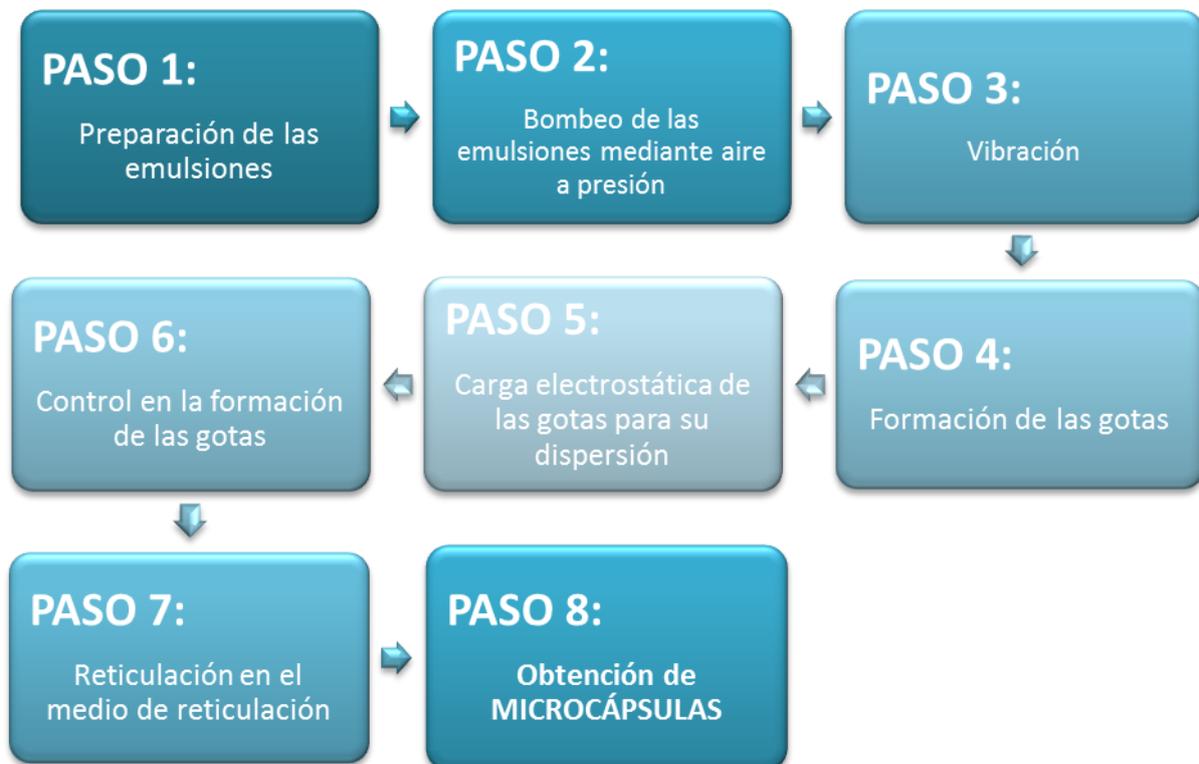


Figura III. 2.9.- Esquema del proceso de obtención de las microcápsulas mediante co-extrusión.

2.1.1.3. Polimerización interfacial (PI)

En el caso de la microencapsulación por polimerización interfacial no existe una planta piloto específica para su obtención, sino que las microcápsulas se desarrollan en un reactor empleando un homogeneizador D-Series (Benchtop, Pro Scientific Inc., Oxford) para mantener la agitación.

Para ello, la primera fase es seleccionar los monómeros que se van a utilizar para conseguir el polímero que conforma la membrana y, cuál de ellos es soluble en agua para formar la fase acuosa, a la que además se añadirá los productos auxiliares necesarios: dispersantes, protectores de la emulsión y tensioactivos. La homogeneización de los productos en la fase acuosa es importante.

En paralelo se prepara la fase orgánica que contiene el otro monómero, necesario para obtener el polímero, diluido en el activo a encapsular, empleándose un disolvente según la viscosidad de la emulsión.

La fase orgánica se vierte sobre la acuosa y se mezclan a altas revoluciones para lograr la emulsión.

Obtener una emulsión estable es el primer paso para obtener unas microcápsulas óptimas. La emulsión determinará el tamaño de las microcápsulas, según la velocidad de agitación y el tiempo.

En la etapa de polimerización se forma el polímero en la interfase, para ello se debe agitar a más bajas revoluciones para mantener la emulsión estable. Controlando: pH, temperatura, tiempo, etc.

La última etapa una vez está formado el polímero, es la neutralización del baño para finalizar el proceso de polimerización y evitar que se forme más polímero del necesario. [III. 7]

Finalmente, las microcápsulas son lavadas para eliminar el exceso de activo no encapsulado.

A continuación se muestra el esquema del proceso de obtención (Figura III. 2.10):

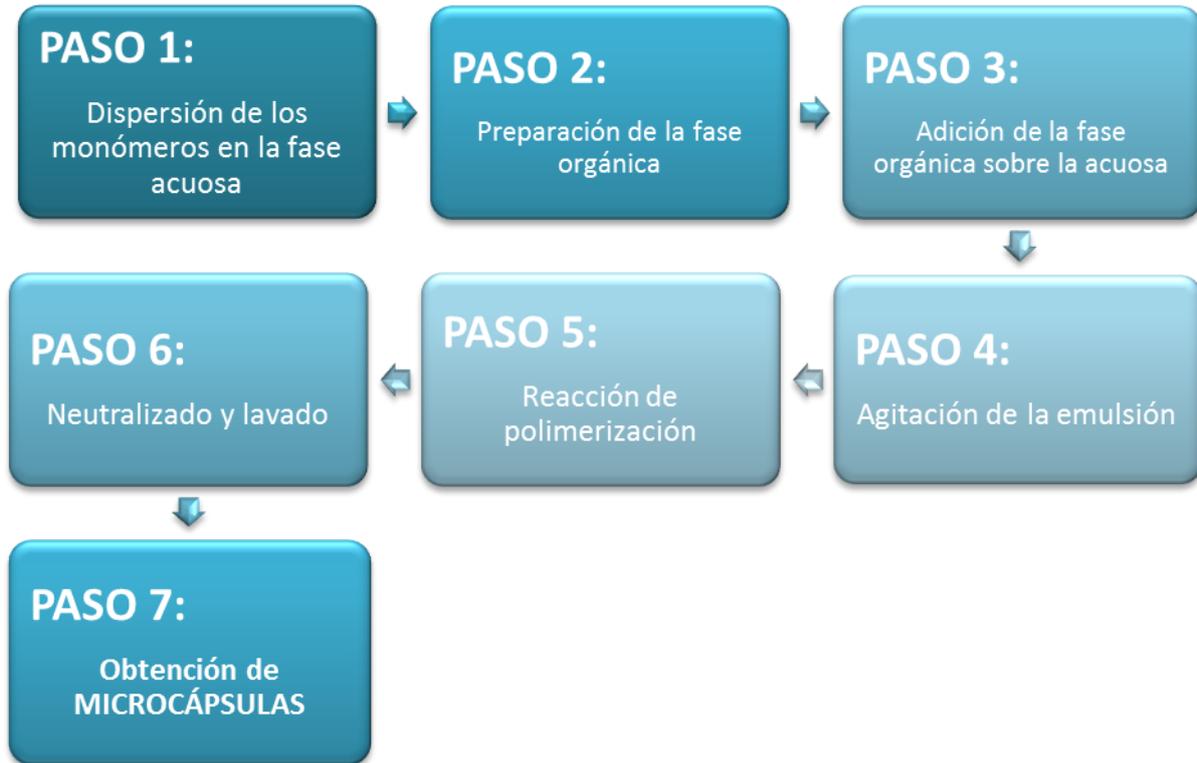


Figura III. 2.10.- Esquema del proceso de obtención de las microcápsulas mediante polimerización interfacial.

La formación de las membranas se realiza por la reacción de dos monómeros en la interfase, que es la superficie de las gotas creadas en la emulsión entre la fase orgánica y la acuosa, obteniéndose un polímero. A continuación se describen las reacciones de polimerización estudiadas en esta investigación:

- Poliamida:

La síntesis de poliamida se realiza a partir de monómeros puros como el ácido adípico o cloruro de acilo y la hexametildiamina (Figura III. 2.11).

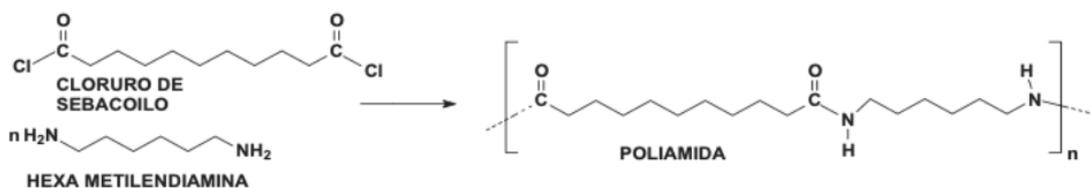


Figura III. 2.11.- Reacción de un cloruro de acilo y una amina para la formación de una poliamida.

- Poliuretanos y poliureas:[III. 8, III. 9, III. 10, III. 11, III. 12]

La formación de poliureas y poliuretanos es más compleja que la formación de poliamidas, debido a las múltiples reacciones que dan los isocianatos.

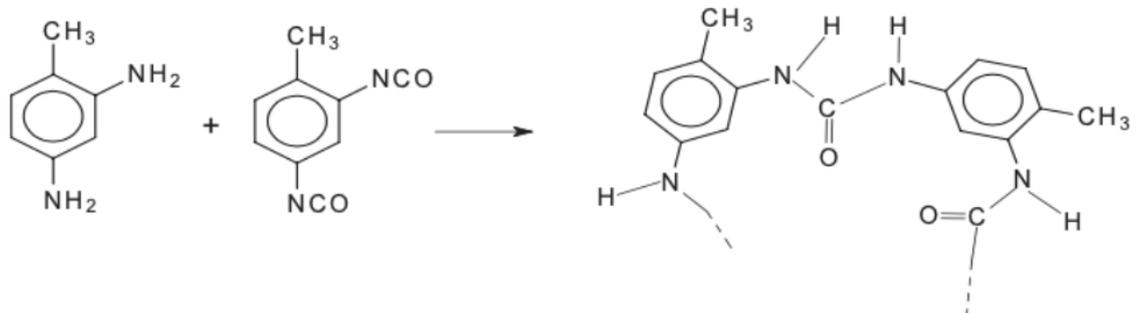


Figura III. 2.12.- Formación de una urea a partir del isocianato por reacción con una amina

Los isocianatos pueden reaccionar con agua formando una amina (Figura III. 2.12). Las aminas reaccionan con los isocianatos dando una urea (Figura III. 2.13), que con exceso de isocianato prosigue la reacción dando un biuret.

Por otra parte, los isocianatos reaccionan con los grupos OH de todos los alcoholes, dando primero uretanos que con exceso de isocianato reaccionan dando alofanatos (Figura III. 2.14).

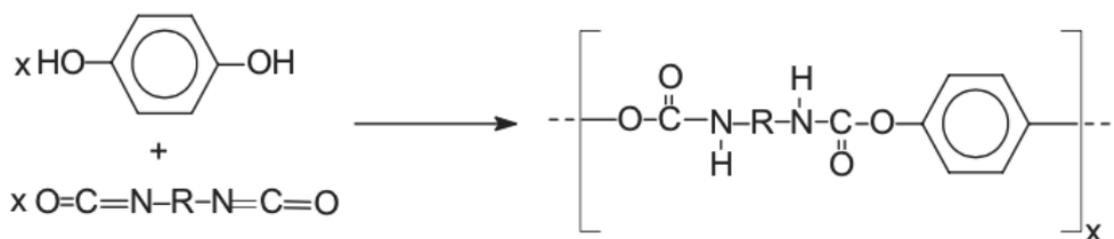


Figura III. 2.13.- Reacción entre un diol y un di-isocianato, formación de un uretano

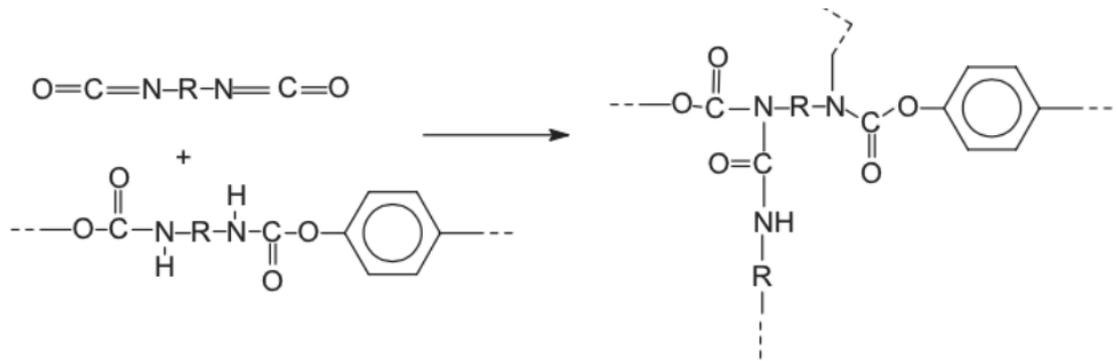


Figura III. 2.14.- Reacción de un diisocianato con un uretano. Formación de un alofanato.

Finalmente, se forma el polímero (Figura III. 2.15):

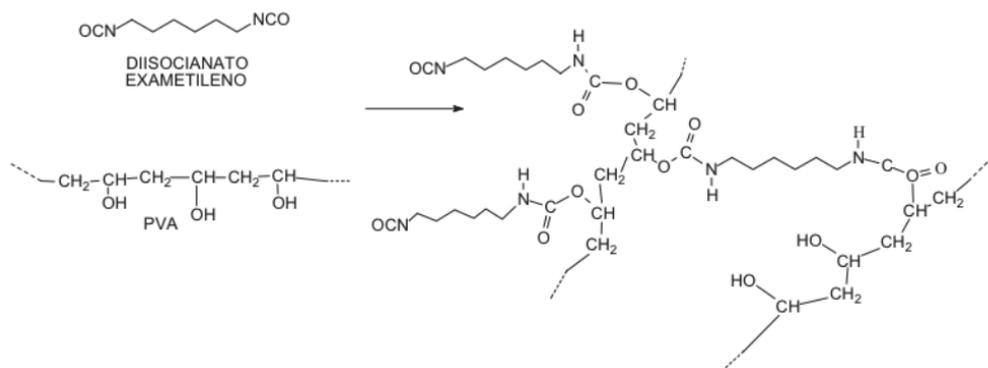


Figura III. 2.15.- Reacción del hexametildiisocianato con el PVA. Formación de un polímero tridimensional.

Las principales variables a controlar en el proceso de secado por atomización son:

- Concentración de los monómeros
- Concentración de los productos auxiliares
- Velocidad de agitación de la emulsión
- Tiempo de agitación de la emulsión
- Velocidad de agitación en el proceso de polimerización
- Tiempo de agitación en el proceso de polimerización
- Temperatura de polimerización

2.1.2. Caracterización de las microcápsulas obtenidas

2.1.2.1. Estudio de la morfología

2.1.2.1.1. Microscopía óptica

La microscopía óptica se usa cuando el número de aumentos que se necesitan es superior a 30 e inferior a 220.

La técnica consiste en hacer pasar luz visible de una fuente (difractada, reflejada o refractada en el sujeto de estudio) a través de lentes ópticos simples o múltiples, para lograr una vista ampliada de la muestra.

Los ensayos de microscopía óptica se han realizado a las microcápsulas obtenidas mediante Co-extrusión/gelificación para observar su morfología [III. 7] empleando un microscopio óptico AM4115ZT Dino-Lite Edge (Dino-Lite Digital Microscope, Taiwan) (Figura III. 2.16) con una resolución de 1.3 M píxeles, 20 a 220x aumentos y luz polarizada, y el software Dino-Capture sobre las microcápsulas obtenidas mediante extrusión-gelificación.



Figura III. 2.16.- Microscopio AM4115ZT Dino-Lite Edge en AITEX

2.1.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (o SEM, de Scanning electron Microscopy), es aquel que usa un haz de electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, el cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas a la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente sencilla pues la mayoría de SEMs sólo requieren que éstas sean conductoras. [III. 16]

La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra, recubierta previamente por una capa de metal delgado, y mediante un detector apropiado para registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza

sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo que se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1.000 a 3.000 V. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al “chocar” contra la muestra pueden hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de microscopios.

Los ensayos de microscopia electrónica se han realizado empleando un microscopio de barrido Phenom Pure Microscope (Phenom-World, Holanda) (Figura III. 2.17) sobre las microcápsulas obtenidas mediante secado por atomización y polimerización interfacial, permitiéndose observarse la morfología y la superficie de las microcápsulas. [III. 17, III. 7]

Previamente las muestras han recibido tratamiento de recubrimiento de oro y paladio con la finalidad de transformarlas en conductoras en un equipo Quorum (Quorum technologies, UK) (Figura III. 2.18). La capa de oro depositada en condiciones de vacío es de 5-7 nm. Los análisis han sido realizados tanto sobre microcápsulas en formato polvo como sobre los sustratos textiles.



Figura III. 2.17.- Microscopio Phenom Pure en AITEX



Figura III. 2.18.- Preparación previa de las muestras en AITEX

2.1.2.2. Estudio térmico

2.1.2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (o DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, por ejemplo determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros (y en este caso los materiales encapsulantes).

En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g , temperatura de fusión T_m ; se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado.

El estudio de las propiedades térmicas de los polímeros encapsulantes es muy importante tanto para su selección como para las condiciones de secado. Entre los parámetros utilizados para evaluar el mejor ayudante de secado es la temperatura de transición vítrea (T_g) ya que del valor de este parámetro depende en parte la eficacia del secado por atomización. [III. 18]

Las temperaturas de transiciones térmicas de los aceites y materiales encapsulantes se han determinado mediante célula de medida Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza) (Figura III. 2.19), perteneciente al

conjunto de técnicas de análisis térmico integrables de la serie STAR e-2000 a partir de 10 mg de muestra preparada sobre aluminio y en atmosfera de oxígeno.



Figura III. 2.19.- Calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo 821 en EPSA-UPV

Las curvas han sido obtenidas de acuerdo al programa de calentamiento a 0 y 220°C a 5°C/min. Las principales características técnicas del equipo se detallan en la Tabla III. 2.5.

Tabla III. 2.5.- Características técnicas del equipo DSC Mettler-Toledo 821

Propiedad	Valor
Rango de temperatura	T_{amb} hasta 700°C
Precisión en temperatura	$\pm 0,2^{\circ}\text{C}$
Reproducibilidad temperatura	$\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
Velocidad de calentamiento	0 (cond. Isotérmicas) hasta 100°C/min
Velocidad de enfriamiento (aire)	Máx T hasta 100°C en 8-9 min
Velocidad de enfriamiento (N_2 liq.)	100°C hasta -100°C en 15 min
Precisión medidas de entalpía	$\pm 2 \%$
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Rango de medidas 100°C	$\pm 350 \text{ mW}$
Rango de medidas 300°C	$\pm 250 \text{ mW}$
Rango de medidas 700°C	$\pm 200 \text{ mW}$
Resolución	0,04 μW

2.1.2.2.2. Termogravimetría (TG).

La TG (o TGA, thermal gravimetric analysis) consiste en la medida del peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

El programa de T puede ser mantener a Temperatura constante (isotermo), calentamiento a velocidad constante (el más habitual junto al isotermo), enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N_2 , aire, Ar, CO_2 . También se usan H_2 , Cl_2 , o SO_2 .

Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc. Lo cual es muy útil para determinar la estabilidad térmica de las microcápsulas y sus compuestos [III. 18 y III. 19].

El estudio de la estabilidad térmica del material a altas temperaturas se ha llevado a cabo con una termobalanza. Los registros TG se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza) (Figura III. 2.20), perteneciente al conjunto de módulos de análisis térmico integrables de la serie STAR e-2000. El horno empleado en este equipo es de tipo horizontal. Las principales características técnicas del equipo se detallan en la Tabla III. 2.6.



Figura III. 2.20.- Termobalanza Mettler-Toledo TG/SDTA 851 en EPSA-UPV

Tabla III. 2.6.- Características técnicas del equipo TG Mettler-Toledo TGA/SDTA 851

Propiedad	Valor
Rango de temperatura	T_{amb} hasta 1100°C
Precisión de temperatura	$\pm 0,25^{\circ}\text{C}$
Reproducibilidad de temperatura	$\pm 0,15^{\circ}\text{C}$
Velocidad de calentamiento	T_{amb} hasta 1100°C en 5 min
Velocidad de enfriamiento	1000°C hasta 100°C en 20 min
Rango de medidas balanza	1 g o 5 g
Resolución balanza	1,0 μg
Resolución SDTA	0,005°C
Ruido SDTA	0,01°C
Constante de tiempo de señal SDTA	15 s

2.1.2.3. Determinación del tamaño de microcápsulas

2.1.2.3.1. Análisis del tamaño de partícula.

El analizador de tamaño de partículas está basado en el principio físico de un analizador de difracción, en el cual se hace pasar un rayo láser monocromático expandido a través de una muestra pulverizada, en seco o en suspensión en un líquido no reactivo, la luz se difracta y se produce una figura de difracción de simetría radial en el plano focal de la lente (Figura III. 2.21). Si todas las partículas iluminadas son de tamaño único, el rayo láser formará una figura de difracción. La intensidad luminosa de los anillos claros es directamente proporcional al número de partículas vistas con el haz luminoso y, los radios de los anillos son inversamente proporcionales al diámetro de las partículas.

Cuando las partículas tienen tamaños diferentes, la figura de difracción obtenida se basa en una superposición de imágenes cada una de las cuales corresponde a un diámetro diferente de partícula.

Y cuya intensidad disminuye con la distancia al centro. A partir de esta figura de difracción se obtiene la distribución granulométrica de una muestra, mediante una serie de tratamientos y aproximaciones matemáticas.

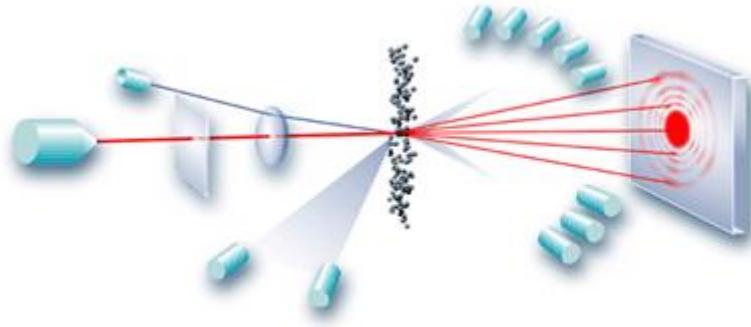


Figura III. 2.21.- Difracción de un haz de luz a partir de una muestra

El sistema se compone de tres elementos principales:

1. Banco óptico. Una muestra dispersada pasa a través de la zona de medición del banco óptico, donde un rayo láser ilumina las partículas. Seguidamente, una serie de detectores miden la intensidad de la luz dispersada por las partículas dentro de la muestra, tanto para longitudes de onda de luz roja como azul y en un amplio rango de ángulos.
2. Unidad de dispersión: La dispersión de la muestra está controlada por un dispositivo accesorio que forma parte del equipo. Mediante su empleo, se garantiza que las partículas lleguen a la zona de medición del banco óptico a la concentración correcta y en un estado adecuado y estable.
3. El software de este equipo controla el sistema durante el proceso de medición y analiza los datos de dispersión láser para calcular la distribución de tamaño de partículas. También proporciona información instantánea durante el desarrollo del método y relativa a la calidad de los resultados.

Dada su versatilidad es un método muy utilizado en la caracterización de las microcápsulas de tamaño por debajo de $3500\ \mu\text{m}$. [III. 20]

Para la medida de las muestras microencapsuladas se ha empleado el Mastersizer 3000 E (Malvern Instruments Ltd, UK) (Figura III. 2.22), con un rango de medida entre 0.1 y 1000 micras con unidad de dispersión vía líquida.



Figura III. 2.22.- Mastersizer 3000 E en AITEX

2.1.2.3.2. Contador de partículas.

Un contador electrónico de células es un instrumento capaz de contar y medir partículas en suspensión.

El sistema está formado por los siguientes elementos:

1. Dos electrodos, uno en el interior de un tubo con un pequeño orificio que se introduce en la suspensión de partículas a contar, y un segundo electrodo que se introduce directamente en dicha suspensión. El tubo con el orificio está conectado a un manómetro de mercurio y a una bomba. El manómetro controla mediante el desplazamiento de mercurio la conexión y desconexión de los electrodos.
2. Un amplificador electrónico de la señal, un analizador de altura de pulsos, y una escala, conectados a los electrodos.

Cuando la válvula que controla el manómetro se abre 0.1 ml de suspensión entran en el interior del tubo por el orificio. Durante este tiempo los electrodos están conectados y registran y transmiten al equipo de amplificación y análisis de la señal las oscilaciones de resistencia que detectan. Cada vez que una célula atraviesa el orificio se produce una variación de resistencia proporcional al tamaño. Estos datos se registran y analizan con la ayuda de un software.

La calibración del equipo se realiza con una disolución de latex de poliestireno de 10 μm en medio acuoso, Multisizer 3 Coulter Counter (Beckman Coulter, USA) (Figura III. 2.23). La muestra de microcápsulas se diluye 1:20 en una disolución isotónica (Isoton II) hasta 10 mL y la media se realizó a temperatura ambiente.

Las muestras de microcápsulas obtenidas mediante extrusión- gelificación han sido sometidas a este análisis por el tamaño de la microcápsula. [III. 17, III. 21]



Figura III. 2.23.- Multisizer 3 Coulter Counter en UPV

Dado que este análisis no ha sido adecuado por la naturaleza química de las microcápsulas obtenidos por co-extrusión, se decidió medir el diámetro aproximado en el microscopio electrónico de barrido SEM Phenom Pure Microscope (Phenom-World, Holanda).

2.1.2.4. Caracterización química

2.1.2.4.1. Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR).

El espectro infrarrojo de un compuesto proporciona gran información sobre sus propiedades internas (composición química, impurezas, interacción entre sustituyentes, análisis de grupos funcionales, etc.), por lo que es de gran importancia en análisis cualitativo.

La región infrarroja del espectro electromagnético se extiende entre la zona del visible y la de las microondas, tal como se muestra en la Figura III. 2.24:

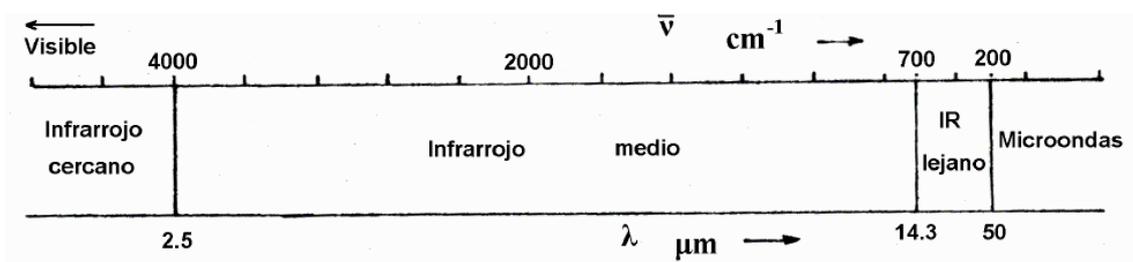


Figura III. 2.24.- Región infrarroja del espectro electromagnético.

La espectroscopia infrarroja está basada en la característica de que cada compuesto muestra un espectro único en el que cada banda corresponde a un movimiento de vibración de un enlace concreto dentro de la molécula.

De esta manera, la detección de una banda a una determinada frecuencia indica la presencia de un enlace particular en el compuesto. La posición de los picos de absorbancia se suele expresar en longitudes de onda, habitualmente en *micrones*

($1\mu\text{m}=10^6\text{m}$), o en términos de frecuencia expresadas en centímetros recíprocos (cm^{-1}). La mayoría de los grupos funcionales relevantes en química orgánica absorben la radiación en el rango de IR entre $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

La Figura III. 2.25 muestra las frecuencias de vibración de distintos enlaces dentro del espectro de infrarrojo medio ($650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).

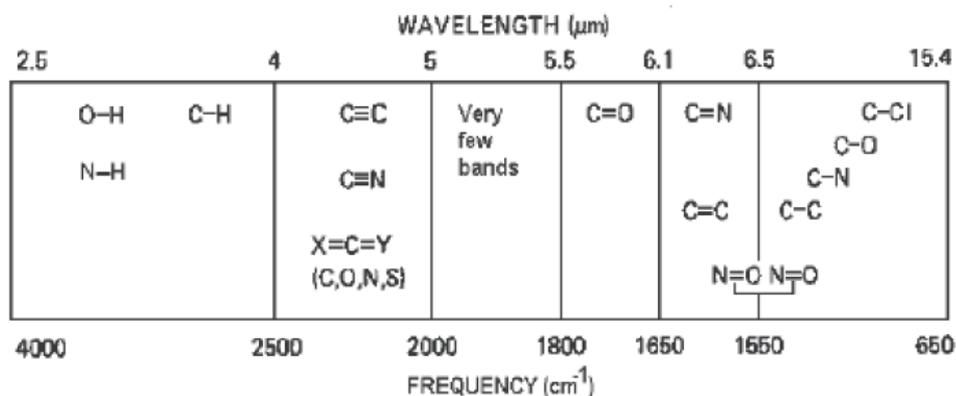


Figura III. 2.25.- Regiones en el espectro infrarrojo en los que vibran enlaces detallados.

La técnica de FTIR es una de las técnicas empleadas para la elucidación estructural de la microcápsula y ayuda a demostrar que la molécula del principio activo se encuentra dentro. En los espectros infrarrojos aparecen absorciones a frecuencias características, que pueden atribuirse a grupos químicos específicos [III. 17].

En este caso, se ha empleado un espectrofotómetro VARIAN FT-IR 670 (Agilent Technologies, Holanda) con una resolución de 0.10 cm^{-1} , en modo ATR, el cual se muestra en la Figura III. 2.26.



Figura III. 2.26.- Espectrofotómetro VARIAN FT-IR 670

2.1.2.4.2. Cromatografía de gases (GC)/ espectrómetro de masas (MS)

La cromatografía de gases tiene una amplia aplicación en la identificación y cuantificación de moléculas orgánicas volátiles. Es una técnica separativa que permite la separación de mezclas muy complejas. Para la identificación de los compuestos se dispone únicamente del tiempo de retención del compuesto, este dato no es suficiente para identificar inequívocamente un compuesto. Por ellos, se precisa de la unión entre la cromatografía de gases y la espectrometría de masas, ya que, con esta última técnica se puede identificar prácticamente cualquier sustancia pura.

Por lo tanto, la asociación de las dos técnicas, GC (Gas Chromatography) y MS (Mass Spectrometry) da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas, como son los aceites esenciales [III. 22, III. 23, III. 24].

Las medidas se han realizado con un cromatógrafo de gases 7890A acoplado a espectrómetro de masas (MS) 5975C inert XL. Agilent Technologies (CA, USA) (Figura III. 2.27), tanto de los aceites esenciales como de la disolución, una vez provocada la rotura de las microcápsulas obtenidas mediante secado por atomización y polimerización interfacial, con la finalidad de terminar el aceite esencial encapsulado.



Figura III. 2.27.- Cromatógrafo de gases 7890 en UPV

2.1.2.5. Determinación de la concentración superficial de aceites esenciales en las microcápsulas.

Para realizar este análisis las muestras de microcápsulas son lavadas con una disolución en la que no sean solubles con la finalidad de arrastrar el aceite no encapsulado y poder cuantificarlo. [III. 26]

Para ello, se ha tomado 1 g de las microcápsulas obtenidas mediante secado por atomización y polimerización interfacial (al ser obtenidas en formato polvo) y se han añadido en 30 mL de Etanol. El lavado se realizó en tres lavados consecutivos de

10 mL recogiendo los extractos por separado. Se calculó la cantidad de aceite esencial superficial a través de una fórmula utilizada para las extracciones sucesivas. [III. 25]

Para esta cuantificación es necesario partir de una recta de calibrado con patrones. Para ello, se toman los pesos necesarios (1,0 mg disuelto en 1 mL de EtOH) para realizar disoluciones stock de 1000 µg/mL en cada uno de los aceites esenciales. En la siguiente tabla se enumeran las disoluciones stock.

Tabla III. 2.7.- Disoluciones stock de los aceites esenciales

Stock	Concentración [ppm]
Aceite de orégano	1100
Aceite de salvia	1000

A partir de estas disoluciones se realizan las disoluciones de calibrado (n=4) para cada uno de los compuestos (salvia y orégano). El rango de concentración es de 0,001-1 µg/g de aceite esencial.

Las medidas se han realizado con un cromatógrafo de gases 7890A acoplado a espectrómetro de masas (MS) 5975C inert XL. Agilent Technologies (CA, USA) (Figura III. 2.27).

2.1.2.6. Ensayos de liberación del activo (cinética de liberación).

Los ensayos de liberación se han realizado de forma diferente según el tipo de microcápsula o membrana empleada.

- Microcápsulas de goma arábica obtenidas mediante secado por atomización y microcápsulas de poliurea obtenida por polimerización interfacial:

Los medios en los que se han realizado los estudios de liberación fueron agua destilada (pH=5.6) en el caso de las microcápsulas de goma arábica (secado por atomización) y, una solución de ácido sulfúrico con un pH ajustado a 0,8 en el caso de las microcápsulas de poliurea (polimerización interfacial). El objetivo de estos medios es romper la membrana de la microcápsula y permitir la liberación del aceite esencial contenido en su interior.

Este ensayo se realizó a partir de las microcápsulas lavadas con etanol para eliminar el aceite superficial no encapsulado. Se han tomado 0,1 mg de las microcápsulas lavadas y, se han disuelto en 10 mL de agua/ácido sulfúrico dependiendo del tipo de microcápsula.

Para hacer el seguimiento de la liberación del aceite esencial se siguió la concentración de diversos compuestos presentes en los aceites mediante

el análisis de las muestras recogidas durante 120 horas. Las medidas se han realizado con un cromatógrafo de gases 7890A acoplado a espectrómetro de masas (MS) 5975C inert XL. Agilent Technologies (CA, USA) (Figura III. 2.27).

Las cinéticas de liberación para cada microcápsula se ajustaron a orden 1, y a partir de la ecuación se han hallado las constantes de liberación y los tiempos de vida medios de liberación.

▪ Microcápsulas de alginato obtenidas mediante extrusión-gelificación:

En este caso la técnica empleada para cuantificar el aceite esencial liberado es la espectrofotometría, debido a que el tamaño de las microcápsulas es mucho mayor que en los casos anteriores y en consecuencia, la cantidad de aceite encapsulado.

Debido a que los aceites tienen un color amarillento muy débil, fue necesario añadir un colorante Verde Cornasol C con una concentración de 0,1% (p/v) para realizar la detección espectrofotométrica empleando un espectrofotómetro UV-VIS (Evolution 60S, Thermo Scientific, USA) (Figura III. 2.28).



Figura III. 2.28.- Espectrofotómetro UV-VIS en AITEX

En primer lugar se realizó un barrido de entre 250 nm hasta los 700 nm de la disolución de los aceites con el colorante, el blanco utilizado fue aceite con etanol en relación 1:1. Para comprobar que el pico de máxima absorción era el real se realizaron diluciones y se midió de nuevo el espectro de absorción. Una vez se obtuvo la longitud de onda adecuada se calculó una recta de calibrado para conocer la concentración de aceite encapsulado a partir de la ley de Labert-Beer.

Para llevar a cabo la liberación se mezcló una cantidad de microcápsulas con la misma cantidad de etanol, es decir, en una relación 1:1 en peso de microcápsulas y peso de etanol. El etanol es capaz de romper la pared de alginato cálcico de las microcápsulas. A continuación, se introdujo

en baño de ultrasonidos Selecta Ultrasons-H (VWR, España) durante 30 minutos. Finalmente, se midió a la longitud de onda de máxima absorción el líquido resultante de la mezcla del aceite de orégano y salvia con colorante y el etanol tras su centrifugado con una centrifuga 1248 Scanspeed (ControlTecnica, España).

2.1.2.7. Determinación de la actividad antimicrobiana

Los aceites esenciales y las microcápsulas se ensayaron para determinar la actividad antimicrobiana [III. 22, III. 23, III. 24], basada en el Standard ASTM E 2149-13. El tiempo de contacto del material con los hongos ha sido de 24h y el cultivo medio usado fue Sabouraud Dextosa Agar (Scharlab, España), en el caso de las bacterias el tiempo de contacto ha sido de 24h y el cultivo medio utilizado un plato de recuento de Agar (Scharlab, España). La temperatura de incubación fue 35 ± 2 °C.

En la Figura III. 2.29 se muestra una placa con el ensayo antimicrobiano empleado en este estudio.



Figura III. 2.29.- Placa Petri de ensayo antibacteriano.

En el caso de las microcápsulas ha sido necesario provocar su rotura previa al ensayo antimicrobiano pues es el activo que presenta esta propiedad. La rotura se ha realizado por medio de diferentes procedimientos según la naturaleza de la membrana o material encapsulante. En el caso de las microcápsulas obtenidos por secado por atomización la rotura se ha realizado en agua al ser la goma arábica soluble en este medio, por lo que respecta a las microcápsulas obtenidas mediante polimerización interfacial la rotura ha sido llevada a cabo por fricción al no ser estas solubles en agua, y por último las microcápsulas obtenidas mediante extrusión-gelificación la rotura se produjo al emplear etanol.

Los microorganismos ensayados se enumeran en la Tabla III. 2.8:

Tabla III. 2.8.- Bacterias y hongos

Bacteria	Descripción
Escherichia Coli	Es una bacteria gram (-) que se encuentra en el intestino de humanos y animales y es causante de patologías graves. Su presencia en el estiércol empleado como abono en agricultura supone un riesgo de contaminación de los alimentos.
Salmonella Enterica	Es una bacteria gram (-) que se encuentra en el intestino de humanos y animales y es causante de patologías graves. Además de en huevos y carnes se encuentra en frutas y verduras (por contaminación del agua y el uso de fertilizantes orgánicos).
Rhizopus Oryzae	Es un hongo filamentoso lipolítico que se encuentra en el suelo degradando frutos y vegetales.
Penicillium Citrinum	Es un hongo de fácil proliferación en los alimentos es un problema. Algunas especies producen toxinas perjudiciales.

2.2. TÉCNICAS DE OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NO TEJIDOS

En la Figura III. 2.30 se esquematizan las técnicas de obtención, funcionalización y caracterización de los no tejidos:

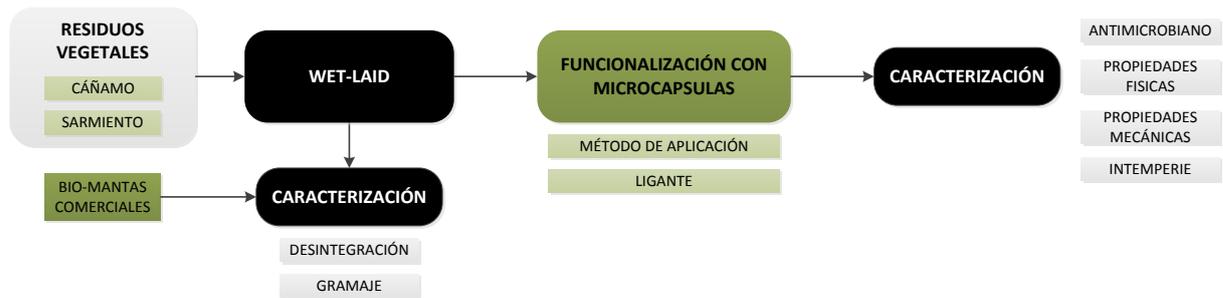


Figura III. 2.30.- Esquema de los procesos de obtención, funcionalización y caracterización de los no tejidos

2.2.1. Técnicas de obtención de los no-tejidos

2.2.1.1. Wet-Laid

La tecnología wet-laid es utilizada para el desarrollo de no tejidos compuestos por todas las fibras que tengan la capacidad de dispersarse en fluidos. A continuación se muestran las características principales de la tecnología wet-laid:

- Obtención de un producto con muy buena homogeneidad
- Versatilidad en el escalado de producto
- Altas producciones

La tecnología se basa en un proceso en el cual las fibras textiles son suspendidas en un medio acuoso, y después son depositadas en una cinta transportadora que conduce la lámina a la estación de consolidado de la tela no tejida (Figura III. 2.31).

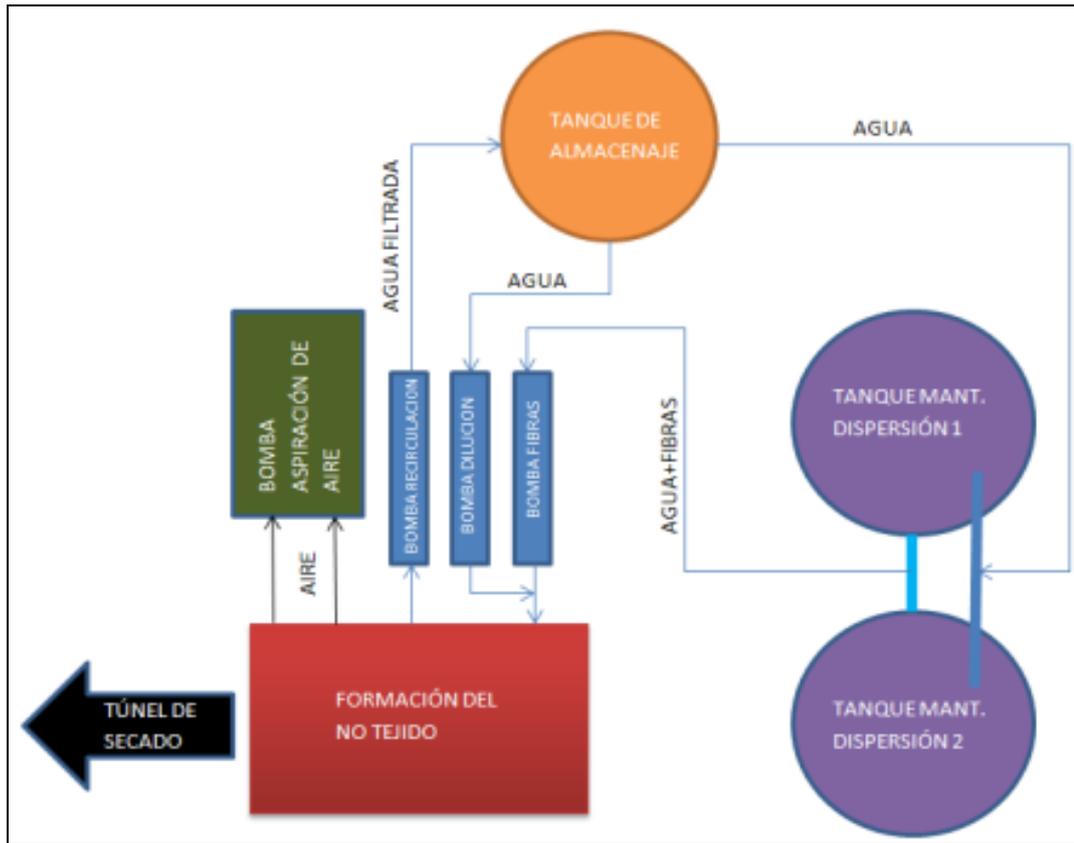


Figura III. 2.31.- Esquema del proceso wet-laid.

La lámina de fibras orientadas al azar abandona la cinta transportadora donde se forma para alcanzar un sistema de prensado por medio de rodillos que elimina y recupera parte del exceso de agua contenida en la lámina. A continuación, se lleva a cabo el secado y el bobinado del material. Los no tejidos obtenidos mediante esta tecnología presentan unas características concretas, las cuales pueden ser mejoradas incorporando al proceso tecnologías complementarias.

En este caso los residuos de fibras vegetales han sido procesados mediante esta tecnología en una planta experimental (Figura III. 2.32) que consta de los siguientes elementos y cuyas especificaciones se detallan en Tabla III. 2.9:

- Fourdrinier de escala semi-industrial (ancho de 510 mm) ((PILL NASSVLIESTECHNIK GmbH, Alemania)
- Sistema de secado de doble telera. (Tacome, España)
- Sistema de calandrado (Tacome, España)
- Sistema de bobinado (Tacome, España)

Tabla III. 2.9.- Datos técnicos de la planta piloto.

Ancho de producción	≈ 500 mm
Inclinación	20°
Velocidad de producción	1-10 m/min

Tabla III. 2.10.- Datos técnicos del secadero.

Ancho de la cinta transportadora	510 mm
Longitud del secadero	≈ 5 m
Tª Máxima de secado	250 °C



Figura III. 2.32.- Planta piloto de wet-laid de AITEX (PILL NASSVLIESTECHNIK GmbH, Alemania).

Las características técnicas de la maquinaria son (Tabla III. 2.11):

Tabla III. 2.11.- Especificaciones técnicas de la planta piloto wet-Laid

CONDICIONES EXPERIMENTALES – SISTEMA DE FOURDRINIER		
Formación de no-tejido		
Bomba fibra		20⇒250 l/min
Bomba dilución		50⇒550 l/min
Bomba recirculación		100⇒ 800 l/min
Velocidad cinta		1 ⇒ 10 m/min
Tipo de cinta	porosidad / cfm	HEGOFLEX 328-4

Los no tejidos se han obtenido siguiendo el siguiente procedimiento:

1. Preparación de las fibras:

El primer paso ha consistido en pesar la cantidad necesaria de cada tipo de fibras empleadas en cada muestra, para ello se ha utilizado una balanza. El cálculo de las cantidades de los materiales diversos que componen el no tejido se calcula a partir de un programa específico del wet-laid que calcula las cantidades necesarias de material en función del gramaje y la cantidad de material a procesar. Hay que destacar que la longitud máxima de las fibras a procesar no debe de exceder los 15 mm de longitud para su correcto procesado y, formación de los no tejidos mediante la tecnología wet-laid.

2. Separación de las fibras

Esta operación ha consistido en mezclar todas las fibras que componen la muestra con agua en un agitador de alta cizalla o “pulper” (Pill-Nassvliestechnik GmbH, Alemania), donde se consigue su separación y dispersión en el agua de forma uniforme.

3. Dispersión de las fibras:

Una vez separadas y dispersadas las fibras en el agua, la mezcla se ha introducido en un tanque de dispersión donde se sigue agitando pero de forma más pausada con el objetivo de mantener la dispersión y que las fibras no se peguen entre sí antes de pasar a la zona de formación del no tejido.

4. Formación del no-tejido:

Una vez que las fibras están bien dispersadas en el medio acuoso, la mezcla se ha transferido a la zona de formación del no tejido mediante el uso de bombas hidráulicas.

5. Consolidación del no tejido.

La consolidación se ha realizado térmicamente en dos pasos, primero mediante un secadero que actúa lanzando aire caliente sobre el no tejido, y después haciendo pasar el material entre dos rodillos calientes que aplican presión y calor al no tejido.

En la Figura III. 2.33 se muestra el esquema del proceso de obtención:

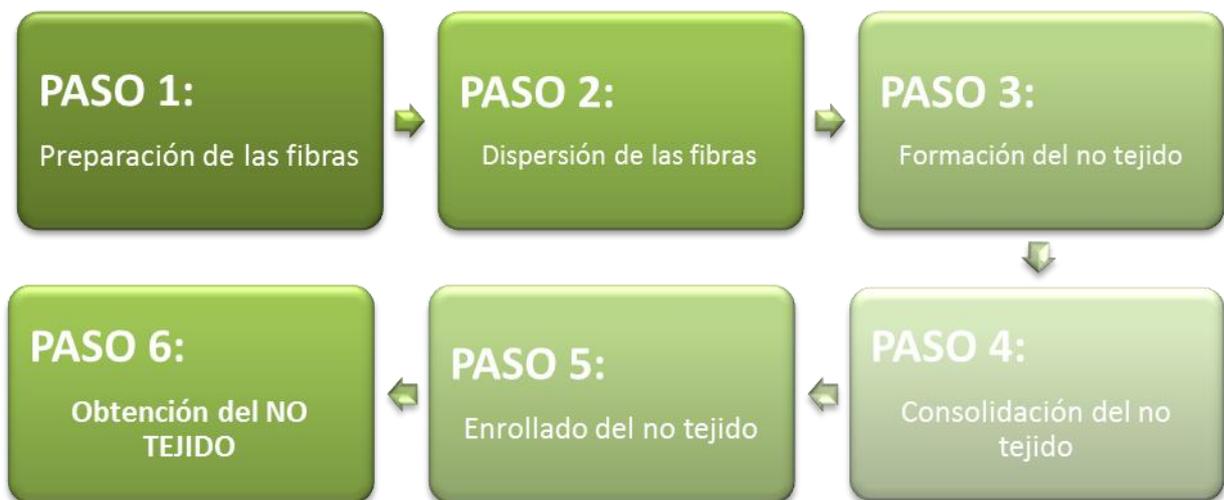


Figura III. 2.33.- Esquema del proceso de obtención de no tejidos mediante wet-laid

2.2.2. Técnicas de funcionalización de los no- tejidos

Para la funcionalización de los tejidos, las microcápsulas han sido incorporadas mediante el proceso de recubrimiento por rasqueta, empleando para ello un producto que sea capaz de retener las microcápsulas en la superficie del sustrato.

En este caso se ha estudiado la incorporación de dos productos naturales y biodegradables, como son el quitosano y el alginato. [III. 28 - III. 30]

Además hay que recalcar en este apartado, que el quitosano es un potente antimicrobiano. [III. 31]

Para ello, en primer lugar se han preparado las emulsiones de los dos polímeros con las microcápsulas, para posteriormente aplicarlas en la rasqueta con una galga de 3,5 mm. Una vez aplicadas, el sustrato se ha pulverizado con la disolución del reticulante óptimo para cada polímero y, posteriormente secado a 60°C.

En la Figura III. 2.34 se muestra el esquema del proceso de obtención:

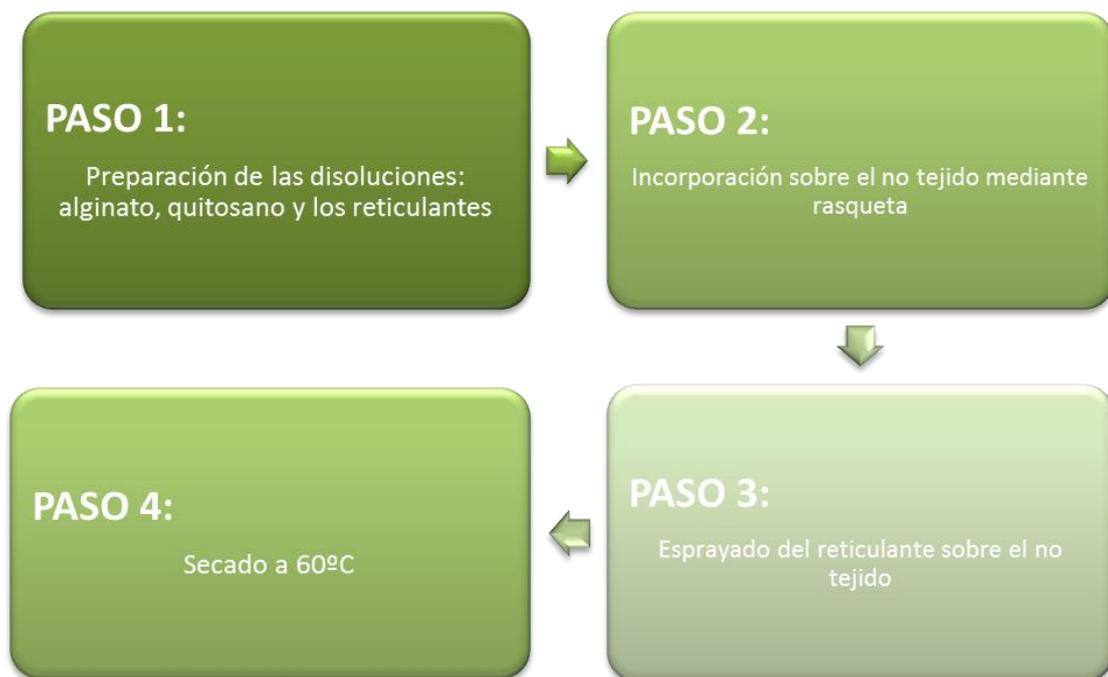


Figura III. 2.34.- Esquema del proceso de obtención de no tejidos funcionalizados.

Hay que mencionar en este apartado que el quitosano y el alginato tienen la capacidad de formar geles con elevada capacidad de absorción de agua, esta característica también los hace especiales para su aplicación en agricultura.

2.2.2.1. Determinación del gramaje.

El gramaje de los diferentes no tejidos desarrollados se ha determinado mediante un cortador de probetas para muestras de gramaje (Antonio Brustio S.R.L, España), siguiendo la norma UNE EN ISO 12.127 (1998) (Textiles. Tejidos. Determinación de la masa por unidad de superficie de muestras pequeñas).

El procedimiento consiste en cortar distintas probetas de los sustratos desarrollados mediante el cortado de probetas, obteniéndose probetas de 100 m² de superficie.

2.2.2.2. Determinación de la capacidad de desintegración

Para determinar el grado de desintegración de los tejidos destinados a agricultura se ha tomado como base la norma ISO 20200 (Plastics- Determination of the degree of disintegration of pastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test). [III. 32]

Las muestras se han analizado cada semana hasta 3 meses obteniéndose finalmente una curva de desintegración.

Inicialmente se han reducido las dimensiones de cada una de las muestras troceándolas a un tamaño de 25 x 25 mm. Una vez troceadas las muestras se han introducido por separado junto con un residuo sintético sólido en unos biorreactores. Se realizan tres réplicas de cada muestra.

Previamente se ha realizado un análisis del residuo sintético sólido para establecer las condiciones iniciales. Las características del residuo sintético sólido en momento inicial del ensayo han sido:

- Humedad: 58,54% smh
 - Nitrógeno: 1,56% sms
 - Carbono: 48,72% sms
 - Sólidos volátiles: 76,08% sms
 - pH: 5,98
- (smh: sobre materia húmeda; sms sobre materia sólida)

Cada uno de los biorreactores se ha introducido en una estufa (Memmert, Alemania) (periodo de incubación) a una temperatura de 58°C, según el procedimiento de compostaje descrito en la Norma ISO 20200:2004 para controlar y mantener las condiciones ambientales óptimas para el proceso (aireación de biorreactores y ajuste del contenido de agua). El periodo máximo que establece la norma es de 90 días.

Durante el periodo de incubación se ha realizado un seguimiento semanal de la evolución de las muestras y, calculado los grados de desintegración parciales para la obtención de la curva de velocidad de desintegración, mediante el tamizado del contenido de los biorreactores, y la determinación de la proporción de muestra que se queda retenido en los tamices.

Tras la finalización del periodo de incubación se ha analizado el residuo sintético sólido con la muestra desintegrada.

2.2.2.3. Determinación de la resistencia a la penetración del agua (ensayo de columna de agua)

Mediante este test se ha determinado la resistencia a la penetración del agua de los no tejidos empleando la norma UNE EN 20811.

Para ello, las probetas de no tejidos han sido sometidas a una presión de agua uniformemente creciente sobre una de sus caras (la que ha sido funcionalizada), hasta que se produce la penetración del agua en tres puntos del no tejido.

El equipo empleado ha sido una columna de agua (JBA, España) (Figura III. 2.35).

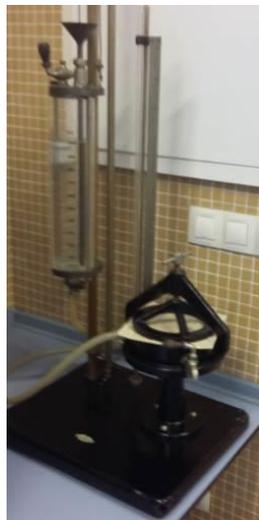


Figura III. 2.35.- Columna de agua de la UPV

Este ensayo se ha realizado para determinar la influencia del recubrimiento en la capacidad del agua para atravesar el no tejido.

2.2.2.4. Determinación de la resistencia al mojado (Ensayo de rociado)

El test de rociado o determinación de la resistencia de los tejidos al mojado superficial se ha realizado en base a la norma ISO 4920-2012.

El ensayo ha consistido en el rociado de un volumen específico de agua destilada sobre la muestra, que ha sido previamente colocada sobre un bastidor circular y situada a 45° de la vertical. El rango de mojado se ha determinado en comparación con el aspecto de las muestras de los patrones descritos en la norma. El instrumento de medida es un aparato conocido como Spray Test (referencia AATCC Test Method 22-1985) que incluye una alcachofa de ducha y, un bastidor de 15,2 cm de diámetro.



Figura III. 2.36.- Rociador de la UPV

El objetivo de este ensayo ha consistido en determinar si con el agua las microcápsulas se desprendían o no del no tejido, para ello se han recogido tanto las aguas tras el rociado, como los tejidos tras el ensayo.

2.2.2.5. Análisis de la presencia de las microcápsulas

Las aguas recogidas se han analizado mediante el Mastersizer 3000E (Malvern Instruments, UK) con la finalidad de detectar las microcápsulas allí presentes.

2.2.2.6. Microscopia de los tejidos

Una vez funcionalizados los no tejidos con las microcápsulas se ha observado la presencia de las mismas antes y después del rociado, y antes y después de la exposición a la intemperie.

Estos ensayos de microscopia electrónica se han realizado empleando un microscopio de barrido Phenom Pure Microscope (Phenom-World, Holanda) (Figura III.

2.17) para las microcápsulas obtenidas mediante secado por atomización y polimerización Interfacial. En el caso de las microcápsulas obtenidas por co-extrusión se ha empleado el microscopio óptico AM4115ZT Dino-Lite Edge (Dino-Lite Digital Microscope, Taiwan) (Figura III. 2.16).

2.2.2.7. Determinación de la actividad antimicrobiana

La capacidad antimicrobiana ha sido determinada también sobre los no tejidos funcionalizados (según el Standard ASTM E 2149-13), con el fin de comprobar el efecto de las microcápsulas sobre ellos depositadas.

2.2.2.8. Determinación de la resistencia a la intemperie

En este caso, el no tejido con mejores características se ha expuesto durante un mes a la intemperie.

Para ello, se ha preparado una superficie lisa con gravilla, para evitar que los no tejidos quedaran enterrados por el barro en el caso de que se produjeran lluvias.

Durante este tiempo, conociéndose las condiciones meteorológicas se ha monitorizado para determinar la pérdida de masa (a partir de la medida del gramaje del tejido (Antonio Brustio S.R.L, España)) y, de microcápsulas (observación al microscopio Phenom Pure Microscope (Phenom-World, Holanda) (Figura III. 2.17) y en microscopio óptico AM4115ZT Dino-Lite Edge (Dino-Lite Digital Microscope, Taiwan) (Figura III. 2.16)).

El seguimiento de la evolución meteorológica durante el tiempo que se han expuesto las muestras se ha realizado a partir de los datos ofrecidos por AVAMET.

3. MATRIZ DE EXPERIMENTOS

3.1. DESARROLLO DE MICROCÁPSULAS

A continuación se muestra de forma detallada las variables que se han estudiado en cada caso:

3.1.1. Secado por atomización

3.1.1.1. Preparación de la emulsión

El primer paso para la obtención de las microcápsulas por secado por atomización es la preparación de la emulsión que contiene el aceite esencial y la goma arábica.

La solución de goma arábica ha sido preparada disolviéndola en agua destilada, seguidamente se ha añadido el aceite esencial de forma progresiva mientras la emulsión se estaba agitando a 3.500 rpm durante 10 minutos con un homogeneizador (Wisetis, WISD Alemania). Se han estudiado diferentes relaciones másicas: 1:1 (Tabla III. 3.1) y 1:2 (Tabla III. 3.2).

Para la medida de la viscosidad se ha utilizado un viscosímetro, Brookfield DV-I (BrookField, USA).

Tabla III. 3.1.- Preparación de la emulsión relación 1:1

Sustancia	Concentración (%p/p) respecto peso total emulsión	Masa (g)
Goma Arábica	10,0	10,00
Aceite Esencial	10,0	10,00
Agua Destilada	80,0	80,00

Tabla III. 3.2.- Preparación de la emulsión relación 1:2

Sustancia	Concentración (%p/p) respecto peso total emulsión	Masa (g)
Goma Arábica	5,00	5,00
Aceite Esencial	10,0	10,00
Agua Destilada	85,0	85,00

3.1.1.2. Nomenclatura

La nomenclatura a emplear se especifica en la Tabla III. 3.3:

0.Secado por atomización (SA) / Tinlet /%A/ Relación másica /aceite

Tabla III. 3.3.- Nomenclatura empleada en la matriz experimental para la obtención de las microcápsulas por secado por atomización

Experimentos	Condiciones
1.SA/160/75/1:2/salvia	T _{inlet} = 160 °C; A%=75%; relación másica= 1:2
2. SA/110/75/1:2/ salvia	T _{inlet} = 110 °C; A%=75%; relación másica= 1:2
3. SA/90/75/1:2/ salvia	T _{inlet} = 90 °C; A%=75%; relación másica= 1:2
4. SA/160/75/1:1/ salvia	T _{inlet} = 160 °C; A%=75%; relación másica= 1:1
5. SA/110/75/1:1/ salvia	T _{inlet} = 110 °C; A%=75%; relación másica= 1:1
6. SA/90/75/1:1/ salvia	T _{inlet} = 90 °C; A%=75%; relación másica= 1:1
7. SA/90/70/1:2/orégano	T _{inlet} = 90 °C; A%=70%; relación másica= 1:2
8.SA/90/60/1:2/ orégano	T _{inlet} = 90 °C; A%=60%; relación másica= 1:2
9.SA/90/55/1:2/ orégano	T ^a = 90 °C; A%=55%; relación másica= 1:2
10.SA/160/70/1:2/orégano	T _{inlet} = 160 °C; A%=70%; relación másica= 1:2
11.SA/160/60/1:2/ orégano	T _{inlet} = 160 °C; A%=60%; relación másica= 1:2
12.SA/160/55/1:2/ orégano	T _{inlet} = 160 °C; A%=55%; relación másica= 1:2
13.SA/110/70/1:2/ orégano	T _{inlet} = 110 °C; A%=70%; relación másica= 1:2
14.SA/110/60/1:2/ orégano	T _{inlet} = 110 °C; A%=60%; relación másica= 1:2
15.SA/110/55/1:2/ orégano	T _{inlet} = 110 °C; A%=55%; relación másica= 1:2

3.1.1.3. Desarrollo de microcápsulas

Las microcápsulas han sido desarrolladas en el Mini Spray Dryer Büchi B-290 (Büchi Labortechnik AG). Se utilizó una boquilla de dos fluidos con un diámetro de orificio de 0,7mm; la presión de atomización de aire se mantuvo constante a 8 bares para todos los experimentos. Las microcápsulas se obtuvieron por triplicado bajo las siguientes condiciones de funcionamiento:

- Temperatura de entrada: 160,110 y 90°C.
- Relación másica material encapsulante/aceite: 1:2 y 1:1.

La potencia de aspiración será una variable constante, 75% (26,3m³/h), la potencia de la bomba, 20% (6mL/min), y el flujo de aire 4,5cm (60,24L/h) variables optimizadas en investigaciones anteriores. Se utilizará como material encapsulante Goma Arábica.

Una vez definidas y establecidas las variables, se diseña la matriz descrita en la Tabla III. 3.4 tanto para el aceite de salvia como para el de orégano.

Tabla III. 3.4.- Matriz experimental para la obtención de microcápsulas de salvia mediante secado por atomización.

Experimentos	T _{inlet} (°C)	%B (%)	%A (%)	F (L/h)	A:B
1.SA/160/1:2/salvia	160	20	75	60,24	1:2
2. SA/110/1:2/salvia	110				
3. SA/90/1:2/salvia	90				
4. SA/160/1:1/salvia	160				1:1
5. SA/110/1:1/salvia	110				
6. SA/90/1:1/salvia	90				

Los experimentos se han realizado por triplicado.

A partir de esta matriz se determina la mejor relación másica y, se modifica el % de aspiración en el caso de los experimentos con aceite esencial de orégano, según se muestra en Tabla III. 3.5:

Tabla III. 3.5.- Matriz experimental para la obtención de microcápsulas de orégano mediante secado por atomización.

Experimentos	T _{inlet} (°C)	%B (%)	%A (%)	F (L/h)	A:B
7. SA/90/70/1:2/ orégano	90	20	70	60,24	1:2
8.SA/90/60/1:2/ orégano			60		
9.SA/90/55/1:2/ orégano			55		
10.SA/160/70/1:2/ orégano	160		70		
11.SA/160/60/1:2/ orégano			60		
12.SA/160/55/1:2/ orégano			55		
13.SA/110/70/1:2/ orégano	110		60		
14.SA/110/60/1:2/ orégano			55		
15.SA/110/55/1:2/ orégano			70		

Los experimentos se han realizado por triplicado.

3.1.2. Polimerización interfacial

3.1.2.1. Preparación de las emulsiones

Se han estudiado diferentes formulaciones con materiales membranas diferentes, poliamida (Tabla III. 3.6), poliuretano (Tabla III. 3.7) y poliurea (Tabla III. 3.8). A continuación se muestra la matriz para cada una de ellas:

Tabla III. 3.6.- Matriz experimental para la obtención de microcápsulas de aceite con membrana de poliamida mediante polimerización interfacial.

FASE ACUOSA					FASE ORGÁNICA			
Spam 20 (g)	KOH (g)	Hexametilén diamina (g)	Hexametilén tetramina (g)	H ₂ O (g)	Aceite (g)	Acetona (g)	Tween 80 (g)	Sabacoyl (g)
4	6	20	-	200	50	50	2	20
4	6	-	20	200	50	50	2	20
4	6	-	5	200	50	50	2	10

Tabla III. 3.7.- Matriz experimental para la obtención de microcápsulas de aceite con membrana de poliuretano mediante polimerización interfacial.

FASE ACUOSA				FASE ORGÁNICA			
H ₂ O (g)	Tween 80 (g)	PVA (g) 1%	Dietilén-glicol (g)	Acetona (g)	Aceite (g)	TDI (g)	SPAM 20 (g)
200	10	150	-	20	40	20	0,3
200	10	150	-	20	-	20	0,3
200	10	150	-	-	100	20	0,3

Tabla III. 3.8.- Matriz experimental para la obtención de microcápsulas de aceite con membrana de poliurea mediante polimerización interfacial.

FASE ACUOSA					FASE ORGÁNICA			
Hexametilén tetramina (g)	Tween 80 (g)	H ₂ O (g)	PVA (g) 1%	Hexametilén diamina (g)	Ekalin F (g)	Aceite (g)	HDMI (g)	TDI (g)
10	15	250	10	-	-	100	30	-
-	15	250	10	10	-	100	30	-
-	15	250	10	10	-	100	-	30
-	15	250	10	10	30	100	-	30
-	15	250	10	5	30	100	-	9
-	15	250	10	5	30	40	-	9

Una vez obtenidas las emulsiones se ha procedido a añadir la fase orgánica sobre la acuosa controlando las variables de agitación y tiempo, que han sido

diferentes para cada aceite con un homogeneizador (Benchtop, Pro Scientific Inc., Oxford). A continuación se muestran las variables empleadas según el tipo de aceite:

Tabla III. 3.9.- Variables de la emulsión en agitación del aceite de salvia para cada material membrana.

Variable	PA	PU	PYA
Velocidad (rpm)	5000	5000	10000
Tiempo (min)	30	30	30
Temperatura (°C)	25	25	25

Tabla III. 3.10.- Variables de la emulsión en agitación del aceite de orégano

Variable	PYA	
Velocidad (rpm)	6000	1000
Tiempo (min)	30	30
Temperatura (°C)	25	25

3.1.2.2. Nomenclatura

La nomenclatura a emplear se especifica en las siguientes Tablas (Tabla III. 3.11, III. 3.12 y III. 3.13).

Tabla III. 3.11.- Nomenclatura empleada en la matriz experimental para la obtención de las microcápsulas por Polimerización interfacial con membrana de poliamida.

**0.Polimerización interfacial (PI) /Membrana /Hexametildiamina (g)/
Hexametilentetramina (g)/aceite (g)**

Experimentos	Condiciones
1.PI/PA/20/0/50 salvia	Membrana=PA; Hexametildiamina= 20 g; Aceite= 50 g salvia; Velocidad=1000 rpm; Tiempo= 150 min; T ^a = 25 °C
2.PI/PA/0/20/50 salvia	Membrana=PA; Hexametilentetramina= 20 g; Aceite= 50 g salvia; Velocidad=1000 rpm; Tiempo= 150 min; T ^a = 25 °C
3.PI/PA/0/5/50 salvia	Membrana=PA; Hexametilentetramina= 5 g; Aceite= 50 g salvia; Velocidad=1000 rpm; Tiempo= 150 min; T ^a = 25 °C
4.PI/PA/0/5/100 salvia	Membrana=PA; Hexametilentetramina= 5 g; Aceite= 100 g salvia; Velocidad=1000 rpm; Tiempo= 150 min; T ^a = 25 °C

Tabla III. 3.12.- Nomenclatura empleada en la matriz experimental para la obtención de las microcápsulas por Polimerización interfacial con membrana de poliuretano.

0.Polimerización interfacial (PI) /Membrana /Acetona (g)/aceite (g)

Experimentos	Condiciones
1.PI/PU/20/40 salvia	Membrana=PU; Acetona= 20 g; Aceite= 40 g salvia; Velocidad=600 rpm; Tiempo= 150 min; T ^a = 25 °C
2.PI/PU/20/40 salvia	Membrana=PU; Acetona= 0 g; Aceite= 40 g salvia; Velocidad=600 rpm; Tiempo= 150 min; T ^a = 25 °C
3.PI/PU/20/40 salvia	Membrana=PU; Acetona= 0 g; Aceite= 20 g salvia; Velocidad=600 rpm; Tiempo= 150 min; T ^a = 25 °C

Tabla III. 3.13.- Nomenclatura empleada en la matriz experimental para la obtención de las microcápsulas por Polimerización interfacial con membrana de poliurea.

0.Polimerización interfacial (PI) /Membrana /Hexametildiamina (g)/ Hexametilentetramina (g)/HDMI (g)/ Dispersante (g)/aceite (g)/T^a

Experimentos	Condiciones
1.PI/PYA/0/10/30/0/100 salvia/25	Membrana=PYA; Hexametilentetramina= 20 g; HDMI=30 g; Aceite= 100 g salvia; Velocidad emulsión/reacción=5.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a = 25 °C
2.PI/PYA/10/00/30/0/100 salvia/25	Membrana= PYA; Hexametildiamina= 20 g; HDMI=30 g; Aceite= 100 g salvia; Velocidad emulsión/reacción=5.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a = 25 °C
3.PI/PYA/10/0/0/0/100 salvia/25	Membrana= PYA ; Hexametildiamina= 20 g; TDI= 30 g; Aceite= 100 g salvia; Velocidad emulsión/reacción=5.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a = 25 °C
4.PI/PYA/10/0/0/30/100 salvia/25	Membrana= PYA ; Hexametildiamina= 20 g; Ekalin= 30 g; Aceite= 100 g salvia; Velocidad emulsión/reacción=5.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a = 25 °C
5.PI/PYA/5/0/0/30/100 salvia/25	Membrana= PYA ; Hexametildiamina= 5 g; Ekalin= 30 g; Aceite= 100 g salvia; Velocidad emulsión/reacción=10.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a = 25 °C
6.PI/PYA/5/0/9/30/100 salvia/25	Membrana= PYA ; Hexametildiamina= 5 g; TDI= 9 g; Ekalin= 30 g; Aceite= 100 g salvia; Velocidad emulsión/reacción=10.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a = 25 °C
7.PI/PYA/0/5/9/30/100 salvia/100	Membrana= PYA; Hexametilentetramina= 5 g; TDI= 9 g; Ekalin= 30 g; Aceite= 100 g salvia; Velocidad emulsión/reacción=10.000/600 rpm; Tiempo

	emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a emulsión/reacción = 25/100 °C
8.PI/PYA/5/0/9/30/40 salvia/70	Membrana= PYA ; Hexametildiamina= 5 g; TDI= 9 g; Ekalin= 30 g; Aceite= 40 g salvia; Velocidad emulsión/reacción=10.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a emulsión/reacción = 25/70 °C
9.PI/PYA/5/0/9/30/40 orégano/70	Membrana= PYA ; Hexametildiamina= 5 g; TDI= 9 g; Ekalin= 30 g; Aceite= 40 g orégano; Velocidad emulsión/reacción=10.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a emulsión/reacción = 25/70 °C
10.PI/PYA/5/0/9/30/40 orégano	Membrana= PYA ; Hexametildiamina= 5 g; TDI= 9 g; Ekalin= 30 g; Aceite= 40 g orégano; Velocidad emulsión/reacción=6.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a emulsión/reacción = 25/70 °C
11.PI/PYA/10/0/9/30/40 orégano/70	Membrana= PYA ; Hexametildiamina= 5 g; TDI= 9 g; Ekalin= 30 g; Aceite= 40 g orégano; Velocidad emulsión/reacción=6.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a emulsión/reacción = 25/70 °C
12.PI/PYA/10/0/9/30/80 orégano/70	Membrana= PYA ; Hexametildiamina= 10 g; TDI= 9 g; Ekalin= 30 g; Aceite= 40 g orégano; Velocidad emulsión/reacción=6.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a emulsión/reacción = 25/70 °C
13.PI/PYA/5/0/9/30/80 orégano/70	Membrana= PYA ; Hexametildiamina= 5 g; TDI= 9 g; Ekalin= 30 g; Aceite= 40 g orégano; Velocidad emulsión/reacción=6.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a emulsión/reacción = 25/70 °C
14.PI/PYA/5/0/9/30/80 orégano/50	Membrana= PYA ; Hexametildiamina= 5 g; TDI= 9 g; Ekalin= 30 g; Aceite= 40 g orégano; Velocidad emulsión/reacción=6.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a emulsión/reacción = 25/50 °C
15.PI/PYA/5/0/9/30/80 orégano/30	Membrana= PYA ; Hexametildiamina= 5 g; TDI= 9 g; Ekalin= 30 g; Aceite= 40 g orégano; Velocidad emulsión/reacción=6.000/600 rpm; Tiempo emulsión/reacción = 30/150 min; T ^a emulsión/reacción = 25/30 °C

3.1.2.3. Reacción de polimerización

Para la formación del polímero se ha agitado la emulsión, con un homogeneizador (Benchtop, Pro Scientific Inc., Oxford), a más bajas revoluciones para mantener estable la emulsión. Siendo necesarias unas condiciones específicas para cada polímero, tal y como se muestra en las siguientes Tablas (Tabla III. 3.14, Tabla III. 3.15 y Tabla III. 3.16).

Tabla III. 3.14.- Variables para la polimerización de la poliamida junto con el aceite de salvia

Experimentos	Fase acuosa		Fase orgánica		Velocidad (rpm)	Tiempo (min)	T ^a (°C)
1.PI/PA/20/0/50 salvia	Spam 20 (g)	4	Aceite (g)	50	1000	150	25
	KOH (g)	6	Acetona (g)	50			
	Hexamtilen diamina (g)	20	Tween 80 (g)	2			
	Hexamtilen tetramina (g)	-	Sabacoil (g)	20			
	H ₂ O (g)	200					
2.PI/PA/0/20/50 salvia	Spam 20 (g)	4	Aceite (g)	50	1000	150	25
	KOH (g)	6	Acetona (g)	50			
	Hexamtilen diamina (g)	-	Tween 80 (g)	2			
	Hexamtilen tetramina (g)	20	Sabacoil (g)	20			
	H ₂ O (g)	200					
3.PI/PA/0/5/50 salvia	Spam 20 (g)	4	Aceite (g)	50	1000	150	25
	KOH (g)	6	Acetona (g)	50			
	Hexamtilen diamina (g)	-	Tween 80 (g)	2			
	Hexamtilen tetramina (g)	5	Sabacoil (g)	10			
	H ₂ O (g)	200					
4.PI/PA/0/5/100 salvia	Spam 20 (g)	4	Aceite (g)	100	1000	150	25
	KOH (g)	6	Acetona (g)	50			
	Hexamtilen diamina (g)	-	Tween 80 (g)	2			
	Hexamtilen tetramina (g)	5	Sabacoil (g)	10			
	H ₂ O (g)	200					

Los experimentos se han realizado por triplicado.

Tabla III. 3.15.- Variables para la polimerización del poliuretano junto con el aceite de salvia

Experimentos	Fase acuosa		Fase orgánica		Velocidad (rpm)	Tiempo (min)	T ^a (°C)
1.PI/PU/20/40 salvia	H2O (g)	200	Acetona (g)	20	600	150	25
	Tween 80 (g)	10	Aceite (g)	40			
	PVA (g) 1%	150	TDI (g)	20			
	Dietilen-glicol (g)	-	SPAM 20 (g)	0,3			
2.PI/PU/20/40 salvia	H2O (g)	200	Acetona (g)	-	600	150	25
	Tween 80 (g)	10	Aceite (g)	40			
	PVA (g) 1%	150	TDI (g)	20			
	Dietilen-glicol (g)	-	SPAM 20 (g)	0,3			
3.PI/PU/20/40 salvia	H2O (g)	200	Acetona (g)	-	600	150	25
	Tween 80 (g)	10	Aceite (g)	20			
	PVA (g) 1%	150	TDI (g)	20			
	Dietilen-glicol (g)	-	SPAM 20 (g)	0,3			

Los experimentos se han realizado por triplicado.

Tabla III. 3.16.- Variables de polimerización de la poliurea con el aceite de salvia y orégano

Experimentos	Fase acuosa		Fase orgánica		Velocidad (rpm)	Tiempo (min)	T ^a (°C)
1.PI/PYA/0/10/3 0/0/100 salvia/25	Hexametilen tetramina (g)	10	Aceite (g)	100	Emulsión: 5.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 25
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	30			
	H ₂ O (g)	250	TDI (g)	-			
	PVA (g) 1% Ekalin F (g)	10 -					
2.PI/PYA/10/00/ 30/0/100 salvia/25	hexametilen diamina (g)	10	Aceite (g)	100	Emulsión: 5.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 25
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	30			
	H ₂ O (g)	250	TDI (g)	-			
	PVA (g) 1% Ekalin F (g)	10 -					
3.PI/PYA/10/0/0 /0/100 salvia/25	hexametilen diamina (g)	10	Aceite (g)	100	Emulsión: 5.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 25
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H ₂ O (g)	250	TDI (g)	30			
	PVA (g) 1% Ekalin F (g)	10 -					
4.PI/PYA/10/0/0 /30/100 salvia/25	hexametilen diamina (g)	10	Aceite (g)	100	Emulsión: 5.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 25
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H ₂ O (g)	250	TDI (g)	-			
	PVA (g) 1% Ekalin F (g)	10 30					
5.PI/PYA/5/0/0/ 30/100 salvia/25	hexametilen diamina (g)	10	Aceite (g)	100	Emulsión: 10.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 25
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H ₂ O (g)	250	TDI (g)	-			
	PVA (g) 1% Ekalin F (g)	10 30					
6.PI/PYA/5/0/9/ 30/100 salvia/25	hexametilen diamina (g)	5	Aceite (g)	100	Emulsión: 10.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 25
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H ₂ O (g)	250	TDI (g)	9			
	PVA (g) 1% Ekalin F (g)	10 30					
7.PI/PYA/0/5/9/	Hexametilen	5	Aceite (g)	100	Emulsión:	Emulsión:	Emulsión:

30/100 salvia/100	tetramina (g)				10.000 Reacción: 600	30 Reacción: 150	25 Reacción: 100
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H₂O (g)	250	TDI (g)	9			
	PVA (g) 1%	10					
	Ekalin F (g)	30					
8.PI/PYA/5/0/9/ 30/40 salvia/70	Hexametilen diamina (g)	5	Aceite (g)	40	Emulsión: 10.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 70
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H₂O (g)	250	TDI (g)	9			
	PVA (g) 1%	10					
	Ekalin F (g)	30					
9.PI/PYA/5/0/9/ 30/40 orégano/70	Hexametilen diamina (g)	5	Aceite (g)	40	Emulsión: 10.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 70
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H₂O (g)	250	TDI (g)	9			
	PVA (g) 1%	10					
	Ekalin F (g)	30					
10.PI/PYA/5/0/9 /30/40 orégano	Hexametilen diamina (g)	5	Aceite (g)	40	Emulsión: 6.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 70
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H₂O (g)	250	TDI (g)	9			
	PVA (g) 1%	10					
	Ekalin F (g)	30					
11.PI/PYA/10/0/ 9/30/40 orégano/70	Hexametilen diamina (g)	10	Aceite (g)	40	Emulsión: 6.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 70
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H₂O (g)	250	TDI (g)	9			
	PVA (g) 1%	10					
	Ekalin F (g)	30					
12.PI/PYA/10/0/ 9/30/80 orégano/70	Hexametilen diamina (g)	10	Aceite (g)	80	Emulsión: 6.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 70
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H₂O (g)	250	TDI (g)	9			
	PVA (g) 1%	10					
	Ekalin F (g)	30					
13.PI/PYA/5/0/9 /30/80 orégano/70	Hexametilen diamina (g)	5	Aceite (g)	80	Emulsión: 6.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 70
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H₂O (g)	250	TDI (g)	9			
	PVA (g) 1%	10					
	Ekalin F (g)	30					
14.PI/PYA/5/0/9 /30/80 orégano/50	Hexametilen diamina (g)	5	Aceite (g)	80	Emulsión: 6.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 50
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H₂O (g)	250	TDI (g)	9			
	PVA (g) 1%	10					

	Ekalin F (g)	30					
15.PI/PYA/5/0/9 /30/80 orégano/30	Hexameten diamina (g)	5	Aceite (g)	80	Emulsión: 6.000 Reacción: 600	Emulsión: 30 Reacción: 150	Emulsión: 25 Reacción: 30
	Tween 80 (g)	15	HDMI (g)	-			
	H₂O (g)	250	TDI (g)	9			
	PVA (g) 1%	10					
	Ekalin F (g)	30					

Los experimentos se han realizado por triplicado.

Una vez se obtenidas las microcápsulas, ha sido necesario eliminar el exceso de aceite no encapsulado y monómero no reaccionado, mediante un neutralizado y lavado.

3.1.3. Co-Extrusión y gelificación

3.1.3.1. Preparación de las emulsiones

En este caso ha sido necesario preparar 3 emulsiones:

- El alginato de sodio [III. 13] se ha pesado en una balanza analítica GR-200-EC (A&D Instruments LTD, UK) dicho producto, a continuación se ha mezclado con agua destilada a un 1; 2; 2.5; 3; 3.5 y 4%. Debido a que la disolución de la sal alginica en el agua es difícil de llevar a cabo, se ha utilizado una batidora, Turbomix 350 Inox (Moulinex, España) de 350W de potencia, para mejorar el proceso.

Para la medida de la viscosidad se ha utilizado un viscosímetro, Brookfield DV-I (BrookField, USA).

- En cuanto a la preparación del aceite esencial se ha llevado a cabo incluyendo un colorante para facilitar las medidas de liberación, se pesó con una balanza analítica GR-200-EC (A&D Instruments LTD, UK) el colorante y se mezcló con el aceite con un agitador magnético Heating Magnetic stirrer FB15001 (Thermo Fisher Scientific Inc., España).
- Finalmente el reticulante, se ha preparado pesando mediante una balanza el CaCl_2 necesario y se mezcló con agua destilada, seguidamente se agitó con un agitador magnético Heating Magnetic stirrer FB15001 (Thermo Fisher Scientific Inc., España). El cloruro cálcico ha sido preparado a las siguientes concentraciones: 0,1; 0,25; 0,5 y 0,75 M.

3.1.3.2. Nomenclatura

La nomenclatura a emplear es la especificada en la Tabla III. 3.17:

Tabla III. 3.17.- Nomenclatura empleada en la matriz experimental para la obtención de las microcápsulas por co-extrusión/gelificación

0.Co-extrusión (CO) / Frecuencia/Potencial/ concentración Alginato/concentración CaCl_2/Caudal alginato/aceite

Experimentos	Condiciones
1.CO/400/500/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia= 400 Hz; Potencial= 500 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 300.
2.CO/400/400/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia= 400 Hz; Potencial= 400 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 300.
3.CO/400/300/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia= 400 Hz; Potencial= 300 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 300.
4.CO/400/250/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia= 400 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 300.
5.CO/300/500/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 500 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 % y caudal= 800/ 300.
6.CO/300/400/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 400 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 300.
7.CO/300/300/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 300 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 300.
8.CO/300/250/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia=300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 300.
9.CO/200/500/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia= 200 Hz; Potencial= 500 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 300.
10.CO/200/400/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia= 200 Hz; Potencial= 400 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 300.
11.CO/200/300/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia= 200 Hz; Potencial= 300 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 300.
12.CO/200/250/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia=200 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 300.
13.CO/100/250/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia=100 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 300.
14.CO/300/250/3/0,5/900/900 salvia	Frecuencia=300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 900/ 900.
15.CO/300/250/3/0,5/900/500 salvia	Frecuencia=300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 % y caudal= 900/ 500.
16.CO/300/250/3/0,5/900/300 salvia	Frecuencia=300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 900/ 300.
17.CO/300/250/3/0,5/800/500 salvia	Frecuencia=300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 800/ 500.
18.CO/300/250/3/0,5/800/300 salvia	Frecuencia=300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5M y caudal= 800/ 300.
19.CO/300/250/3/0,5/700/500 salvia	Frecuencia=300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 500.
20.CO/300/250/3/0,5/700/300 salvia	Frecuencia=300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 300.
21.CO/300/250/1/0,5/700/300 salvia	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 1%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 300.

Experimentos	Condiciones
22.CO/300/250/2/0,5/700/300 salvia	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 2%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 300.
23.CO/300/250/2.5/0,5/700/300 salvia	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 2,5%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 300.
24.CO/300/250/3.5/0,5/700/300 salvia	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3.5%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 300.
25.CO/300/250/4/0,5/700/300 salvia	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 4%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 300.
26.CO/300/250/3.5/0,1/700/300 salvia	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3.5%; CaCl ₂ = 0,1 M y caudal= 700/ 300.
27.CO/300/250/3.5/0,25/700/300 salvia	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3.5%; CaCl ₂ = 0,25 M y caudal= 700/ 300.
28.CO/300/250/3.5/0,75/700/300 salvia	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3.5%; CaCl ₂ = 0,75 M y caudal= 700/ 300.
29.CO/300/250/1/0,5/700/300 orégano	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 1%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 300.
30.CO/300/250/2/0,5/700/300 orégano	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 2%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 300.
31.CO/300/250/2,5/0,5/700/300 orégano	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 2,5%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 300.
32.CO/300/250/3/0,5/700/300 orégano	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 300.
33.CO/300/250/3,5/0,5/700/300 orégano	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 3,5%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 300.
34.CO/300/250/4/0,5/700/300 orégano	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato= 4%; CaCl ₂ = 0,5 M y caudal= 700/ 300.
35.CO/300/250/3,5/0,1/700/300 orégano	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato=3.5%; CaCl ₂ = 0,1 M y caudal= 700/ 300.
36.CO/300/250/3,5/0,25/700/300 orégano	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato=3.5%; CaCl ₂ = 0,25 M y caudal= 700/ 300.
37.CO/300/250/3,5/0,75/700/300 orégano	Frecuencia= 300 Hz; Potencial= 250 V; Alginato=3.5%; CaCl ₂ = 0,75 M y caudal= 700/ 300.

3.1.3.3. Desarrollo de microcápsulas

Las microcápsulas se han obtenido mediante el encapsulador B-390 (BUCHI, Suiza) a temperatura ambiente. El diámetro de la boquilla interna (core) empleado ha sido de 0,2 mm y el diámetro de la boquilla externa (shell) ha sido de 0,4 mm.

Para la obtención de las microcápsulas ha sido necesario realizar un proceso de optimización en los que se ha estudio parámetros como:

- Frecuencia (Hz)
- Potencial (V)
- Caudal (ml/h)

Para ello, se definieron varias matrices a partir de las que las cuales se optimizó cada parámetro incluido la concentración de alginato y reticulante.

En la primera de ellas se optimizó la frecuencia y el potencial manteniendo constantes los siguientes parámetros: [III. 33]

- Concentración de alginato: 3%
- Concentración de CaCl_2 : 0,5M
- Caudal de inyección de alginato: 800 ml/h
- Caudal de inyección de aceite de romero: 300 ml/h

Obteniendo las siguientes matrices experimentales (Tabla III. 3.18 y Tabla III. 3.19):

Tabla III. 3.18.- Matriz experimental para la optimización del potencial

Potencial (v)	500	400	300	250
---------------	-----	-----	-----	-----

Tabla III. 3.19.- Matriz experimental para la optimización de la frecuencia

Frecuencia (Hz)	400	300	200	100
-----------------	-----	-----	-----	-----

A continuación, se optimizó en una nueva matriz experimental el caudal de inyección, tanto de los aceites como de la disolución de alginato (Tabla III. 3.20).

Tabla III. 3.20.- Matriz experimental para la optimización del caudal

Q alginato (ml/h)	900	900	900	800	800	700	700
Q aceite (ml/h)	900	500	300	500	300	500	300

Una vez optimizados las variables del equipo, se variaron las concentraciones de cloruro de calcio y de alginato (Tabla III. 3.21 y Tabla III. 3.22):

Tabla III. 3.21.- Matriz experimental para la optimización de la concentración de alginato

alginato (%)	1	2	2,5	3	3,5	4
CaCl₂ (M)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabla III. 3.22.- Matriz experimental para la optimización de la concentración de reticulante

alginato (%)	4	4	4	4
C CaCl₂ (M)	0,1	0,25	0,5	0,75

Una vez se obtenidas las microcápsulas ha sido necesario eliminar el cloruro de calcio contenido en la pared de las microcápsulas. Para ello, se filtró a vacío con una bomba (VWR, España) y se utilizó un filtro nº 1005-090 (Whatman, UK) se lavaron tres veces con agua destilada.

Dado que a priori se pensó en utilizar las microcápsulas en seco para su aplicación sobre sustratos textiles, éstas se introdujeron en una estufa (Memmert, Alemania) a 60°C durante 2 horas.

3.2. DESARROLLO DE NO TEJIDOS

3.2.1. WET-LAID

Los parámetros de proceso estudiados para la obtención de los no tejidos se han basado en la experiencia de AITEX en este campo.

3.2.1.1. No tejido de cáñamo y sarmiento

En las siguientes tablas se muestran las condiciones seguidas para la obtención de no tejidos de cáñamo (Tabla III. 3.23) y de sarmiento (Tabla III. 3.24).

Tabla III. 3.23.- Variables de proceso de obtención de no tejido de cáñamo.

Parámetro		PROT. 1	
COMPOSICIÓN NO TEJIDO			
Material	% (p/p)	MASA (g/ud 35 L)	
		TANK1	TANK2
1.- RESIDUO DE CÁÑAMO	80	88	88
3.- PLA	10	11	11
4.- LYOCELL	10	11	11
CONDICIONES EXPERIMENTALES – SISTEMA DE DISPERSIÓN			
Dispersión pre-mezcla tiempo (min)/rpm		10/2400	
Dilución pre-mezcla	g/l	10	
Dilución en tanque	g/l	1	
Dispersión en tanque	tiempo (min)	10	
Aditivos químicos	tipo / conc	---	
Valor de pH	upH	---	

Parámetro		PROT. 1
CONDICIONES EXPERIMENTALES – SISTEMA DE FOURDRINIER		
Formación de no-tejido		
Bomba fibra	20⇒250 l/min	179
Bomba dilución	50⇒550 l/min	357
Bomba recirculación	100⇒ 800 l/min	536
Velocidad cinta	1 ⇒ 10 m/min	1
Tipo de cinta	porosidad / cfm	HEGOFLEX 328-4
Gramaje teórico	g/m ²	350
Litros Tanque	l	400
Condiciones de vacío		
Vacío sección 1	% (mbar)	100
Vacío sección 2	% (mbar)	100
Secado		
Temperatura secadero	°C	190
Temperatura caldera	°C	250
Tiempo de secado	min	7
Calandrado (SI/NO)		NO

Tabla III. 3.24.- Variables de proceso de obtención de no tejido de sarmiento.

Parámetro		PROT. 2	
COMPOSICIÓN NO TEJIDO			
Material	% (p/p)	MASA (g/ud 35 L)	
		TANK1	TANK2
1.- RESIDUO DE SARMIENTO	80	88	88
3.- PLA	10	11	11
4.- LYOCELL	10	11	11
CONDICIONES EXPERIMENTALES – SISTEMA DE DISPERSIÓN			
Dispersión pre-mezcla tiempo (min)/rpm		10/2400	
Dilución pre-mezcla	g/l	10	
Dilución en tanque	g/l	1	
Dispersión en tanque	tiempo (min)	10	
Aditivos químicos	tipo / conc	---	
Valor de pH	upH	---	
CONDICIONES EXPERIMENTALES – SISTEMA DE FOURDRINIER			
Formación de no-tejido			
Bomba fibra	20⇒250 l/min	179	
Bomba dilución	50⇒550 l/min	357	
Bomba recirculación	100⇒ 800 l/min	536	
Velocidad cinta	1 ⇒ 10 m/min	1	
Tipo de cinta	porosidad / cfm		
Gramaje teórico	g/m ²	350	
Litros Tanque	l	400	
Condiciones de vacío			

Parámetro		PROT. 2
Vacío sección 1	% (mbar)	100
Vacío sección 2	% (mbar)	100
Secado		
Temperatura secadero	°C	190
Temperatura caldera	°C	250
Tiempo de secado	min	7
Calandrado (SI/NO)		NO

3.2.2. No-tejidos funcionalizados

El quitosano se ha preparado a una concentración del 4% p/p disolviéndolo con ácido acético logrando una viscosidad de 128,3 cp medida con el viscosímetro (Fungilab, España), por su parte el alginato se ha preparado al 2% p/p disolviéndolo en agua para obtener una viscosidad de 4000 cp (Fungilab, España). En ambos casos ha sido necesario emplear un reticulante capaz de formar la red polimérica sobre el sustrato textil y dar estabilidad a la misma, los cuales han sido cloruro cálcico y TTP respectivamente.

Las microcápsulas de aceite de orégano y salvia con las distintas membranas, se han incorporado a las disoluciones en las proporciones mostradas en la Tabla III. 3.25:

Tabla III. 3.25.- Concentración de microcápsulas.

Ligante	g/l	Tipo de microcapsula
Quitosano	0	-
	15	Secado por aspersión
	30	
	15	Polimerización interfacial
	30	
	15	Co-extrusión
30		
Alginato	0	-
	15	Secado por aspersión
	30	
	15	Polimerización interfacial
	30	
	15	Co-extrusión
30		

Las disoluciones se han incorporado a cada uno de los sustratos mediante una rasqueta de laboratorio modelo CH-8156 (Mathis, Zurich) la cual se muestra en la Figura III. 3.1 empleando una galga de 3.5 mm.



Figura III. 3.1.- Rasqueta de laboratorio EPSA-UPV.

Hay que mencionar que las microcápsulas PYA, obtenidas mediante polimerización se han dispersado sin problema tanto en la emulsión de alginato como en el quitosano. En el caso de las microcápsulas SA (obtenidas mediante secado por atomización) no se han producido problemas cuando se han dispersado en quitosano, pero si cuando se han dispersado en alginato. Por último, en las microcápsulas obtenidas mediante co-extrusión al emplearlas secas se formaban aglomerados difíciles de disolver, como muestra la Figura III. 3.2 .



Figura III. 3.2.- Microcápsulas obtenidas por co-extrusión.

Por todo ello, en el caso de las microcápsulas obtenidas por SA se ha decidido incorporarlas mediante un tamizado (Figura III. 3.3), de forma que el alginato se aplica con la rasqueta y, una vez el sustrato textil está recubierto se incorporan las microcápsulas. Posteriormente se espraya el reticulante.

En el caso de las microcápsulas obtenidas por CO se decidió aplicarlas antes de secarlas, es decir una vez lavadas y, han sido dispersadas en la emulsión de alginato y aplicadas mediante la rasqueta al no tejido.



Figura III. 3.3.- Microcápsulas tamizadas.

De esta forma se ha conseguido obtener el mayor número de prototipos para su caracterización.

4. BIBLIOGRAFÍA

- III. 1.- Masters K. (1991) Spray-drying handbook. *Essex: Longman Scientific & Technical*.
- III. 2.- BÜCHI Labortechnik AG. Training Papers Spray Drying
- III. 3.- Liu. W, Duo Wu.W and Selomulya.C. (2012) Spray drying of monodispersed microencapsulates: implications of formulation and process parameters on microstructural properties and controlled release functionality. *Journal of Microencapsulation*, 1–8.
- III. 4.- Brandau.T and Brandau. E. (2005) Vibrating nozzle processing in industrial microencapsulation. *15th International Symposium on microencapsulation*, Parma (Italy).
- III. 5.- Whelehan.M and Marison.I. (2008) Microencapsulation using vibrating technology. *Journal of microencapsulation*, 28 (8), 669-688.
- III. 6.- Chan. E.S, Lee. B.B, Pogaku. R and Poncelet. D. (2009) Prediction models for shape and size of ca-alginate macrobeads produced through extrusion-dripping method. *Journal of Colloid and Interface Science*, **338**(1), 63-72.
- III. 7.- Dubey.R, Shami. T.C and Rao. B (2009) Microencapsulation Technology and Applications. *Defence Science Journal*, **59** (1), 82-95
- III. 8.- Morgan. P. (1965) Condensation Polymers: by Interfacial and Solution Methods, Wiley, New York.
- III. 9.- Yadav. S.K, Suresh. A.K, Khilar. K.C.(1990) Microencapsulation in polyurea shell by interfacial polycondensation. *AIChE Journal*, **36**, 431.
- III. 10.- Hashemi. S.A, Zandi. M (2001) Encapsulation process in synthesizing poliurea microcapsules containing pesticide. *Iranian Polymer Journal*, **10**, 4.
- III. 11.- Jadhav. K. T, Vijay Babu. P.V. (2013) Effect of various parameters on formation of polyurea microcapsules by interfacial polycondensation techniques. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, **4**, 9.
- III. 12.- Wagh. S. J, Dhumal. S.S, Suresh. A.K. (2009) An Experimental study of polyurea membrane formation by interfacial polycondensation, *Journal of Membrane Science*, **328**, 246 – 256.

- III. 13.- Mazzitelli.S, Tosi.A, Calestra.C and Nastruzzi.C. (2008) Production and Characterization of Alginate Microcapsules Produced by a Vibrational Encapsulation Device. *Journal of biomaterials applications*, **23**, 123-145.
- III. 14.- Tan. L.H, Chan, W and Heng.W.S. (2005) Effect of oil loading on microepheres produced by spray drying. *Journal of microencapsulation*, **22**(3), 253-259.
- III. 15.- Jimenez.M, García.H.S. (2004) Spray-drying microencapsulation and oxidative stability of conjugated linoleic acid. *Eur Food Res Technol*, **219**,588–592
- III. 16.- Skoog. D.A, West. D.M (1989) Análisis Instrumental (segunda edición). Editorial Mc Graw Hill, 157-253. ISBN-968-422-624-1.
- III. 17.- Liao.L, Zhang.W, Zhao.Y and Li.W. (2010) Preparation and Characterization of Microcapsules for Self-healing Materials. *Chem. res. chinese universities*, **26**(3), 496—500.
- III. 18.- Parize. A, Rozone de Souza. T.C, Fávere. V and Long. E. (2008) Microencapsulation of the natural urucum pigment with chitosan by spray drying in different solvents. *African Journal of Biotechnology*, **7** (17), 3107-3114.
- III. 19.- Dasgupta.P, Naskar. N, and Maji.S. (2011) Fabrication and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with citronella oil. *Rasayan Journal Chem*, **4** (3), 512-518.
- III. 20.- Kandem. E.P, Boulet. I.S. () Optimization Process by Complex Coacervation of Fish Oil using Gelatin/ SDS/ NaCMC and Secondary Coating Application with Sodium Polyphosphate. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research*, **17** (1), 74-94.
- III. 21.- Lozano. M (2009) Proyecto final de carrera: Obtención de microencapsulados funcionales de zumo de *opuntia stricta* mediante secado por atomización. Universidad Politécnica de Cartagena.
- III. 22.- Ventura. G, Castro. A and Roque. M. (2009) Chemical composition of essential oil *Erythroxylum coca* Lam var. *coca* (Coca) and evaluation of its antibacterial activity. *Ciencia e Investigación*, **12**(1): 24-28.
- III. 23.- Pecarski. D, Knežević-Jugović. Z, Dimitrijević-Branković. S, Mihajilovski. K and Janković. S (2014) Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan microparticles with thyme essential oil. *Hem. Ind.* **68** (6), 721–729.
- III. 24.- Donsì, F, Annunziata. M, Sessa. M and Ferrari.G (2011) Nanoencapsulation of essential oils to enhance their antimicrobial activity in foods. *Food Science and Technology*, **44**, 1908-1914.

- III. 25.-** San Román.I, Alonso.M.L, Bartolomé. L, Alonso. R.M and Fañanás. R (2014) Analytical strategies based on multiple head space extraction for the quantitative analysis of aroma components in mushrooms. *Talanta*, **123**, 207–217.
- III. 26.-** Báez-González. G.M, Alanís Guzmán. M, Regalado Méndez. A and Rendón Galindo, A. (2010) Eficiencia de encapsulación del aceite de linaza utilizando goma de mezquite y quitosano como materiales de pared. *XII Congreso nacional de ciencia y tecnología de alimentos*. Guanajuato.
- III. 27.-** Fages. E, Gironés, S and Gutierrez, O. (2013) The use of wet-laid techniques to obtain flax nonwovens with different thermoplastic binding fibers for technical insulation applications. *Textile Research Journal*, **83**(4), 426-437.
- III. 28.-** Rhim. J.W, Lee. J.H and Hong. S.I (2006) Water resistance and mechanical properties of biopolymer (alginate and soy protein) coated paperboards. *LWT - Food Science and Technology*, **39** (7), 806–813.
- III. 29.-** Khwaldia. K, Arab-Tehrany. E and Desobry. E. (2010) Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **9**(1), 82–91.
- III. 30.-** Bhuvana, Giri Dev, Raghunathan, Subramaniam (2006) Studies on frictional behaviour of chitosan coated fabrics. *AUTEX Research Journal*, 6 (4).
- III. 31.-** Rejane. C, Douglas de Britto (2009) A Review of the Antimicrobial Activity of Chitosan. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **19**(3), 241-247.
- III. 32.-** Sarasa. J, Gracia. J.M and Javirre. C. (2009) Study of the biodegradation of a bioplastic material waste. *Bioresource Technology*, **100**, 3764–3768.
- III. 33.-** López. A (2014) Trabajo Final de Grado de Ingeniería Química: Estudio técnico del proceso de encapsulación de compuestos activos base alginato para componentes funcionales. Editorial UPV.

IV.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ENCAPSULACIÓN DE ACEITES ESENCIALES FUNCIONALES
PARA SU APLICACIÓN EN AGRICULTURA

1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS MICROCÁPSULAS

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos al caracterizar las microcápsulas desarrolladas. Para ello, en algunos de los ensayos se han analizado también los materiales de partida antes de realizar la encapsulación, tanto los aceites esenciales como los materiales membrana, con el objetivo de determinar la viabilidad técnica del proceso de microencapsulación y, de aplicación final de las microcápsulas sobre los sustratos textiles.

Esta parte de la investigación está centrada en conocer las propiedades de las microcápsulas en cuanto a: morfología, tamaño, cantidad de aceite encapsulado, estabilidad térmica, etc, para poder posteriormente definir su aplicación.

A continuación se detallan los resultados obtenidos tras la caracterización de las muestras para cada una de las metodologías:

1.1. DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LAS MICROCÁPSULAS

1.1.1. Microscopía óptica

Esta técnica instrumental permite conocer la morfología de las microcápsulas obtenidas mediante co-extrusión/gelificación. Se han observado tanto las microcápsulas antes como después del proceso de secado.

En las matrices experimentales descritas en las Tabla III. 3.18 y Tabla III. 3.19 se ha conseguido optimizar la frecuencia y el potencial, dado que para algunos valores era imposible obtener microcápsulas.

En lo que a las frecuencias se refiere, a frecuencias muy elevadas, las perlas de la cadena no se distinguían y, por lo tanto al no tener una buena formación de la cadena no se formaban las microcápsulas. Así pues, para obtener una buena formación de la cadena y tamaño correcto de las microcápsulas se obtuvo que la frecuencia adecuada era de 300 Hz.

En cuanto al potencial, para valores elevados en el electrodo de toma a tierra se formaban deposiciones del material encapsulante, lo que impedía la formación de

las microcápsulas. Para una correcta formación de la cadena y de las microcápsulas el potencial óptimo ha sido de 250 V.

En la Figura IV. 1.1 se muestra la acumulación de microcápsulas en el electrodo:



Figura IV. 1.1.- Electrodo con acumulación de microcápsulas.

A partir de la realización de esta batería de pruebas se establecieron las condiciones de trabajo (300 Hz y 250 V) para el resto de matrices (Tabla III. 3.20, Tabla III. 3.21 y Tabla III. 3.22).

En la Figura IV. 1.1 se observa la morfología de la microcápsulas obtenidas a diferentes concentraciones de alginato:

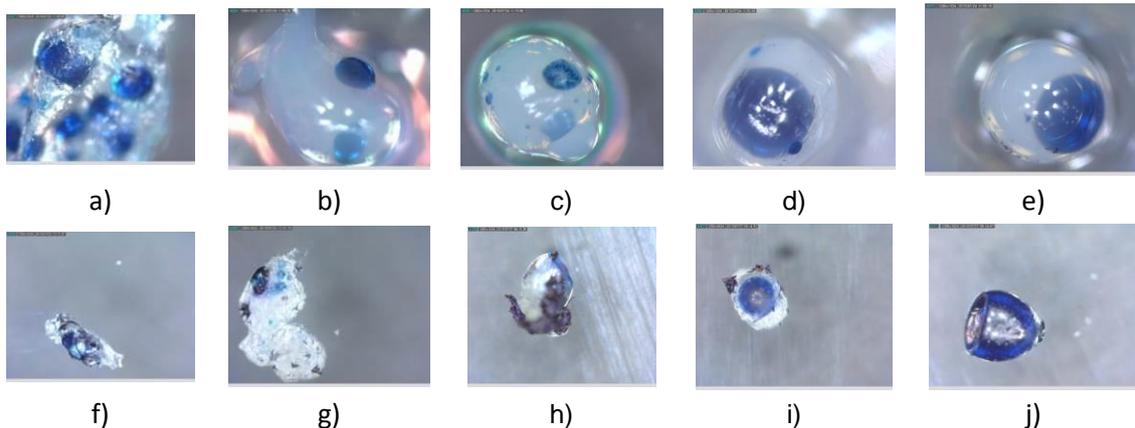


Figura IV. 1.2.- Observación microscópica a 200 aumentos de las microcápsulas con salvia obtenidas co-extrusión a diferentes viscosidades de alginato tanto secas como en disolución. a) Microcápsulas en disolución con alginato 1% (21.CO/300/250/1/0,5/700/300 salvia); b) Microcápsulas en disolución con alginato 2% (22.CO/300/250/2/0,5/700/300 salvia); c) Microcápsulas en disolución con alginato 3% (20.CO/300/250/3/0,5/700/300 salvia); d) Microcápsulas en disolución con alginato 3.5 % (24.CO/300/250/3.5/0,5/700/300 salvia); e) Microcápsulas en disolución con alginato 4% (25.CO/300/250/4/0,5/700/300 salvia); f) Microcápsulas secas con alginato 1% (21.CO/300/250/1/0,5/700/300 salvia); g) Microcápsulas secas con alginato 2% (22.CO/300/250/2/0,5/700/300 salvia); h) Microcápsulas secas con alginato 3% (20.CO/300/250/3/0,5/700/300 salvia); i) Microcápsulas secas con alginato 3.5 % (24.CO/300/250/3.5/0,5/700/300 salvia); j) Microcápsulas secas con alginato 4% (25.CO/300/250/4/0,5/700/300 salvia).

En todos los casos se observa la membrana de alginato (color transparente) y una zona de color azul que corresponde al aceite más el colorante. A menores concentraciones de alginato las microcápsulas pierden su forma esférica (Figura IV. 1.1 – a)), en cambio a concentraciones entre 3,5 y 4% las microcápsulas son casi perfectas.

Si se observan las microcápsulas una vez secadas, es posible distinguir también el aceite esencial con el colorante en el interior de la cápsula.

Dado que las microcápsulas que mejores morfologías presentan son las que se ha empleado cantidad de alginato (3,5 y 4%), se ha seleccionado para el resto de experimentos la de 3,5% como óptima, porque la diferencia con la de 4% es mínima y supone un ahorro de coste en materia prima.

La concentración de alginato es un parámetro importante en la morfología de las microcápsulas, pues influye en el espesor de la membrana de la microcápsula debido al proceso de migración de iones calcio desde la disolución del baño reticulante. A bajas concentraciones de alginato, la membrana es menos densa y porosa y, en el proceso de reticulación aparecen más tensiones que provocan la fragilidad y rotura de la membrana. [IV. 1]

En la Figura IV. 1.3 se observan las imágenes de las microcápsulas variando la concentración de agente reticulante en el baño:

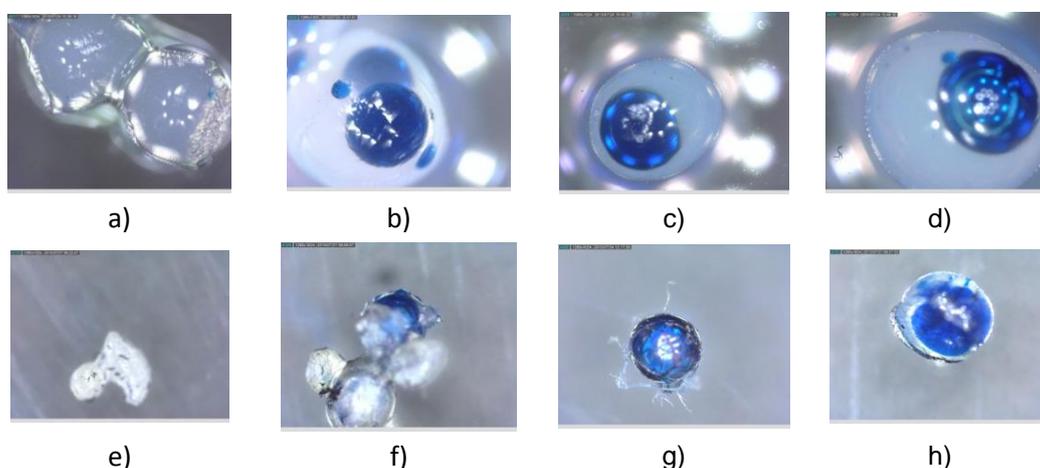


Figura IV. 1.3.- Observación microscópica a 200 aumentos de las microcápsulas de salvia por co-extrusión obtenidas a diferentes concentraciones de reticulante. a) Microcápsulas en disolución empleando 0,1M CaCl_2 (26.CO/300/250/3.5/0,1/700/300 salvia); b) Microcápsulas en disolución empleando 0,25M CaCl_2 (27.CO/300/250/3.5/0,25/700/300 salvia); c) Microcápsulas en disolución empleando 0,5M CaCl_2 (24.CO/300/250/3.5/0,5/700/300 salvia); d) Microcápsulas en disolución empleando 0,75M CaCl_2 (28.CO/300/250/3.5/0,75/700/300 salvia); e) Microcápsulas secas empleando 0,1M CaCl_2 (26.CO/300/250/3.5/0,1/700/300 salvia); f) Microcápsulas secas empleando 0,25M CaCl_2 (27.CO/300/250/3.5/0,25/700/300 salvia); g) Microcápsulas secas empleando 0,5M CaCl_2 (24.CO/300/250/3.5/0,5/700/300 salvia) y; h) Microcápsulas secas empleando 0,75M CaCl_2 (28.CO/300/250/3.5/0,75/700/300 salvia).

En las figuras anteriores se observa que a concentraciones bajas de CaCl_2 la cantidad de reticulante es tan pequeña que el alginato no reticula rápidamente y la morfología de las microcápsulas no es esférica (Figura IV. 1.3.- a)). A mayores concentraciones de CaCl_2 las microcápsulas son perfectas (Figura IV. 1.3.- c) y d)).

Uno de los parámetros más importantes para la obtención de unas microcápsulas esféricas y estables es la concentración de CaCl_2 en el baño. A concentraciones bajas las microcápsulas se rompen con la agitación o el proceso de lavado/filtración. Y con una cantidad insuficiente, las membranas de las microcápsulas son finas y poco resistentes. El aumento en la concentración de CaCl_2 aumenta el espesor de membrana en las microcápsulas. [IV. 1 y IV. 2]

A partir de los resultados anteriores se realizó también la optimización para el aceite de orégano pues cada aceite según su viscosidad y composición tiene un comportamiento diferente. Las variables de proceso empleadas ha sido: 300 Hz, 250 V y 900/300 de caudal.

En la Figura IV. 1.4 se muestran las microcápsulas de orégano a los parámetros optimizados:

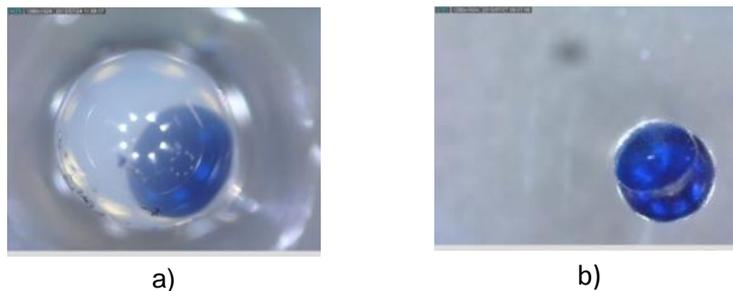


Figura IV. 1.4.- Observación microscópica a 200 aumentos de las microcápsulas con orégano obtenidas co-extrusión tanto en disolución a), como secas b).
CO_300/250_3.5%_0,5M_900/300/orégano.

A partir de la morfología de las distintas microcápsulas es posible concluir que las mejores condiciones para la microencapsulación, por co-extrusión y gelificación, tanto del aceite de salvia como de orégano se muestran en la Tabla IV. 1.1:

Tabla IV. 1.1.- Parámetros del proceso de encapsulación por co-extrusión/gelificación optimizados.

Parámetros optimizados	
Frecuencia (Hz)	300
Potencial (V)	250
Concentración de alginato de sodio (%)	3,5
Concentración de CaCl ₂ (M)	0,5
Caudal de Na-alginato (ml/h)	900
Caudal aceite esencial (ml/h)	300
Ref. CO_300/250_3.5%_0,5M_900/300	

Las microcápsulas estudiadas en el resto de ensayos de caracterización han sido producidas mediante estas condiciones.

En la Figura IV. 1.5 se muestra la imagen de las microcápsulas sin emplear colorante:

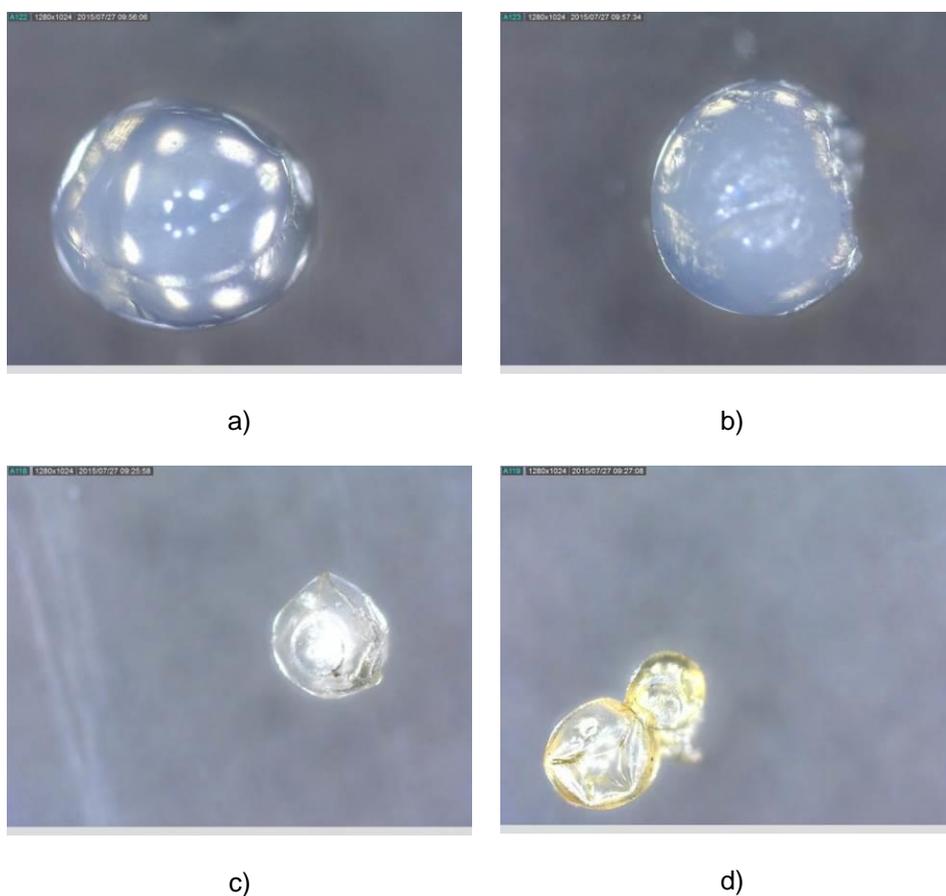


Figura IV. 1.5.- Observación microscópica de las microcápsulas optimizadas de salvia en disolución a) y secas c) y; orégano en disolución b) y secas d).

1.1.1. Microscopia electrónica

Mediante microscopia electrónica se ha observado la morfología superficial de las microcápsulas en formato polvo obtenidas mediante la técnica de microencapsulación por secado por atomización (SA) y microencapsulación por polimerización interfacial (PI).

1.1.2. Secado por atomización

A continuación se muestran las microfotografías obtenidas mediante secado por atomización para los aceites de salvia (Figura IV. 1.6) y orégano (Figura IV. 1.7):

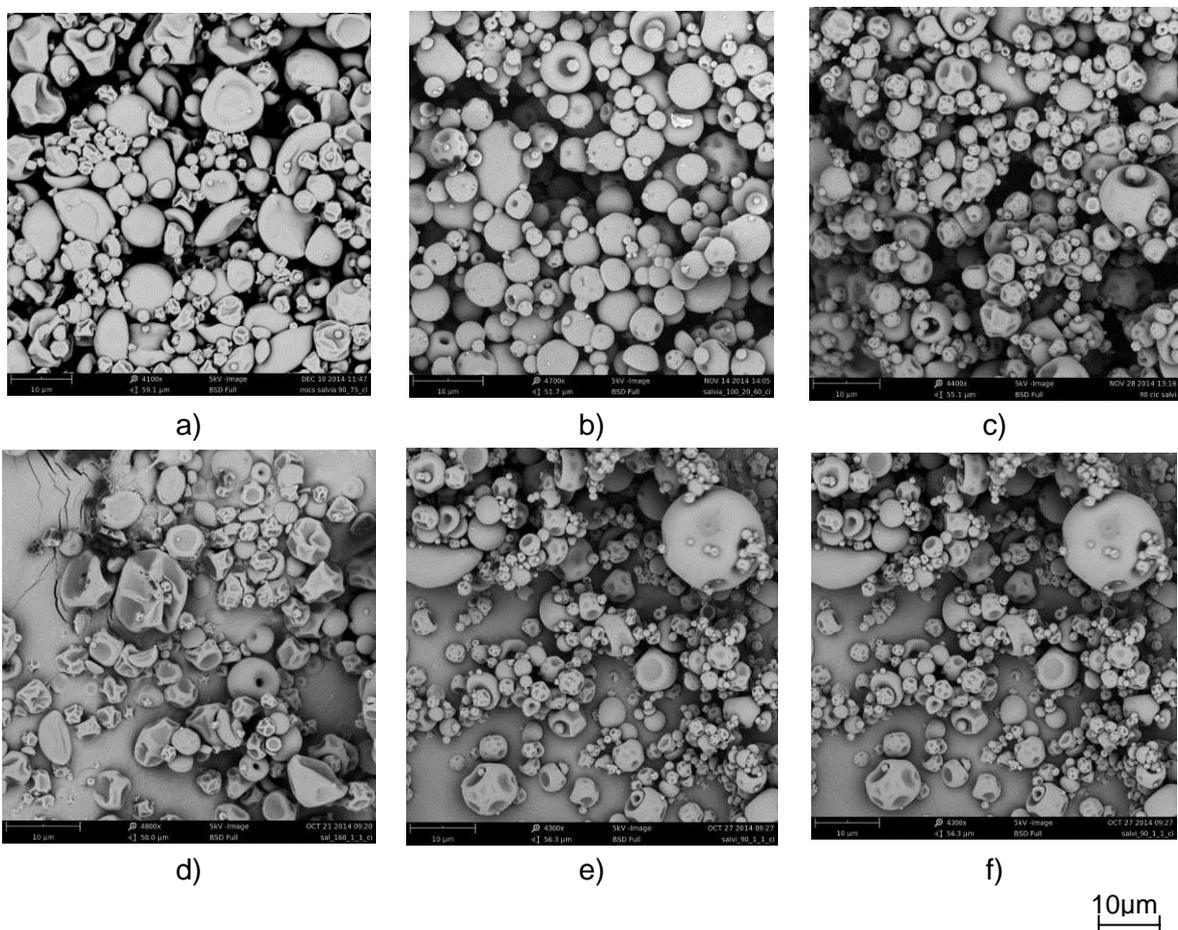


Figura IV. 1.6.- Microfotografías de las microcápsulas con aceite de salvia obtenidas mediante secado por atomización. a) 1.SA/160/1:2/salvia x 4.700 aumentos; b) 2. SA/110/1:2/salvia x 4.700 aumentos; c) 3. SA/90/1:2/salvia x 4.400 aumentos; d) 4. SA/160/1:1/salvia x 4.800 aumentos; e) 5. SA/110/1:1/salvia x 4.300 aumentos y f) 6. SA/90/1:1/salvia x 4.300 aumentos.

En las imágenes anteriores se observa que a relaciones másicas de 1:1 (Figura IV. 1.6 d), e) y f)) las microcápsulas tienen tamaños muy diferentes y, aparecen con cráteres y una morfología irregular. Por lo que se refiere a la temperatura de proceso se observa que a 160°C (Figura IV. 1.6 a) y d)) las microcápsulas están rotas y sin compuesto activo en su interior. A temperaturas de 110°C y una relación de 1:2 (Figura IV. 1.6 b)) las microcápsulas aparecen con una distribución de tamaño similar, sin cráteres y con una morfología similar en todas ellas.

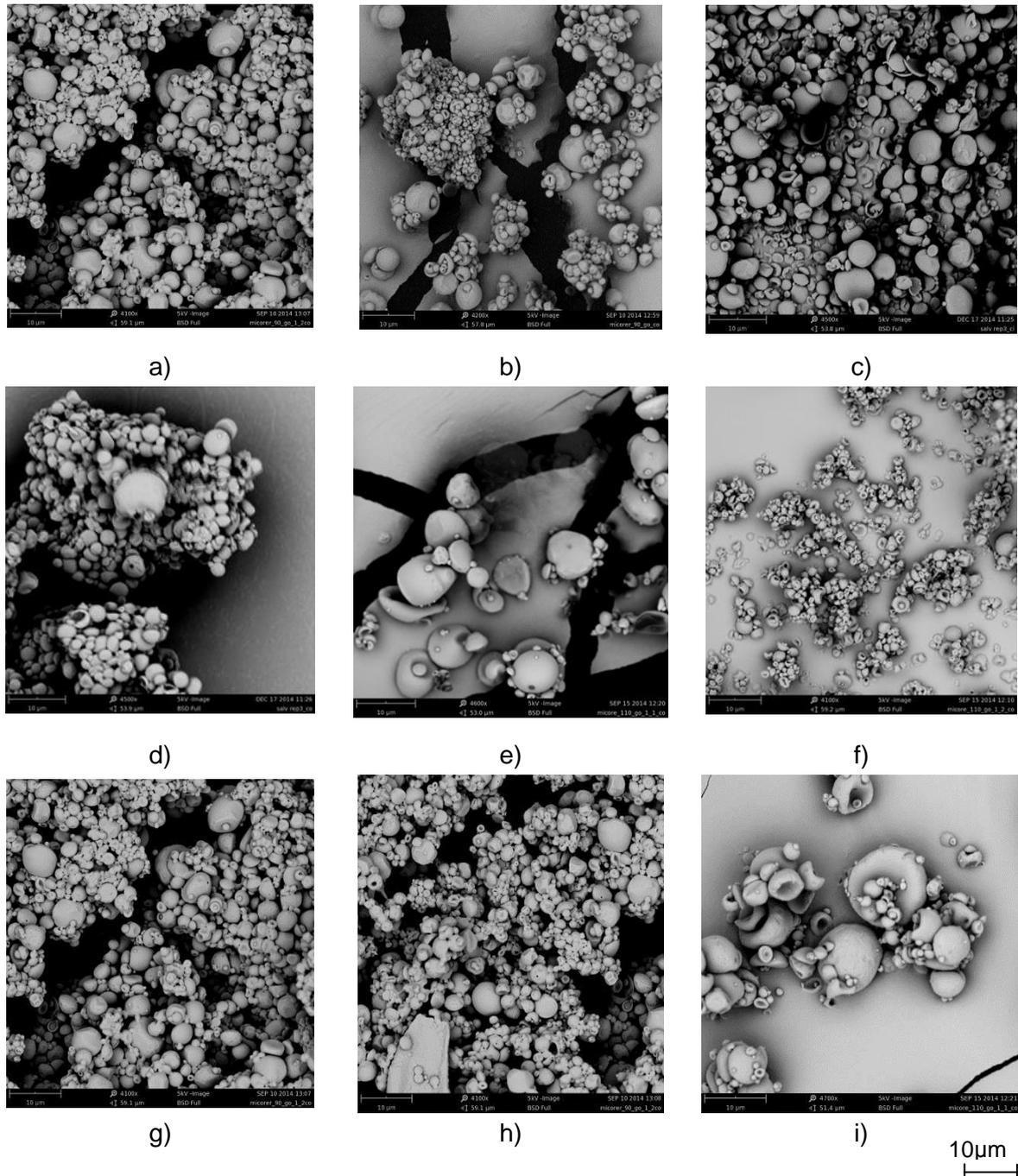


Figura IV. 1.7.- Microfotografías de las microcápsulas con aceite de orégano obtenidas mediante secado por atomización. a) 7. SA/90/70/1:2/oreg x 4.100 aumentos; b) 8.SA/90/60/1:2/oreg x 4.200 aumentos; c) 9.SA/90/55/1:2/oreg x 4.500 aumentos; d) 10.SA/160/70/1:2/oreg x 4.500 aumentos; e) 11.SA/160/60/1:2/oreg x 4.600 aumentos; f)

- 12.SA/160/55/1:2/oreg x 4.100 aumentos; g) 13.SA/110/70/1:2/oreg x 4.100 aumentos; h)
14.SA/110/60/1:2/oreg x 4.100 aumentos; i) 15.SA/110/55/1:2/oreg x 4.700 aumentos.

En cuanto a las imágenes de microscopía electrónica para las microcápsulas de aceite de orégano se observa que al igual que en el caso anterior la relación másica 1:1 no permite la formación de microcápsulas esféricas (d), e) y f)), en cambio cuando se emplea relaciones másicas de 1:2 la morfología de las microcápsulas es más esférica, y las microcápsulas están completas. En este caso la temperatura es un factor determinante para conseguir las mejores morfologías, pues a 160°C las microcápsulas tienen una morfología completamente esférica, sin cráteres y un tamaño similar en todas ellas (a). Por su parte cuando se disminuye el flujo de aspiración, las microcápsulas presentan una distribución de tamaño desigual y una morfología irregular.

A partir de la morfología de las microcápsulas obtenidas mediante secado por atomización se han seleccionado las condiciones óptimas para la producción de cada una de las microcápsulas (Tabla IV. 1.1 y Tabla IV. 1.3), sobre las que se han realizado el resto de ensayos de caracterización.

Tabla IV. 1.2.- Parámetros del proceso de encapsulación del aceite de salvia por secado por atomización optimizados.

Variable	Valor
Temperatura entrada	110°C
Flujo de aire	60,24 L/h
Potencia Bomba	20%
Potencia Aspiración	75%
Material encapsulante	Goma Arábica
Relación másica (Goma/Aceite)	1:2
Ref. 2.SA_110/20/75/1:2_S	

Tabla IV. 1.3.- Parámetros del proceso de encapsulación del aceite de orégano por secado por atomización optimizados.

Variable	Valor
Temperatura entrada	160°C
Flujo de aire	60,24 L/h
Potencia Bomba	20%
Potencia Aspiración	75%
Material encapsulante	Goma Arábica
Relación másica (Goma/Aceite)	1:2
Ref. 1.SA_160/20/75/1:2_S	

1.1.2. Polimerización interfacial

A continuación se muestran las microfotografías obtenidas para cada membrana (Poliamida → Figura IV. 1.8; poliuretano → Figura IV. 1.9 y poliurea → Figura IV. 1.10 y Figura IV. 1.11):

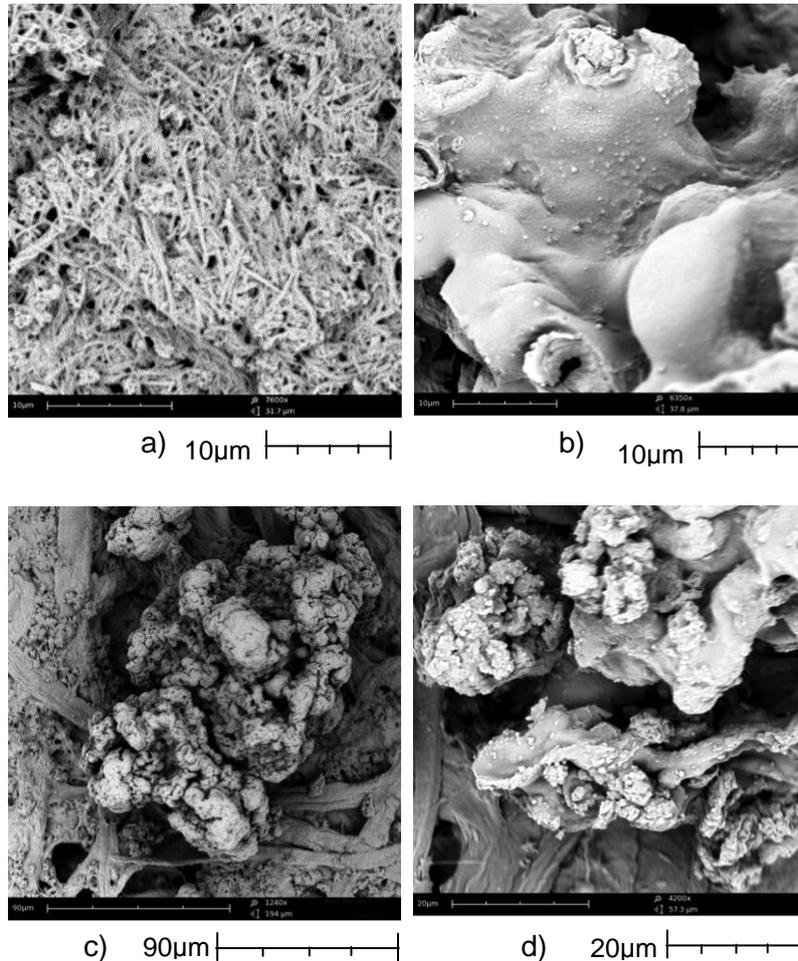


Figura IV. 1.8.- Microfotografías de las microcápsulas con aceite de salvia obtenidas con membrana de poliamida mediante polimerización interfacial. a) 1.PI/PA/20/0/50 salvia x 7.600 aumentos; b) 2.PI/PA/0/20/50 salvia x 6.350 aumentos; c) 3.PI/PA/0/5/50 salvia x 1.240 aumentos y d) 4.PI/PA/0/5/100 salvia x 4.200 aumentos.

Como se observa en la Figura IV. 1.8 para las diferentes condiciones de proceso no se forman microcápsulas.

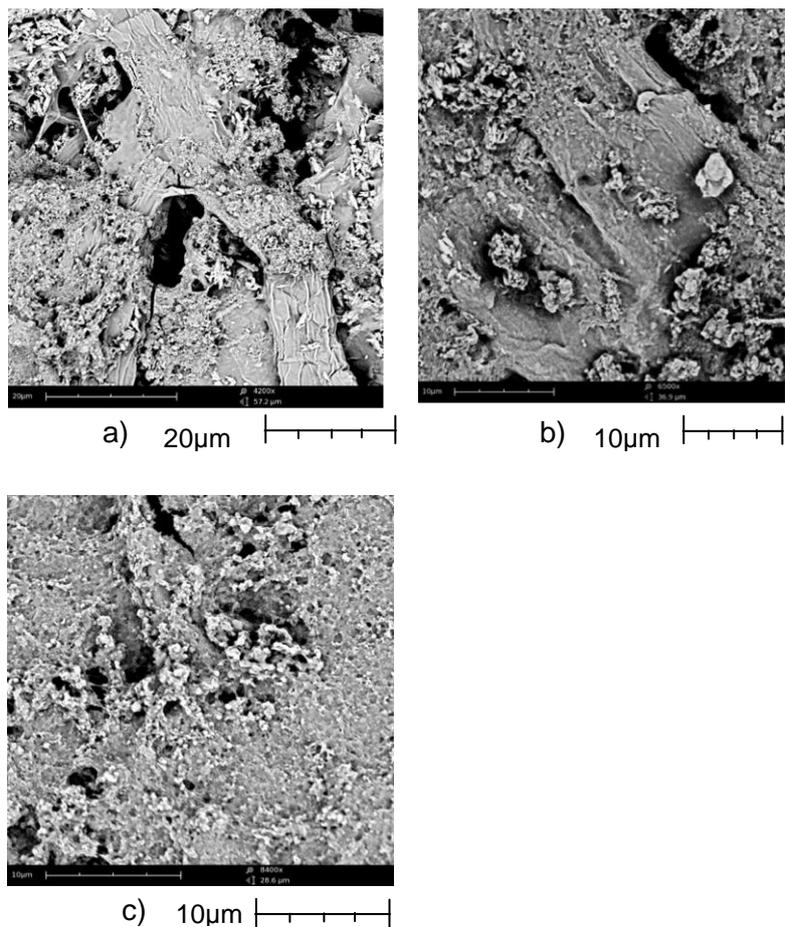


Figura IV. 1.9.- Microfotografías de las microcápsulas con aceite de salvia obtenidas con membrana de poliuretano mediante polimerización interfacial. a) 1.PI/PU/20/40 salvia x 4.200 aumentos; b) 2.PI/PU/20/40 salvia x 6.500 aumentos y; c) 3.PI/PU/20/40 salvia x 8.400 aumentos.

En la Figura IV. 1.9 se puede observar como el aceite reacciona con el polímero formándose un material que en ningún caso encapsula el aceite, por ello, no se observa la formación de microcápsulas más o menos esféricas.

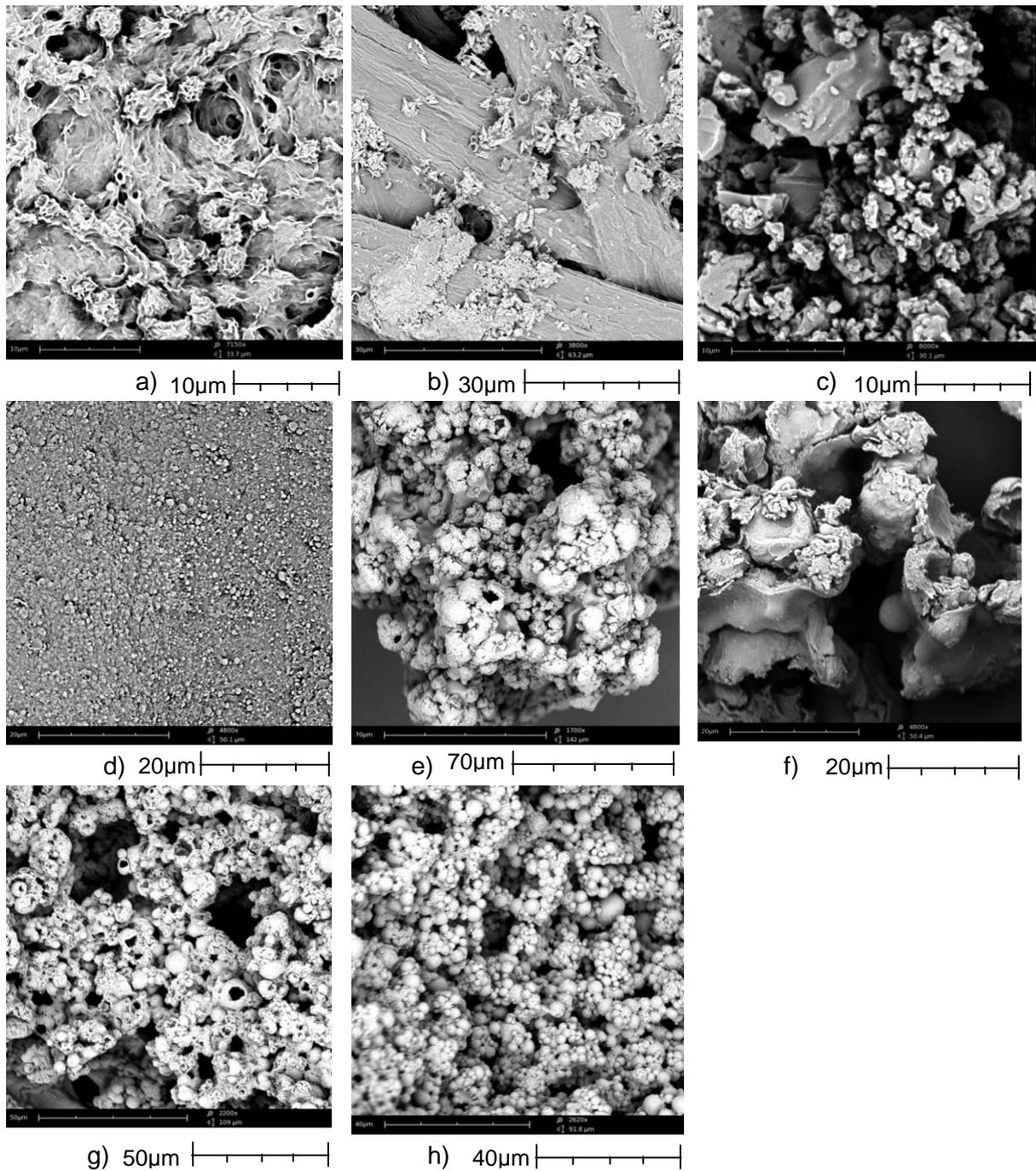


Figura IV. 1.10.- Microfotografías de las microcápsulas con aceite de salvia obtenidas con membrana de poliurea mediante polimerización interfacial. a) 1.PI/PYA/0/10/30/0/100 salvia/25 x 7.150 aumentos; b) 2.PI/PYA/10/00/30/0/100 salvia/25 x 3.800 aumentos; c) 3.PI/PYA/10/0/0/0/100 salvia/25 x 3.000 aumentos; d) 4.PI/PYA/10/0/0/30/100 salvia/25 x 4.800 aumentos; e) 5.PI/PYA/5/0/0/30/100 salvia/25 x 1.700 aumentos; f) 6.PI/PYA/5/0/9/30/100 salvia/25 x 4.800 aumentos; g) 7.PI/PYA/0/5/9/30/100 salvia/100 x 2.200 aumentos y h) 8.PI/PYA/5/0/9/30/40 salvia/70 x 2.620 aumentos.

Como se observa en la Figura IV. 1.10 a), b), c) d) y e) no se distingue formación de microcápsulas, sino aglomeraciones del polímero formado y monómero en exceso que no ha reaccionado. Por su parte en la g) existen ya formaciones esféricas pero la mayoría de ellas no presentan una morfología esférica completa, debido a que la cantidad de aceite es muy superior y el polímero no llega a atraparlo en el interior de las cápsulas. En cambio en h) se observa la formación de microcápsulas esféricas, totalmente cerradas y con una distribución de tamaños similar.

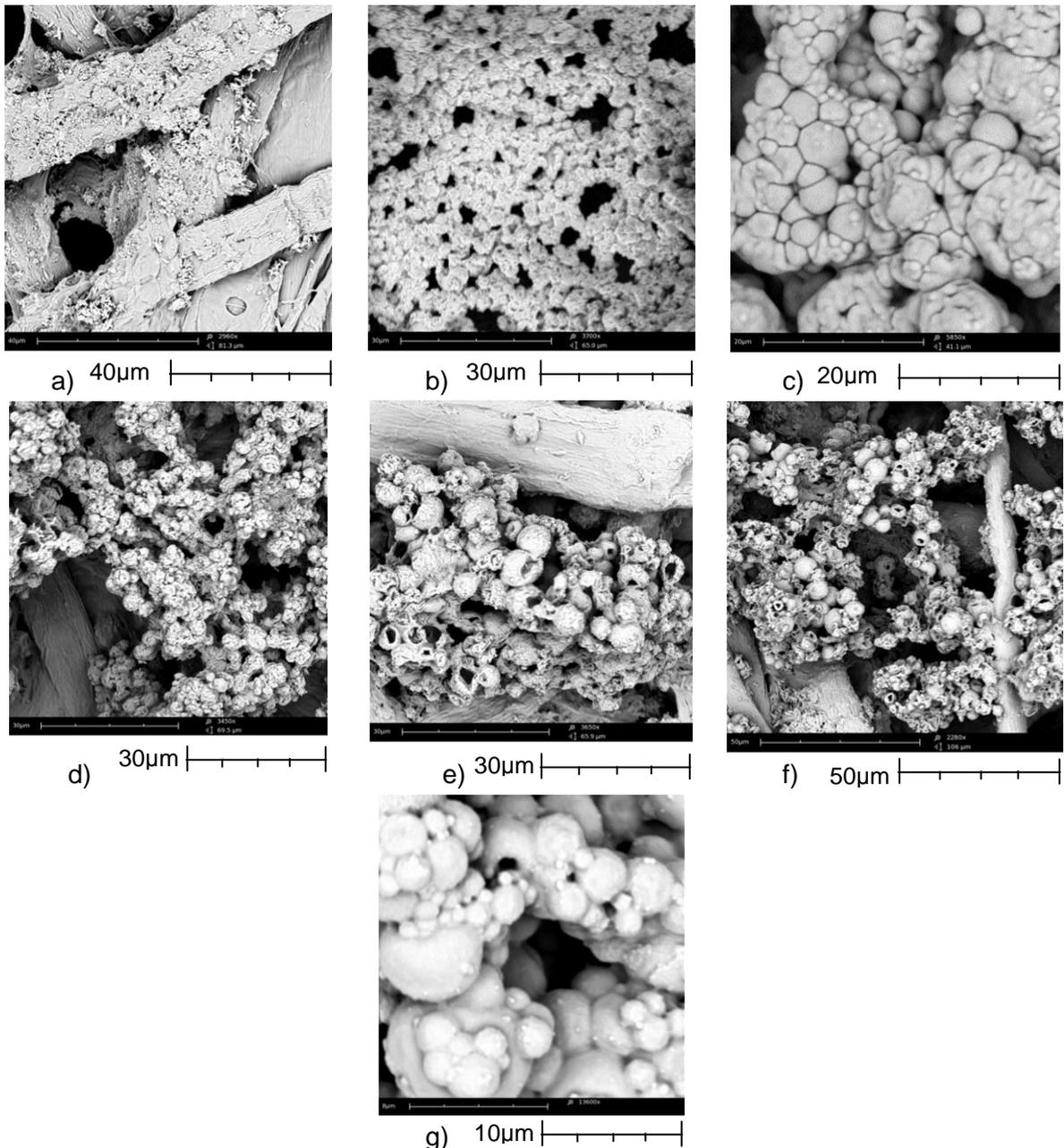


Figura IV. 1.11.- Microfotografías de las microcápsulas con aceite de orégano obtenidas con membrana de poliurea mediante polimerización interfacial. a) PI/PYA/5/0/9/30/40 orégano/70 x 2.960 aumentos; b) PI/PYA/5/0/9/30/40 orégano x 1.700 aumentos; c) PI/PYA/10/0/9/30/40 orégano/70 x 5.850 aumentos; d) PI/PYA/10/0/9/30/80 orégano/70 x 5.450 aumentos; e) PI/PYA/5/0/9/30/80 orégano/70 x 3.650 aumentos; f) PI/PYA/5/0/9/30/80 orégano/50 x 2.280 aumentos; g) PI/PYA/5/0/9/30/80 orégano/30 x 13.600 aumentos.

En las imágenes representadas en la Figura IV. 1.11 se observa que a menores concentraciones de polímero (a), b) e), f) y g)) las microcápsulas que se forman no están del todo cerradas y su morfología es muy irregular, en cambio a mayores concentraciones de polímero (c) y d)) las microcápsulas que se obtienen son más esféricas, en este caso la concentración de aceite empleado también influye en la morfología, a menor concentración de aceite mejor morfología de las microcápsulas.

En cuanto a las microcápsulas obtenidas mediante polimerización interfacial se puede concluir:

- Se descarta la posibilidad de encapsular el aceite de salvia y orégano empleando poliamidas y poliuretanos como materiales encapsulantes.
- La poliurea consigue encapsular el aceite esencial de salvia y de orégano de forma óptima.

A partir de la morfología de las microcápsulas se han seleccionado las condiciones óptimas (Tabla IV. 1.4 y Tabla IV. 1.5) para la producción de cada una de las microcápsulas, sobre las que se han realizado el resto de ensayos de caracterización.

Tabla IV. 1.4.- Parámetros del proceso de encapsulación de los aceites por polimerización interfacial.

Variable	Emulsión	Polimerización
Velocidad homogeneización (rpm)	10.000 Salvia/ 6.000 orégano	600
Tiempo (min)	30	150
Temperatura (°C)	25	70

Tabla IV. 1.5.- Monómeros y auxiliares óptimos a emplear.

Producto	Reactivos	Cantidad (g)
Monómero 1	Hexametildiamina	5
Monómero 2	2,4 toluendisocianato	9
Dispersante	Ekalin F	30
Protector de la emulsión	PVA	10
Tensioactivo	Tween 80	15
Aceite	Salvia/orégano	40

1.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE LAS MICROCÁPSULAS.

1.2.1. Distribución del tamaño de partícula.

La distribución del tamaño de partícula se ha realizado tanto a las microcápsulas optimizadas obtenidas por el proceso de secado por atomización, como a las obtenidas por polimerización interfacial con cada uno de los dos aceites.

A continuación se muestra gráficamente los resultados obtenidos para las microcápsulas de salvia (Figura IV. 1.12) y para las microcápsulas de orégano (Figura IV. 1.13).

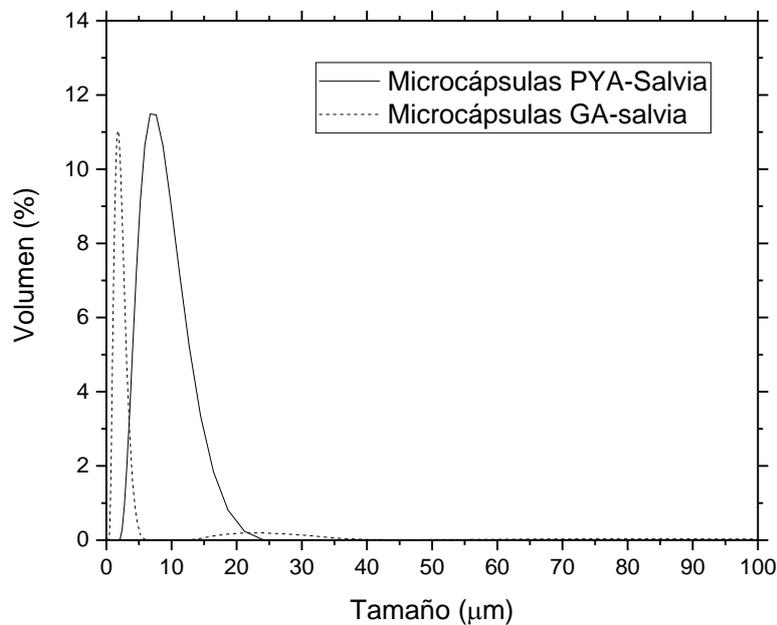


Figura IV. 1.12.- Distribución de tamaño de las microcápsulas de salvia.

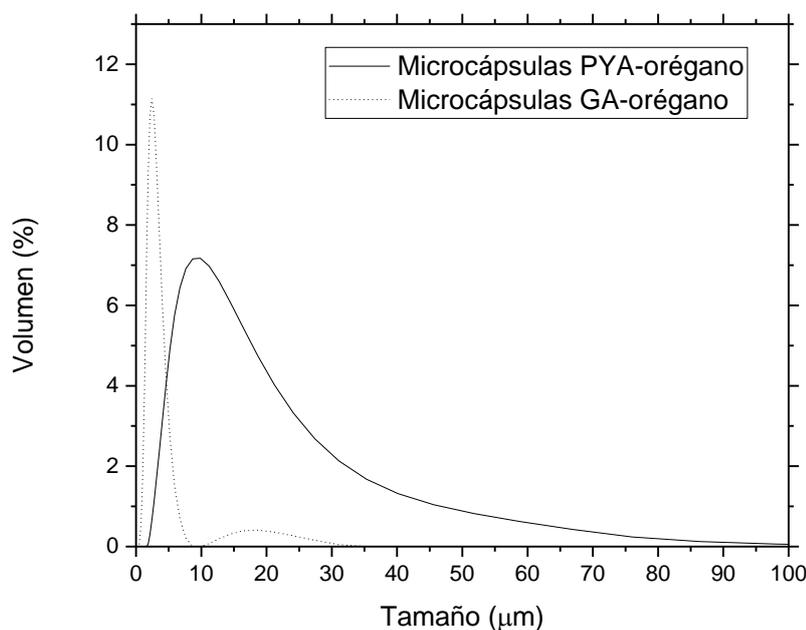


Figura IV. 1.13.- Distribución de tamaño de las microcápsulas de orégano

A partir de las medidas de distribución de tamaño es posible concluir que, las microcápsulas obtenidas mediante secado por atomización presentan un tamaño menor que las obtenidas mediante polimerización interfacial.

Además en el caso de las microcápsulas obtenidas por secado por atomización al ser la curva de la campana de Gaus más estrecha, quiere decir que el tamaño de las microcápsulas es más homogéneo. En las microcápsulas de polimerización interfacial para el aceite de orégano el tamaño está ente 4,7 y 103 μm y para el secado por atomización está la gran mayoría por debajo de 10 μm . En el caso de las microcápsulas de aceite de salvia la diferencia de tamaño está en 4,24 y 24,5 μm para la polimerización interfacial y 1,5-9,5 para el secado por atomización.

1.2.2. Distribución de tamaños y cantidad de partículas. Contador de partículas

En la Figura IV. 1.14 se muestran las imágenes obtenidas en el equipo y, en la Figura IV. 1.15 se compara en un mismo gráfico la relación existente en el número de partículas y su radio, para las microcápsulas de alginato de aceite de salvia y orégano.

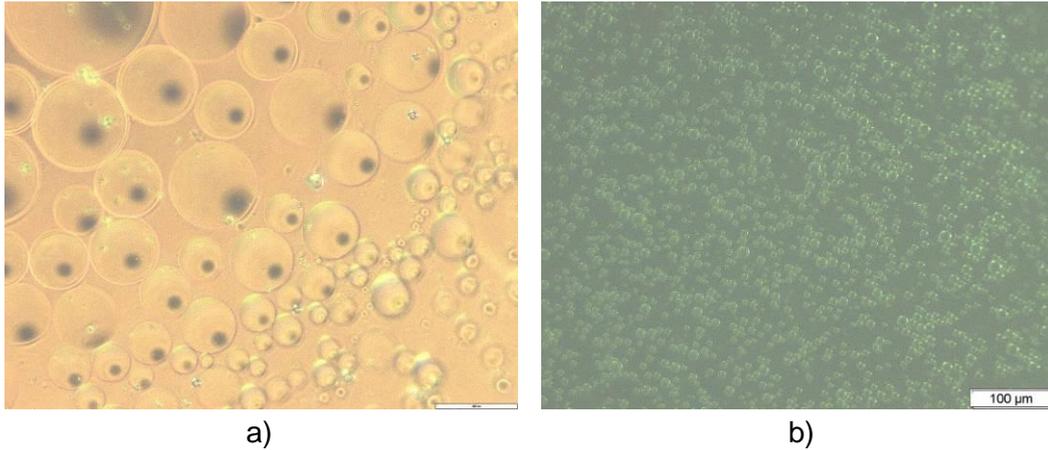


Figura IV. 1.14.- a) Microcápsulas de *orégano* obtenidas por co-extrusión.
b) Microcápsulas de *salvia* obtenidas por co-extrusión.

Las imágenes permiten observar, con mayor claridad en las microcápsulas de *orégano*, la morfología de las microcápsulas obtenidas y la presencia de aceite en su interior.

Recordar que para elaborar estas microcápsulas y observar si el aceite se ha encapsulado, se utiliza un colorante Verde Cornasol C, que durante el proceso de obtención se mezcla junto con el aceite esencial a encapsular.

Los resultados obtenidos en cuanto a distribución de tamaño de partículas se muestran a continuación para cada aceite (Figura IV. 1.15 y Figura IV. 1.16):

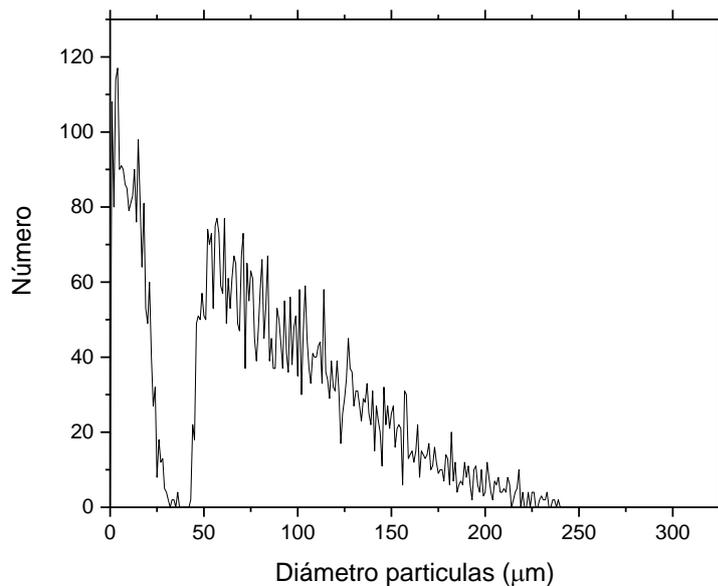


Figura IV. 1.15.- Distribución tamaño partículas, microcápsulas en disolución de *orégano*

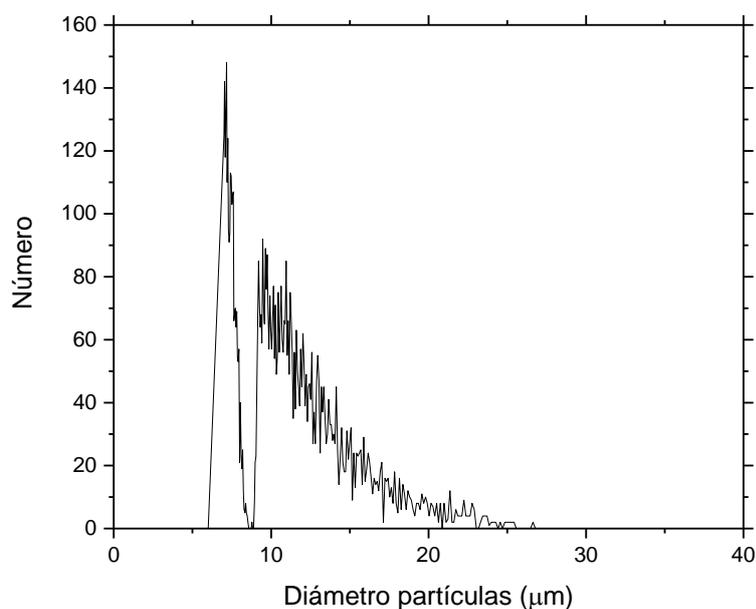


Figura IV. 1.16.- Distribución tamaño partículas, microcápsulas en disolución salvia

En las microcápsulas de orégano se observa un menor número de partículas que poseen tamaños de alrededor de 7 y 9 μm . Esto puede estar debido a que para el análisis se recogió el sobrenadante de la muestra, y debido a la dispersión de tamaños se recogiera menor cantidad de muestra de dichos tamaños.

La distribución de tamaño de partícula para los dos tipos de microcápsulas analizadas, no coincide con los valores de las boquillas utilizadas para la obtención de las mismas, las cuales son: 0,4 mm (Shell) y 0,2 mm (Core); las microcápsulas obtenidas poseen menores tamaños. Este hecho puede ser debido a parámetros del equipo como la vibración, la frecuencia, un bajo flujo, tensión en el electrodo, distancia entre la boquilla y el baño de reticulación, el efecto de la gravedad, la tensión superficial en el baño de reticulación, el tiempo de reticulación, la viscosidad del alginato, o por el uso de una disolución isotónica de NaCl en el análisis. Al utilizar esta disolución, es posible, que sus iones reemplacen a los iones de sodio/calcio presentes en el polímero de alginato. [IV. 1, IV. 3, IV. 4]

Para que se produzca la reacción de reticulación/gelificación, las microcápsulas de alginato necesitan entrar en contacto con iones divalentes como el Ca^{+2} . En el momento en el que el alginato de sodio se añade a una disolución de cloruro de calcio, se forma un gel, intercambiándose los iones de sodio (Na^+) por los de Calcio (Ca^{+2}).

En función de la concentración de iones de calcio, los geles son termorreversibles (bajas concentraciones) o no (altas concentraciones).

Para el caso que nos ocupa, el gel (shell de la microcápsula) es reversible y los iones de calcio son sustituidos por los iones presentes en la disolución isotónica, viéndose afectada la estructura del gel, afectando con ello al tamaño y morfología de las microcápsulas obtenidas. [IV. 5]

Esta técnica no es adecuada para medir el tamaño de las microcápsulas de alginato.

1.2.3. Microscopía electrónica

Dado que la técnica anterior no es adecuada para medir el tamaño de las microcápsulas obtenidas mediante co-extrusión/gelificación al emplear en la medida un medio rico en sales, se ha decidido emplear el microscopio electrónico con las microcápsulas en estado seco, con el fin de corroborar lo anteriormente expuesto por la diferencia de tamaño observado entre el teórico, según las boquillas empleadas y, el real.

En la Figura IV. 1.17 y Figura IV. 1.18 se observan la imágenes obtenidas al microscopio de las microcápsulas secas y, la medida aproximada del diámetro (390 y 314 μm). Si las microcápsulas fueran completamente esféricas (línea superpuesta en color rojo) sus tamaños sí coincidirían con el de las boquillas empleadas en el equipo, encontrándose siempre pequeñas diferencias en el diámetro con respecto al teórico producidas por parámetros del equipo como la vibración, la frecuencia, un bajo flujo, tensión en el electrodo, distancia entre la boquilla y el baño de reticulación, el efecto de la gravedad, la tensión superficial en el baño de reticulación, el tiempo de reticulación, la viscosidad del alginato.

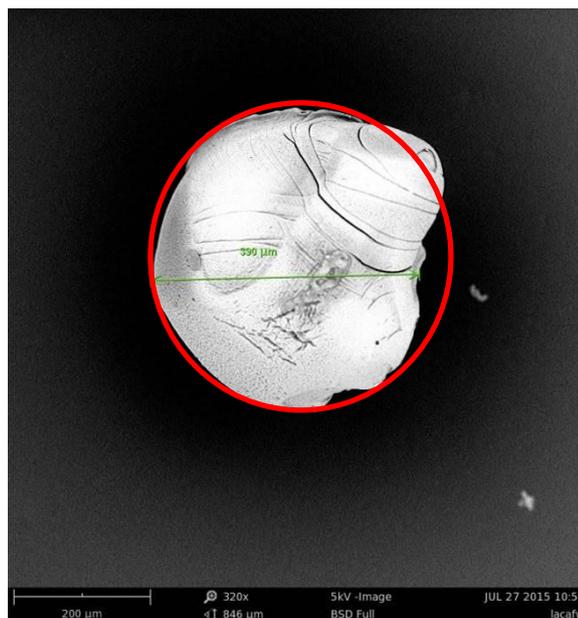


Figura IV. 1.17.- Observación microscópica de una microcápsula seca de alginato.

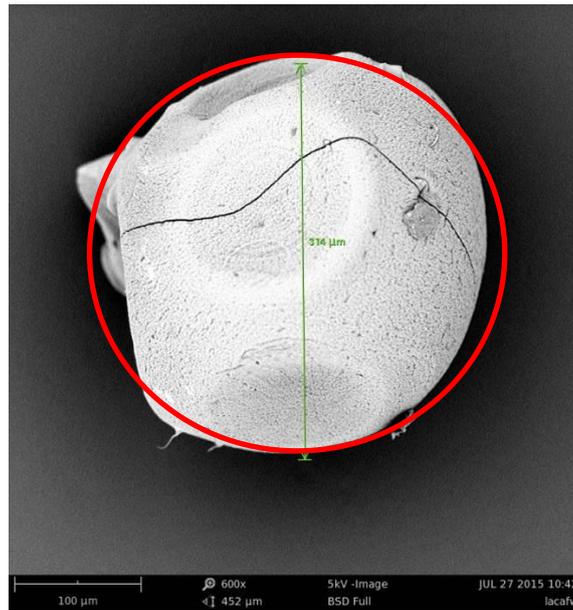


Figura IV. 1.18.- Observación microscópica de una microcápsula seca de alginato.

1.3. DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS

1.3.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido, DSC, se ha empleado para determinar cambios exotérmicos y endotérmicos en los materiales utilizados y obtenidos, con el fin de determinar la viabilidad del proceso de obtención de las microcápsulas, así como los posteriores procesos de aplicación de las mismas.

En las Figuras IV.1.19- IV.1.24 se muestran los termogramas DSC obtenidos al analizar los aceites, los materiales de las membranas (alginato, poliurea y goma arábica) y las microcápsulas obtenidas en cada caso.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para la encapsulación de aceite esencial de orégano con goma arábica mediante secado por atomización (Figura IV. 1.19):

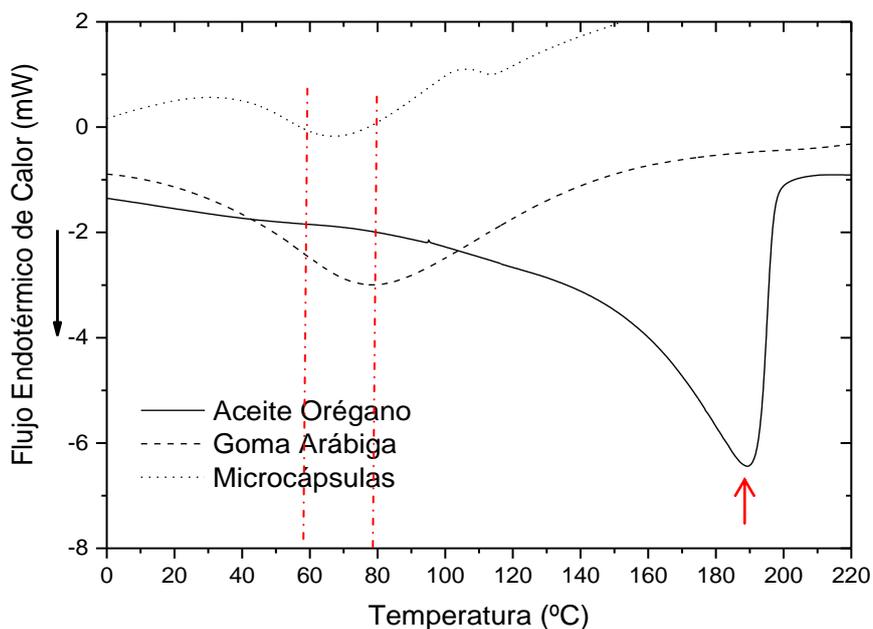


Figura IV. 1.19.- Termograma DSC encapsulación de aceite esencial de orégano mediante secado por atomización.

En el termograma se observa que la degradación del aceite esencial de orégano se produce a alrededor de 190°C. Lo cual indica para el caso de la técnica de encapsulación mediante secado por atomización, que la temperatura de entrada utilizada (160°C) no afecta a la estabilidad del aceite encapsulado y, por tanto puede emplearse con la seguridad de que el aceite no se ha visto afectado.

En cuanto a la goma arábica utilizada como membrana y las microcápsulas obtenidas (goma arábica/aceite orégano), tienen su temperatura de fusión alrededor de 250°C y tampoco se ven afectadas por la temperatura utilizada en el proceso de encapsulación. En la Figura IV. 1.19 se observa una transición endotérmica entre 60-80°C tanto en la línea que representa a la goma arábica como a las microcápsulas. Esta transición es debida a que la goma arábica tiene porciones amorfas y cristalinas, y a estas temperaturas se produce una desolvatación del material, debida a su zona cristalina. [IV. 5 y IV. 6]

Estos datos térmicos del material indican una alta cristalinidad del polímero, lo cual proporciona una elevada estabilidad térmica a las microcápsulas obtenidas con goma arábica, siendo de interés para los procesos industriales de aplicación de las microcápsulas y su almacenamiento.

Para el caso de las microcápsulas de orégano obtenidas por polimerización interfacial (Figura IV. 1.20):

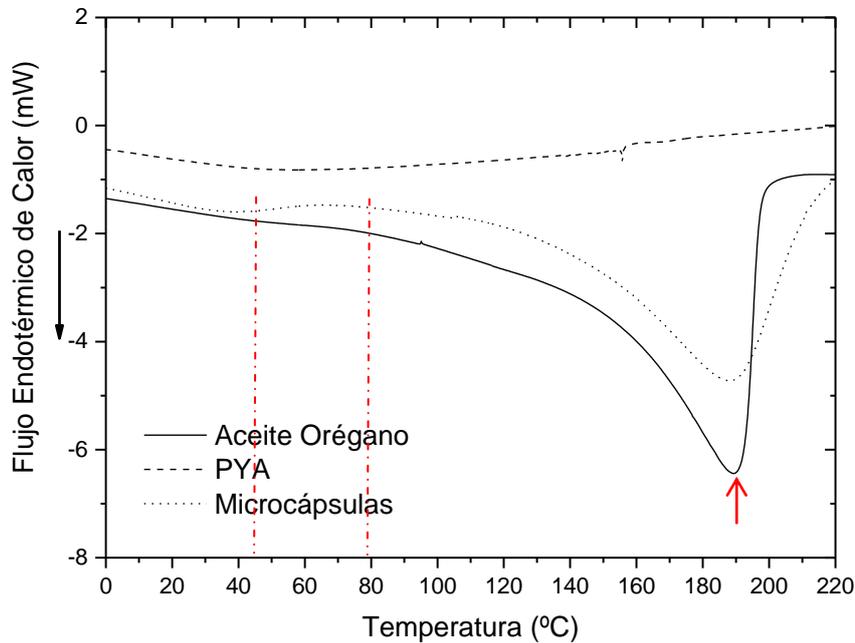


Figura IV. 1.20.- Termograma DSC encapsulación de aceite esencial de orégano mediante Polimerización Interfacial

El termograma muestra de nuevo el comportamiento térmico del aceite esencial de orégano, para el caso de la encapsulación mediante polimerización interfacial en el que se utilizan temperaturas de polimerización de 30°C, el aceite tampoco ve afectada su estabilidad. Destacar que las microcápsulas en este proceso se obtienen en formato líquido y, se utiliza un proceso de secado a 60°C para obtenerlas en formato polvo, proceso que tampoco afectará a la estabilidad del aceite encapsulado.

En este termograma, la poliurea utilizada como membrana y las microcápsulas, presentan un comportamiento diferente; las microcápsulas presentan una transición endotérmica a 190°C mientras que la poliurea no. La poliurea es un polímero cristalino que presenta una temperatura de transición vítrea alrededor de 45°C, una temperatura de cristalización a 80°C y una temperatura de fusión alrededor de 235°C. [IV. 7 y IV. 8]

La Figura IV. 1.21 muestra el termograma para las microcápsulas de alginato/orégano obtenidas mediante co-extrusión.

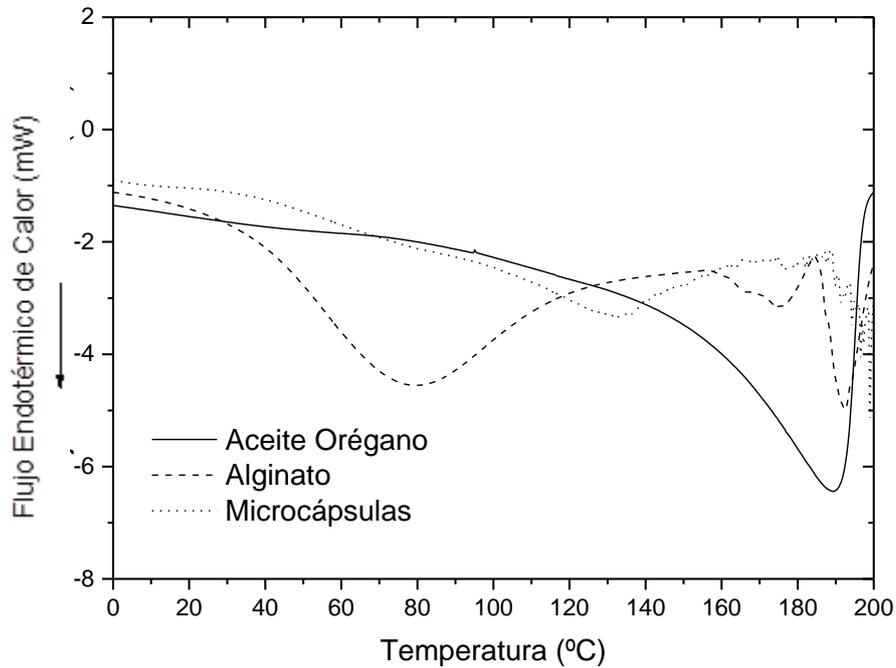


Figura IV. 1.21.- Termograma DSC encapsulación de aceite esencial de orégano mediante Co-extrusión/Gelificación externa.

En el termograma se observa que la degradación del aceite esencial de orégano se produce a alrededor de 190°C. En cuanto al material de la membrana, alginato, y las microcápsulas el termograma indica que alrededor de 80°C se produce un pico endotérmico que evidencia una deshidratación del polímero. Esto confirma que el proceso de secado, realizado a 60°C, no da lugar a degradación de ninguno de los materiales. La temperatura de descomposición está en torno a 250°C. [IV. 9 y IV. 12]

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) del aceite esencial de salvia encapsulado mediante secado por atomización se muestra en Figura IV. 1.22:

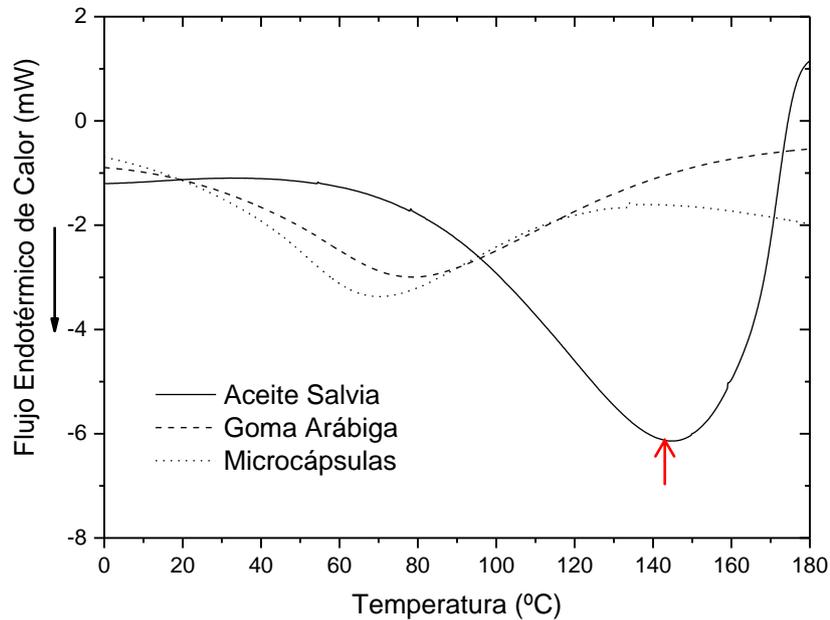


Figura IV. 1.22.- Termograma DSC encapsulación de aceite esencial de salvia mediante secado por atomización.

A diferencia del aceite esencial de orégano, el aceite esencial de salvia se descompone a 145-150°C, dado que se han utilizado temperaturas de 110°C en el secado por atomización, el aceite no ha sufrido ninguna degradación.

La goma arábica utilizada como membrana y las microcápsulas obtenidas (goma arábica/aceite salvia), tienen su temperatura de fusión alrededor de 250°C y tampoco se ven afectadas por la temperatura utilizada en el proceso de encapsulación. Los picos endotérmicos mostrados son característicos de la goma arábica, tal y como se ha mostrado anteriormente.

Por otra parte, los resultados obtenidos para la polimerización interfacial son los siguientes (Figura IV. 1.23):

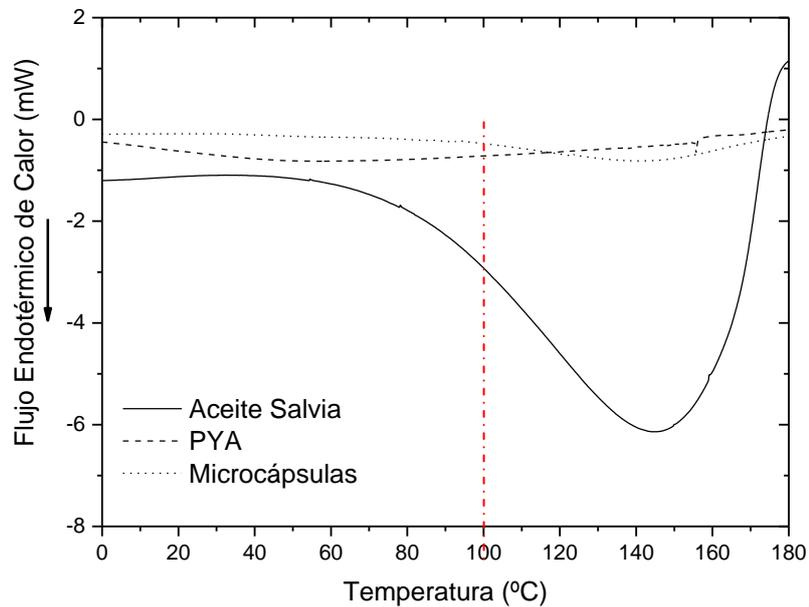


Figura IV. 1.23.- Termograma DSC encapsulación de aceite esencial de salvia mediante Polimerización interfacial.

El proceso de polimerización interfacial del aceite de salvia se realiza a 70°C, a esta temperatura el aceite no ve afectada su estabilidad, de igual modo el proceso posterior de secado a 60°C tampoco le afectará.

Por lo que respecta a las microcápsulas de poliurea, el comportamiento es similar al caso del aceite de orégano, se obtiene un pico endotérmico en torno a 100°C.

En cuanto a los resultados obtenidos en el proceso de co-extrusión/gelificación externa del aceite de salvia se muestran en la Figura IV. 1.24:

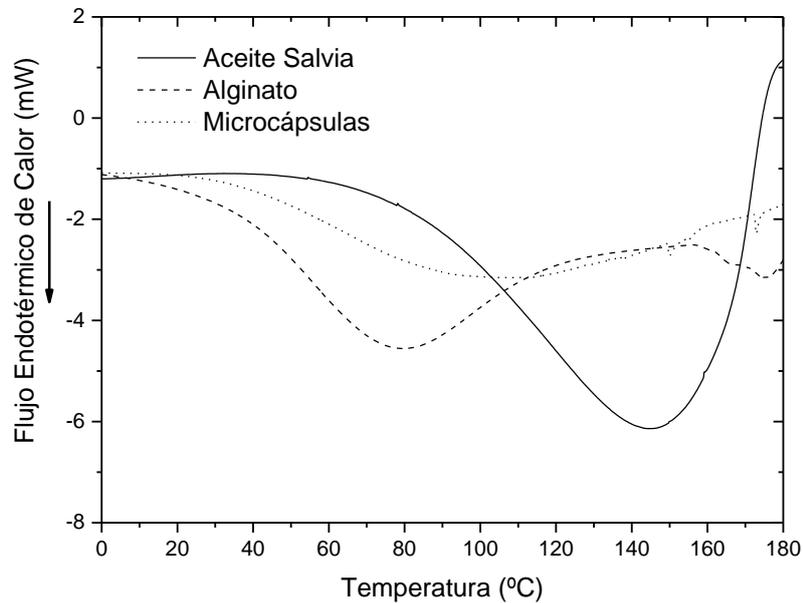


Figura IV. 1.24.- Termograma DSC encapsulación de aceite esencial de salvia mediante Co-extrusión/Gelificación externa.

En el proceso de obtención de las microcápsulas por co-extrusión no se emplean temperaturas, tan sólo en el proceso de secado se aplica a las microcápsulas temperatura.

El alginato utilizado como membrana presenta una transición endotérmica a 80°C, hecho que corrobora que el proceso de secado utilizado a 60°C no afecta al aceite encapsulado ni a la membrana; por otro lado las microcápsulas presentan esta transición a 110°C.

1.3.2. Termogravimetría (TGA).

La termogravimetría ofrece información cuantitativa sobre la composición y la estabilidad térmica de los materiales a partir de los que se obtienen las microcápsulas y, de las propias microcápsulas.

En la Figura IV. 1.25 se muestra el termograma TGA de las microcápsulas de orégano obtenidas mediante secado por atomización:

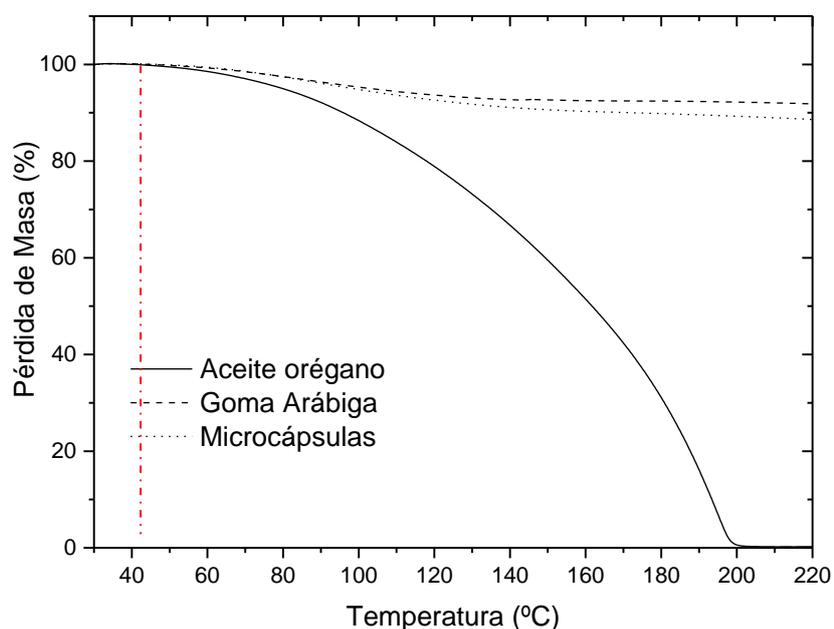


Figura IV. 1.25.- Termograma TGA encapsulación de aceite esencial de orégano mediante secado por atomización.

A partir del termograma es posible concluir que aceite de orégano es térmicamente estable hasta unos 50°C, a partir de esta temperatura el aceite sufre una descomposición térmica, registrada como una pérdida de peso por efecto de la volatilidad de los componentes del aceite al incrementarse la temperatura. Obteniéndose la descomposición total a 193°C.

Por su parte, el material de la membrana, goma arábica, sufre una pérdida de humedad en torno a 65°C, pero la degradación del material no se produce hasta las 311 °C.

Cuando el aceite está microencapsulado la membrana, en este caso de goma arábica, lo protege disminuyendo de forma considerable la pérdida de peso con la temperatura aproximadamente un 10% en el rango de temperaturas mostrado (20-220°C). Produciéndose la degradación total a 305°C.

Estos resultados vienen a demostrar que la temperatura empleada para la microencapsulación no afecta a las microcápsulas y, que la membrana protege al aceite microencapsulado para futuras aplicaciones industriales en las que se requiere temperatura.

Los resultados obtenidos para las microcápsulas obtenidas por polimerización interfacial para el aceite de orégano son los siguientes (Figura IV. 1.26):

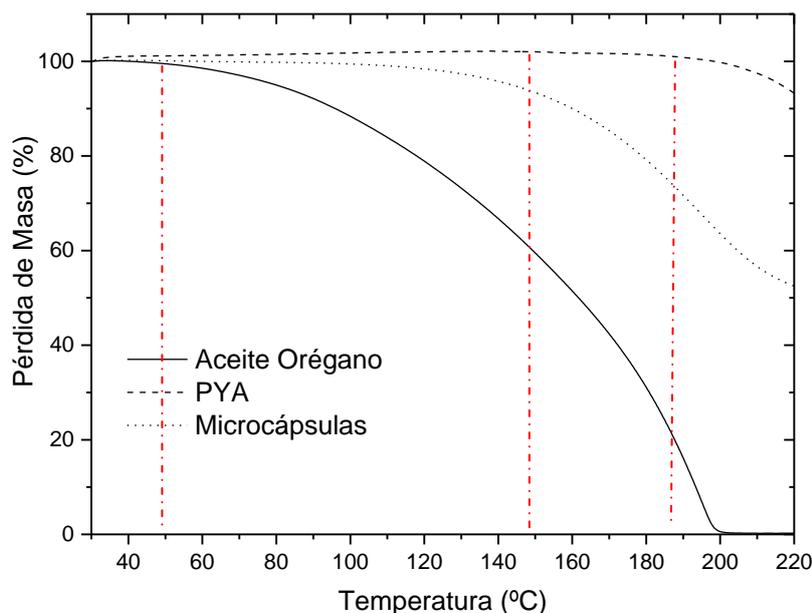


Figura IV. 1.26.- Termograma TGA encapsulación de aceite esencial de orégano mediante polimerización interfacial.

Del termograma puede concluirse que el aceite de orégano es térmicamente estable hasta unos 50°C, a partir de 193°C el aceite se degrada completamente.

En cuanto al comportamiento térmico de la membrana (poliurea) y de las microcápsulas no es el mismo, en el caso de la membrana empieza la descomposición a 213°C, por su parte las microcápsulas empiezan a descomponerse a 157°C.

Estos resultados demuestran de nuevo que la temperatura utilizada en la polimerización, 30°C y la temperatura de secado, no afectan a la estabilidad de las microcápsulas, ni a la membrana, ni a la materia activa encapsulada. Además la microencapsulación protege el aceite aumentando considerablemente su estabilidad térmica.

En cuanto a los resultados del análisis termogravimétrico de las microcápsulas obtenidas mediante co-extrusión se muestra en Figura IV. 1.27:

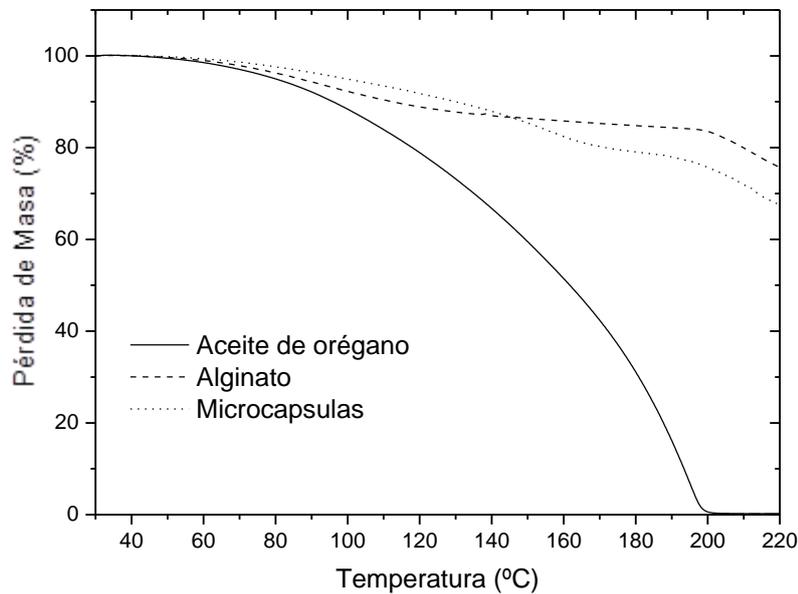


Figura IV. 1.27.- Termograma TGA encapsulación de aceite esencial de orégano mediante co-extrusión/gelificación.

El alginato cálcico empieza su descomposición a una temperatura de 200°C, este comportamiento es exactamente el mismo que en el caso de las microcápsulas en cuyo interior se encuentra el aceite (con una temperatura de descomposición de 67°C). Lo cual demuestra la efectividad en cuanto a protección del proceso de encapsulación y, la eficacia de los procesos posteriores para tratar y aplicar las microcápsulas.

Por lo que respecta a las microcápsulas desarrolladas con el aceite de salvia la Figura IV. 1.28 muestra los resultados del proceso de secado por atomización:

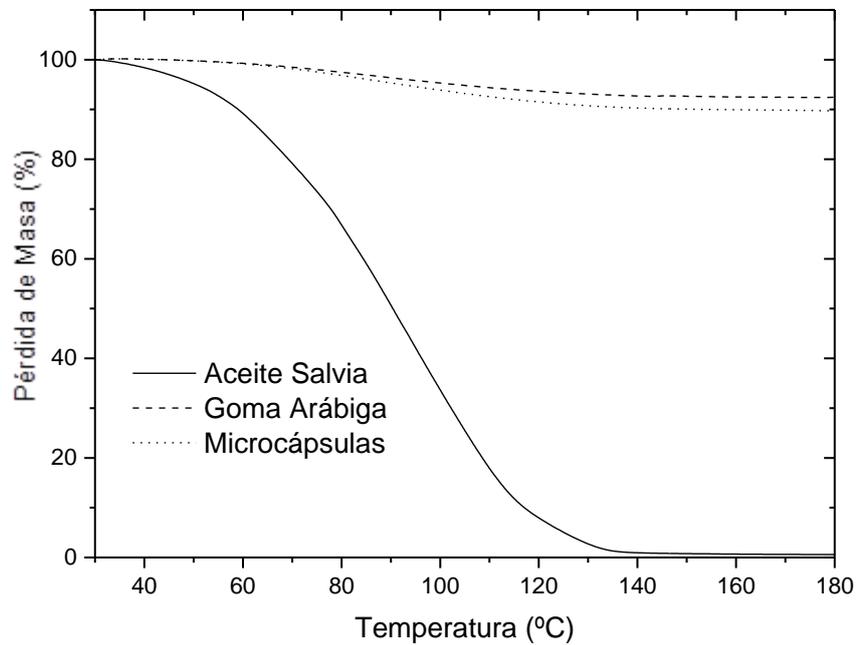


Figura IV. 1.28.- Termograma TGA encapsulación de aceite esencial de salvia mediante secado por atomización.

A partir del termograma es posible concluir que aceite de salvia es térmicamente estable hasta unos 67°C, a partir de esta temperatura el aceite sufre una descomposición térmica, registrada como una pérdida de peso por efecto de la volatilidad de los componentes del aceite al incrementarse la temperatura. Obteniéndose la descomposición total a 95°C.

Al igual que en el caso del orégano, la goma arábica y las microcápsulas presentan un 10% de pérdida de peso entre 40 y 180°C. Obteniéndose en ambos casos que la descomposición del material se inicia entorno a los 287°C.

Los resultados del proceso de polimerización interfacial para el aceite de salvia se muestran en la Figura IV. 1.29:

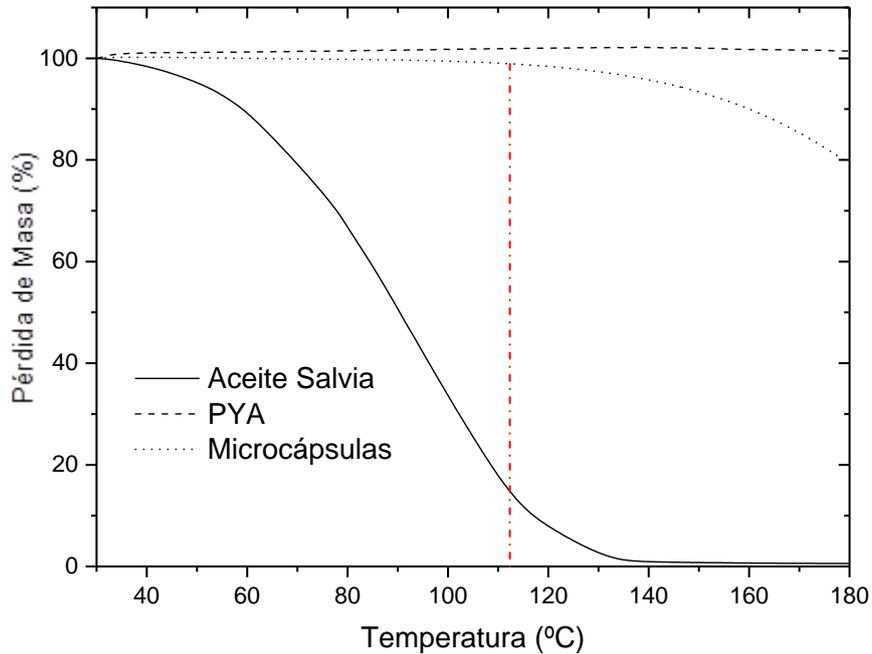


Figura IV. 1.29.- Termograma TGA encapsulación de aceite esencial de salvia mediante polimerización interfacial.

En el termograma para las microcápsulas de aceite de salvia mediante polimerización interfacial se observa que, la temperatura a la que empieza la descomposición térmica de las microcápsulas es 118°C mayor que la del aceite (67°C). Esto demuestra la protección tan grande que esta membrana posee frente a cambios térmicos. No produciéndose apenas pérdida de peso en el rango de temperaturas estudiado.

Por último, el termograma TGA para las microcápsulas de salvia obtenidas mediante co-extrusión/gelificación aparece en la Figura IV. 1.30:

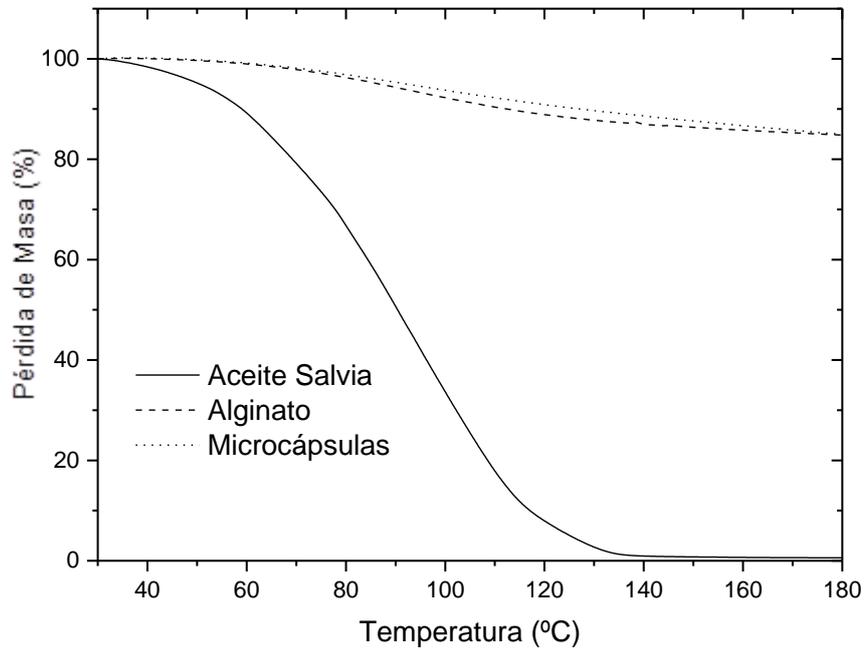


Figura IV. 1.30.- Termograma TGA encapsulación de aceite esencial de salvia mediante co-extrusión/gelificación.

Para el caso de las microcápsulas de co-extrusión/gelificación, la pérdida de masa de las microcápsulas sigue la misma tendencia, valores en torno a un 15% en el rango de temperaturas estudiadas. Lo que viene a demostrar por una parte, que la encapsulación con alginato protege al aceite y por otra, que el proceso de secado utilizado (60°C), no afecta ni a la estabilidad de las microcápsulas ni a la materia activa encapsulada, aceite esencial. [IV. 11]

1.4. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS

1.4.1. Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)

En el análisis FTIR se han estudiado los grupos funcionales de los dos aceites esenciales: orégano y salvia, de las membranas utilizadas: goma arábica, poliurea y alginato de sodio; así como de las microcápsulas desarrolladas por los tres métodos de obtención con el objetivo de identificar en las microcápsulas los grupos característicos de los aceites para concluir que el proceso de microencapsulación se ha producido con éxito.

En las Figuras IV.1.31- IV.1.34 se muestra el espectro obtenido para el aceite de orégano, cada una de las membranas utilizadas (goma arábica, poliurea y alginato) y las microcápsulas desarrolladas:

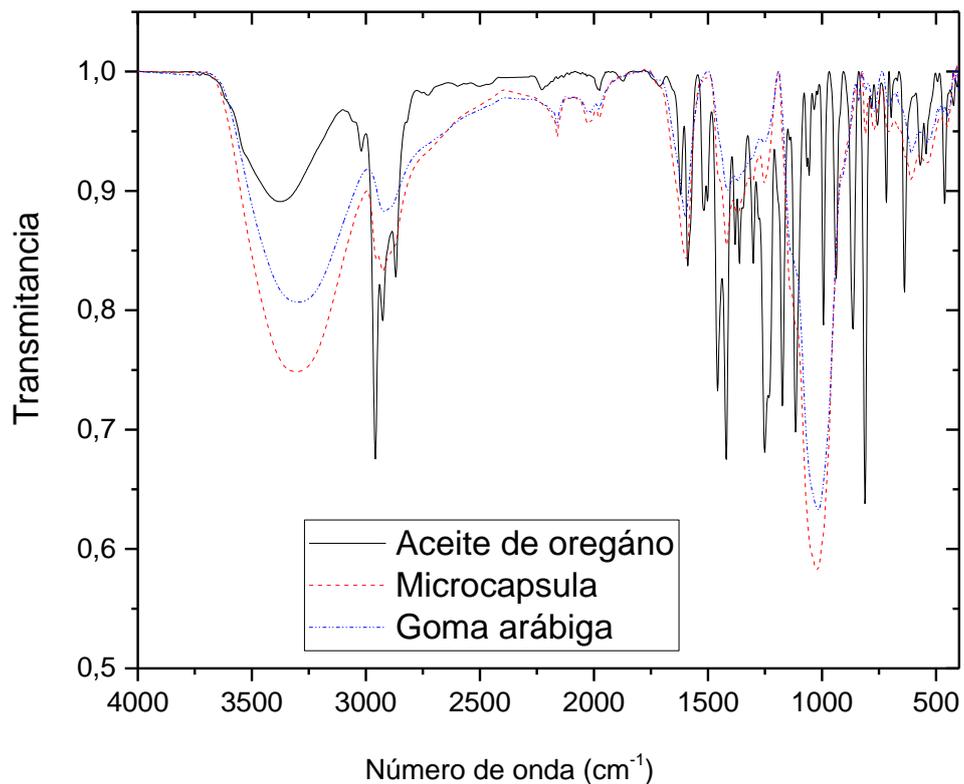


Figura IV. 1.31.- Espectro IR del aceite de orégano, la goma arábica y las microcápsulas de goma arábica+orégano.

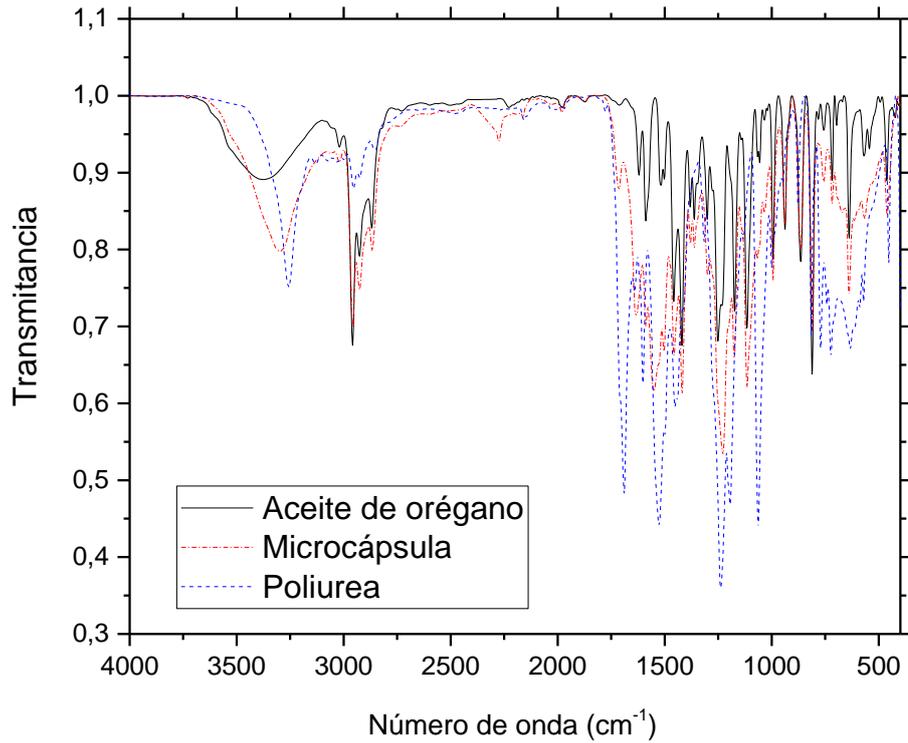


Figura IV. 1.32.- Espectro IR del aceite de orégano, la poliurea y las microcápsulas de poliurea+orégano.

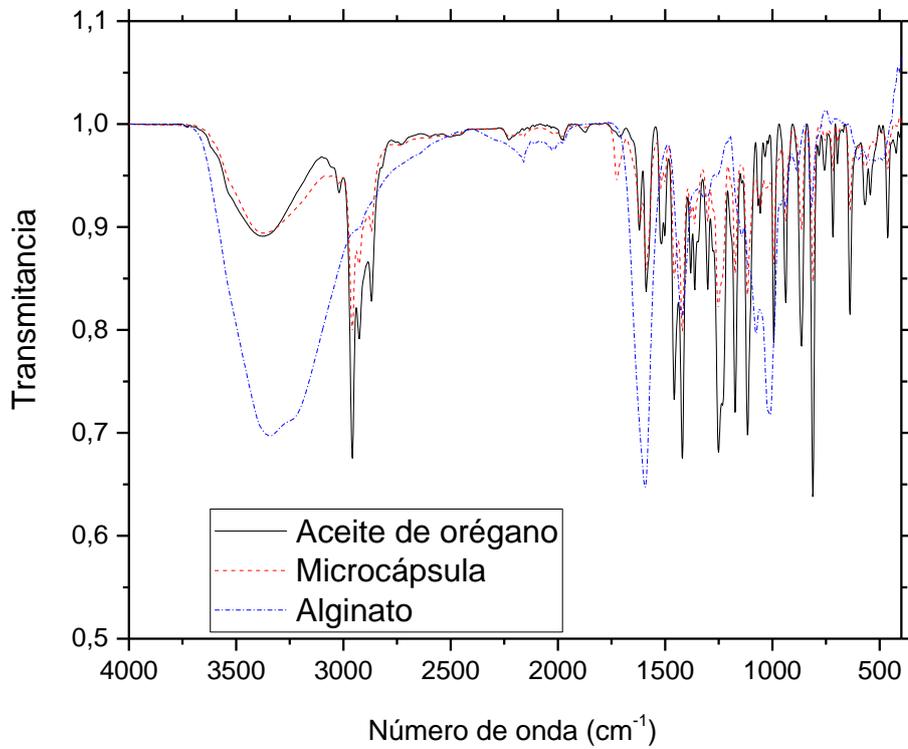
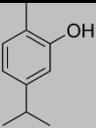
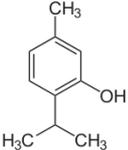
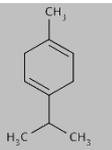
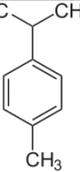


Figura IV. 1.33.- Espectro IR del aceite de orégano, el alginato y las microcápsulas de alginato+orégano.

El aceite de orégano está compuesto mayoritariamente por (Tabla IV. 1.6): [IV. 12]

Tabla IV. 1.6.-Componentes mayoritarios aceite esencial de orégano

Aceite esencial de orégano	Fórmula
Carvacrol	
Timol	
γ-Terpineno	
α-Cimeno	

En el espectro del aceite esencial de orégano obtenido se puede observar bandas correspondientes a la presencia de grupos funcionales que constituyen estos compuestos. Así de 399 a 1500 cm^{-1} se observan un gran número de bandas correspondientes a los movimientos vibracionales de los grupos CH (Carvacrol, Timol γ -Terpineno y α -Cimeno) y CH_2 (γ -terpineno), más concretamente a 811 cm^{-1} corresponde a movimiento vibracional CH del carvacrol, a 804 cm^{-1} corresponde a movimiento vibracional CH del timol, a 1515 y 813 cm^{-1} corresponde a movimiento vibracional CH del α -Cimeno a 781 cm^{-1} corresponde a movimiento vibracional CH del γ -terpineno y por último, a 947 cm^{-1} corresponde a movimiento vibracional CH_2 del γ -terpineno. [IV. 12]

La presencia de grupos OH también se manifiesta en la banda situada entre 3.400-3.300 cm^{-1} [IV. 13].

El compuesto timol exhibe una amplia banda a 3.250 a 3300 cm^{-1} asignada a la vibración por tensión del OH y a 2.962-2.867 cm^{-1} debido al estiramiento del grupo CH_3 ; a 1458-1419 cm^{-1} el pico se debe al estiramiento de anillo CC. En la región de 1286 cm^{-1} se encuentra el grupo isopropilo y la banda que aparece a 1244 cm^{-1} se debe al grupo CO. [IV. 12]

Por su parte el carvacrol produce una banda pronunciada a 3.382 cm^{-1} debida a la vibración del grupo OH fenólico. A 3.020 cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente al estiramiento del CH, a la banda a 2.960-2.868 cm^{-1} se corresponde al estiramiento del alcano ramificado CH, a 1.585-1.458 cm^{-1} se encuentra la banda

debida al estiramiento del grupo CC, a $1.458-1.421\text{ cm}^{-1}$ se encuentra la banda producida por la vibración del grupo OH. [IV. 14]

Los espectros correspondientes al aceite esencial de salvia, membranas (goma arábica, poliurea y alginato) y microcápsulas, se muestran en las Figuras IV.1.34-IV.1.36.

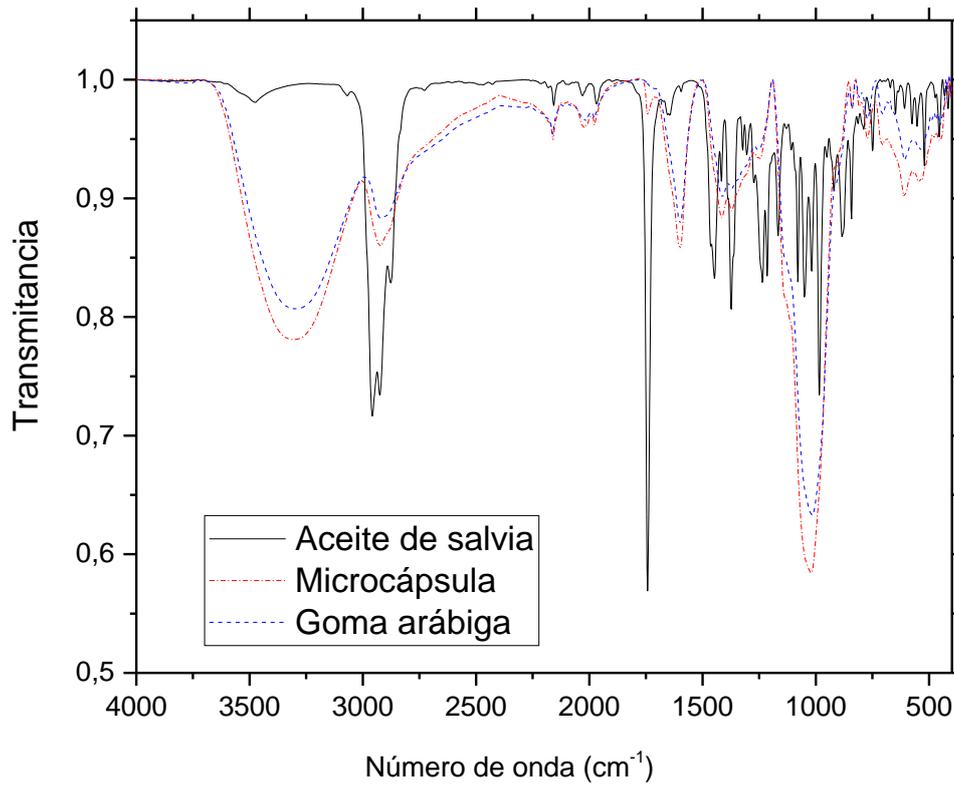


Figura IV. 1.34.- Espectro IR del aceite, la goma arábica y las microcápsulas de goma arábica+salvia.

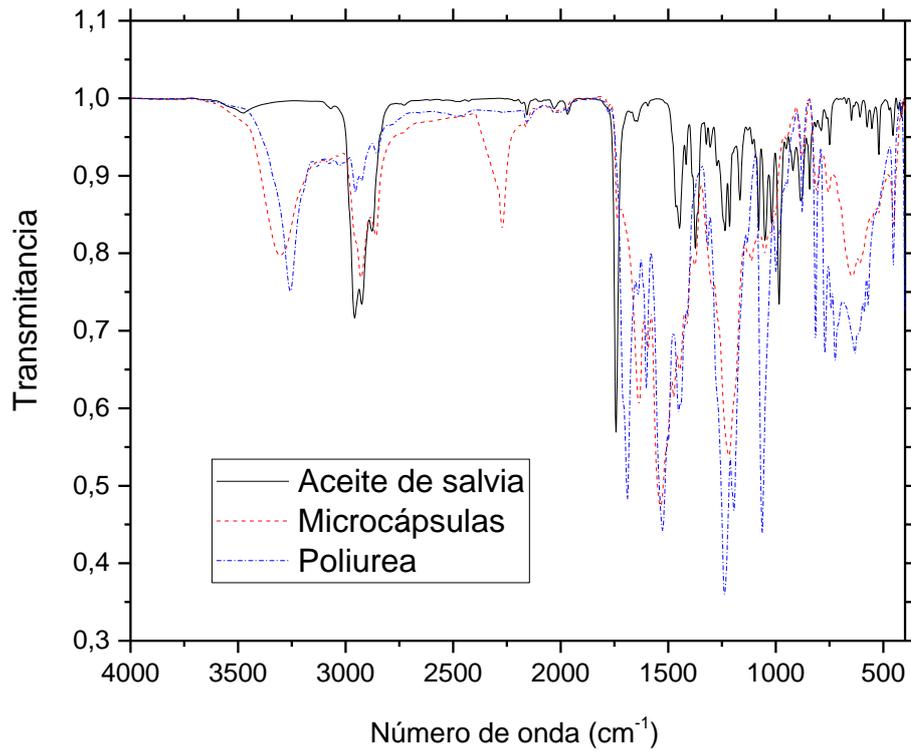


Figura IV. 1.35.- Espectro IR del aceite, la poliurea y las microcápsulas de poliurea +salvia.

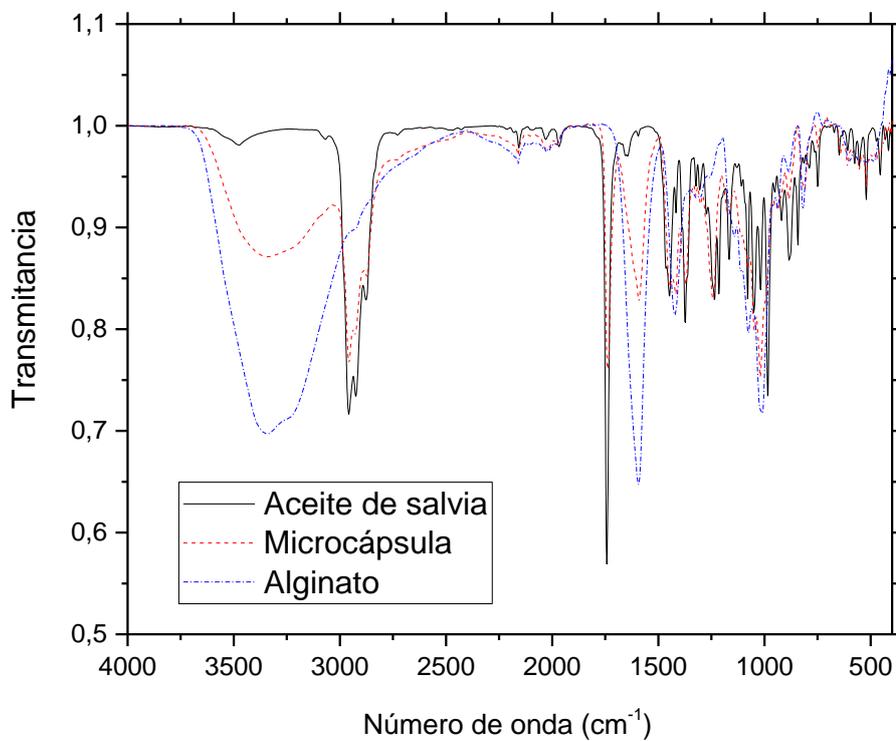
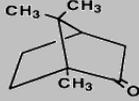
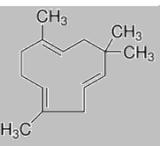
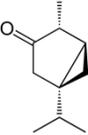


Figura IV. 1.36.- Espectro IR del aceite, el alginato y las microcápsulas de alginato+salvia.

El análisis previo del aceite esencial muestra que está constituido mayoritariamente por los siguientes compuestos (Tabla IV. 1.7): [IV. 14- IV. 16]

Tabla IV. 1.7.-Componentes mayoritarios aceite esencial de salvia

Aceite esencial de salvia	Fórmula química
Alcanfor	
1,8-Cineol	
α -Humuleno	
α -Thujono	

Al analizar el espectro del aceite esencial de salvia, se observan diferentes bandas debidas a las componentes principales, por ejemplo a 2.950 cm^{-1} se obtiene la banda debida a la tensión del grupo CH_3 , así como a 1.750 cm^{-1} la banda con los movimientos relacionados con el estiramiento del grupo $\text{C}=\text{O}$ y en, la región de $1.390\text{-}1.375\text{ cm}^{-1}$ se encuentra el pico correspondiente al grupo $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$ banda, y por último la banda a 750 cm^{-1} es debida al a flexión del grupo aromático CH todo ello característico del compuesto químico alcanfor. [IV. 12 y IV. 14]

Por su parte, también aparecen bandas características del compuesto 1,8-Cineol a: 1.374 cm^{-1} debidas el grupo $\text{CH}_3(\text{CO})$, 1.214 cm^{-1} producidas por el estiramiento del grupo $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y entre $984\text{-}843\text{ cm}^{-1}$ debidas al estiramiento de los grupos CH . [IV. 12]

En cuanto al estudio del espectro obtenido para las microcápsulas a continuación se distingue según el tipo de membrana empleada:

En primer lugar en el espectro de las microcápsulas obtenidas por secado por atomización empleando la goma arábica (Figura IV. 1.37) como material membrana se puede observar tanto los picos característicos de la goma arábica como de los principales constituyentes de cada uno de los aceites.

Por su parte la goma arábica muestra un pico característico entre $711\text{ y }1.306\text{ cm}^{-1}$ atribuido al enlace CO (estiramiento), la banda 1.611 cm^{-1} al grupo OH (flexión) y absorciones (débiles) en el 1730 cm^{-1} que indican grupos CO . La banda en 2925 cm^{-1} es característica de los grupos metilo CH debido al estiramiento de los grupos aromáticos. La banda ancha en 3408 cm^{-1} se debe a los enlaces de hidrogeno. [IV. 17]

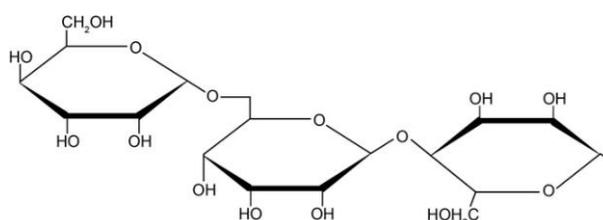


Figura IV. 1.37.- Estructura de la goma arábiga.

En segundo lugar, en el espectro de las microcápsulas obtenidas mediante polimerización interfacial aparecen las bandas características de la poliurea y, también de los aceites esenciales anteriormente descritos.

Las siguientes bandas son características de la poliurea:

- Una fuerte banda a 1.645 cm^{-1} debida a la vibración del grupo C=O.
- Una banda de $1.554\text{-}1224\text{ cm}^{-1}$ debida al grupo NH.
- Una banda a $2700\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ asignada al estiramiento del grupo CH.

En el caso de las microcápsulas de poliurea se observa una banda a 2.275 cm^{-1} , que puede ser asignada a un grupo isocianato, que es seguramente debida al exceso de TDI utilizado como monómero en la formación de las microcápsulas. Por otra parte, alrededor de $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ aparece un pico de absorbancia debido al estiramiento del grupo NH. Este pico es más grande en las microcápsulas de secado por pulverización, para el caso de las microcápsulas de orégano, y aparece a $3.700\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ debido a la unión del grupo OH. El aceite de Orégano se compone mayoría por carvacrol y timol, y este pico es debido a la presencia de OH que también se ve desplazado a $3.400\text{-}3.300\text{ cm}^{-1}$. [IV. 17 y IV. 18]

En último lugar, en el caso de las microcápsulas de alginato empleando la técnica de co-extrusión se observan, picos característicos del alginato y picos característicos de los aceites.

Por ejemplo las bandas correspondientes al alginato se encuentra en: 3.242 cm^{-1} (OH-estiramiento), 1.596 y 1.407 cm^{-1} (COO- estiramiento), $1.081\text{-}1.024\text{ cm}^{-1}$ (COC estiramiento) y, los grupos carboxilos alrededor de 1.000 a 1.400 cm^{-1} . [IV. 19 y I.20]

En el caso de las microcápsulas en las que el alginato ha sido reticulado empleando cloruro cálcico la banda del ion carboxilato se ha desplazado ligeramente de 1.596 cm^{-1} hasta 1606 cm^{-1} , y la banda del alginato de sodio se ha desplazado desde 3.242 cm^{-1} a 3.337 cm^{-1} , debido a la interacción de alginato de sodio y CaCl_2 . [IV. 19]

1.4.2. Cromatografía de gases (GC)/ espectrómetro de masas (MS)

Inicialmente se muestran los cromatogramas obtenidos en inyección directa en una fase estacionaria DB-WAX (polietilenglicol) de las disoluciones de los aceites esenciales en EtOH de la Tabla IV. 1.8.

Se ha realizado este estudio para posteriormente cuantificar la cantidad de aceite esencial superficial (no encapsulado) (Figura IV. 1.38 y Figura IV. 1.39).

Tabla IV. 1.8.- Disoluciones stock de los aceites esenciales

Aceite	Concentración [ppm]
Orégano	700
Salvia	700

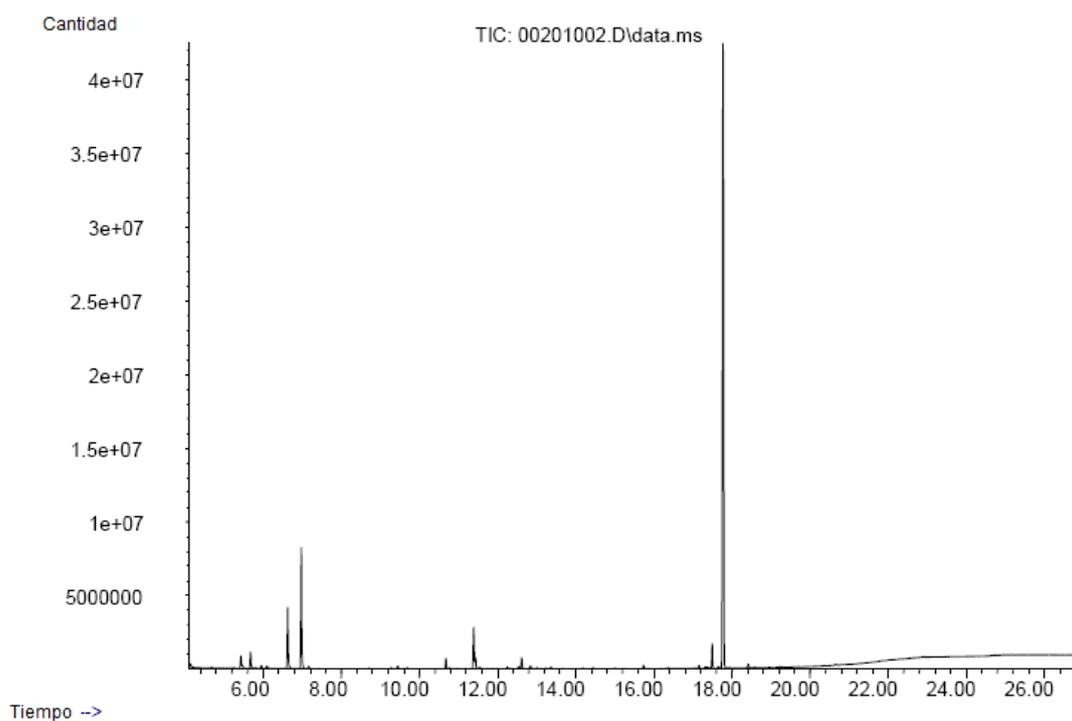


Figura IV. 1.38.- Cromatograma GC/MS en modo SCAN para la muestra de aceite de Orégano en modo de inyección directa (disuelta en Etanol).

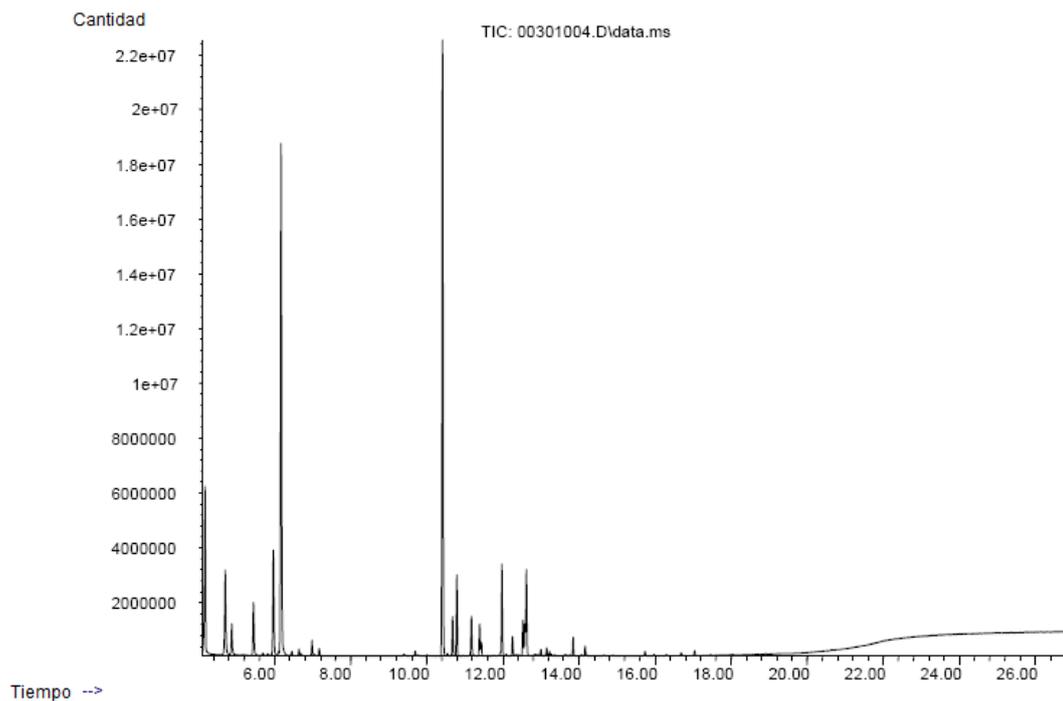


Figura IV. 1.39.- Cromatograma GC/MS en modo SCAN para la muestra de aceite de Salvia en modo de inyección directa (disuelta en Etanol).

En la Tabla IV. 1.9 y Tabla IV. 1.10 se observan los compuestos identificados para las muestras de orégano y salvia respectivamente en inyección directa:

Tabla IV. 1.9.-Compuestos principales identificados frente a la librería de espectros NIST 08 en inyección directa en solución etanólica. Muestra Orégano. En cursiva están todos aquellos compuestos cuya contraste con la librería de espectros devuelve un match de coincidencia por debajo del 70%.

RT	AREA Pct	Identificación	CAS	QUAL
4,17	0,30	Bicyclo[2.2.1] heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-,(15)	005794-04-7	90
4,68	0,07	Propanamide, 2-hydroxu-	002043-8	49
5,24	0,08	3-Carene	013466-78-9	59
5,43	1,09	Beta.-Myrecene	000123-35-3	91
5,47	0,27	Alpha.-phellandrene	000099-83-2	81
5,68	1,54	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	000586-62-9	97
5,81	0,08	1,2-Propanediol, 3-methoxy-	000623-39-2	59
5,95	0,26	D-Limonene	005989-27-5	99
6,09	0,19	Beta.-phellandrene	000555-10-2	76
6,63	5,78	Gamma-terpene	000099-85-4	95
6,97	11,05	o-cymene	000527-84-4	97
7,17	0,20	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)	000586-62-9	96
9,28	0,11	Benzene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	001195-32-0	96
9,45	0,24	1-octen-3-ol	003391-86-4	58
9,69	0,09	Cyclohexanol,1-methyl-4-(1-methylethenyl)- cis	007299-41-4	93
10,68	0,86	1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimethyl-	000078-70-6	93
10,78	0,11	Cyclohexanol,1-methyl-4-(1-methylethenyl)- ,cis	007299-41-4	95
10,95	0,05	N,N,N',N'-Tetramethylsulfonamide	003768-63-6	50
11,39	3,76	Caryophyllene	000087-44-5	99
11,44	0,97	Terpinen-4-ol	000562-74-3	97
11,57	0,09	Cicycloundecatriene,1,5,9,9-tetramethyl- Z,Z,Z-	000514-14-7	55
12,26	0,17	1,4,7-C1,4,7-Ccloundecatriene,1,5,9,9- tetramethyl-Z,Z,Z-	100002-61-9	98
12,55	0,23	2-carene	000554-61-0	62
12,62	1,01	Endo-Borneol	000507-70-0	97
12,84	0,32	Beta.-Bisabolene	000495-61-4	92
13,01	0,11	D-Carvone	002244-16-8	96
13,23	0,07	3,5-Dimethylamphetamine	075659-63-1	25
13,37	0,16	Cis.-alpha.-Bisabolene	029837-07-8	58
14,44	0,10	Phenol,2-methyl-5-(1-methylethyl)-acetate	006380-28-5	96
15,74	0,34	Caryophyllene oxide	001139-30-6	76
17,32	0,14	Phenol,2-methyl-5-(1-methylethyl)-	000499-75-2	90
17,38	0,09	Eugenol	000097-53-0	95

Tabla IV. 1.10.- Compuestos principales identificados frente a la librería de espectros NIST 08 en inyección directa en solución etanólica. Muestra Salvia. En cursiva están todos aquellos compuestos cuya contraste con la librería de espectros devuelve un match de coincidencia por debajo del 70%.

RT	AREA Pct	Identificación	CAS	QUAL
4,17	7,18	Camphene	000079-92-5	97
4,70	4,15	Beta.-pinene	000127-91-3	94
4,87	1,49	Bicyclo[3.1.0]nex-2-ene,4-methyl-1-(1methylethyl)-	02864-89-1	91
5,44	2,32	Bicyclo[3.1.0]nex-2-ene,4-methyl-1-(1methylethyl)-	028634-89-1	80
5,69	0,12	(+)-4-Carene	029050-33-7	95
5,83	0,08	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	017455-13-9	53
5,96	4,77	D-Limonene	005989-27-5	99
6,11	0,18	Beta-Phellandrene	000555-10-2	94
6,17	23,95	Eucalyptol	000470-82-6	98
6,45	0,19	Trans.-beta.-Ocimene	003779-61-1	95
6,64	0,29	Gamma.-Terpinene	000099-85-4	96
6,70	0,10	1,3,6-Octatriene,3,-dimethyl-,(Z)-	003338-55-4	95
6,98	0,66	o-Cymene	000527-84-4	97
7,17	0,32	Cyclohexene,1-methyl-4-(1methylethylidene)-	000586-62-9	96
9,40	0,07	Thujone	000546-80-5	70
9,70	0,22	Cyclohexanol,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-cis-	007299-41-4	96
10,01	0,05	Alpha.-campholenal	004501-58-0	60
10,42	28,73	Camphor	000076-22-2	97
10,55	0,14	[1aR-(1 ^a .alpha.,4.alpha.,4 ^a .beta.,7b.alpha.)]	000489-40-7	99
10,68	1,49	1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimethyl-	000078-70-6	97
10,79	3,13	1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimethyl-,2-aminobenzoate	007149-26.0	91
11,18	1,66	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol,1,1,1-trimethyl-,acetate,(15-endo)	005655-61-8	99
11,39	1,35	Caryophyllene	000087-44-5	99
11,44	0,55	Terpinene-4-ol	000562-74-3	97
12,25	0,82	Humulene	006753-98-6	96
12,35	0,07	2,6-Octadienol,3,7-dimethyl-,(Z)-	0001106-26-3	50
12,42	0,06	Citral	005392-40-5	30
12,53	1,69	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethylidene)- Bicyclo(3.1.0)hexan-3-ol	000586-62-9	74
12,58	11,11	4-methylene-1-(1-methylethyl)-acetate	003536-54-7	53
12,62	3,46	Endo-Borneol	000507-70-0	97
12,81	0,05	2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,acetate, (Z)	000141-12-8	55
12,86	0,07	Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-	000483-75-0	95

A continuación se muestran los resultados de los análisis en modo espacio en cabeza (HS-GC/MS). Se ha realizado este estudio para posteriormente realizar el seguimiento de los aceites esenciales encapsulados

En las Figuras IV.1.40 y IV.1.41 se pueden observar los perfiles obtenidos para cada uno de los aceites esenciales estudiados.

En todos los cromatogramas se observa una señal inicial al principio debido al propio proceso de inyección de una alícuota de gas (señal de inyección).

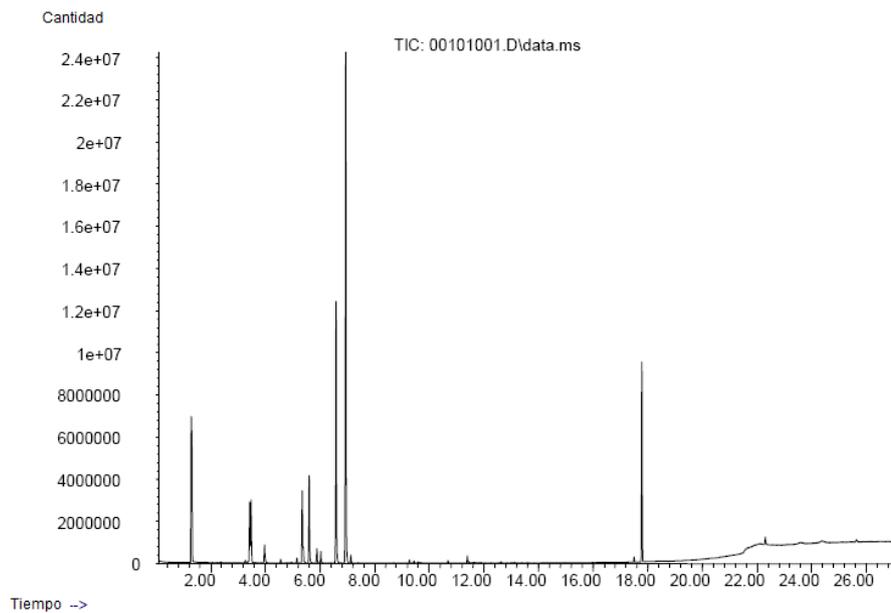


Figura IV. 1.40.- Cromatograma HS-GC/MS en modo SCAN para la muestra de Orégano.

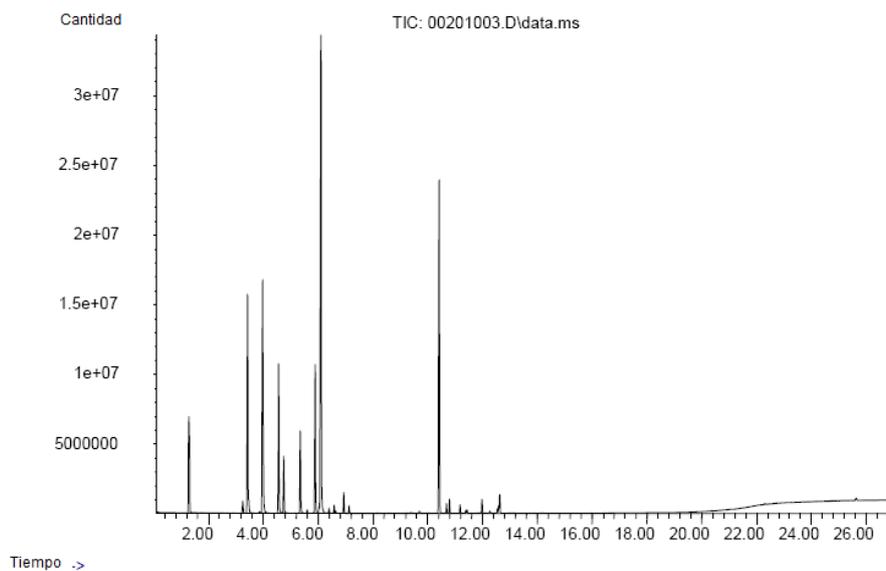


Figura IV. 1.41.- Cromatograma HS-GC/MS en modo SCAN para la muestra de Salvia.

Como se puede observar en las Tablas IV. 1.11 y IV. 1.12 hay menos compuestos en la determinación en HS que en espacio en cabeza. La presencia de más compuestos es probablemente debido al poder de arrastre del disolvente frente a la inyección en HS. Tampoco hay que olvidar que en HS es únicamente sensible para los compuestos más volátiles mientras que en la inyección directa en etanol se pueden observar todos aquellos que se hayan disuelto con facilidad en este disolvente. Las diferencias en la identificación son debidas a la contribución del disolvente al espectro de masa que hace que el match sea un poco menos acertado. En cualquier caso, la nota importante es que los compuestos seleccionados para monitorizar la liberación de los aceites esenciales de las cápsulas están presentes tanto en la inyección directa como en la metodología de HS con una pequeña diferencia en el tiempo de retención (0.1 min). Aunque estén identificados con distinto nombre, comparando sus espectros no hay duda de que son los mismos.

Tabla IV. 1.11.- Compuestos principales identificados frente a la librería de espectros NIST 08 en espacio en cabeza (HS). Muestra Orégano. En cursiva están los compuestos cuya contraste con la librería de espectros devuelve un match de coincidencia por debajo del 70%

RT	AREA Pct	Identificación	CAS	QUAL
3,27	0,18	Butanoic acid, 2 methyl-,methyl ester	00068-57-5	60
3,38	0,09	Methyl isovalerate	000556-24-1	70
3,43	3,71	(1S)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1 hept-2-ene]	007785-26-4	96
3,48	3,87	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene,4methyl-1-(1-methylethyl)-	028634-89-1	93
3,97	1,31	Camphene	000079-92-5	97
4,56	0,24	Beta.-Pinene	000127-91-3	94
4,96	0,06	Cyclohexene,1-methyl-4-(1methylethyl)-	001195-31-9	92
5,15	0,31	(+)-3-carene	000498-15-7	96
5,35	4,87	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene,4methyl-1-(1-methylethyl)-	028634-89-1	80
5,60	5,08	1,3-Cyclohexadiene,1-methyl-1-(1methylethyl)-	000099-86-5	96
5,89	0,84	D-Limonene	005989-27-5	99
6,03	0,71	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene,4methyl-1-(1-methylethyl)-	028634-89-1	91
6,59	15,16	Gamma.-Terpiene	000099-85-4	95
6,94	29,53	α -Cymene	000527-84-4	97
7,13	0,47	Cyclohexadiene,1-methyl-4-(methylethylidene)-	000586-62-9	96
9,27	0,15	Benzene,1-methyl-4-(1methylethyl)-	001195-32-0	96
9,44	0,11	1-Octen-3-ol	003391-86-4	49
9,60	0,06	3-furaldehyde	000498-60-2	49
10,68	0,13	1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimethyl-	000078-70-6	58
11,39	0,40	Caryophyllene	000087-44-5	99
11,44	0,07	Terpinen-4-ol	000562-74-3	95
12,63	0,07	Endo-Borneol	000507-70-0	58
17,50	0,27	Thymol	000089-83-8	95
17,78	10,37	3-Methyl-4-isopropylphenol	003228-02-2	97

Tabla IV. 1.12.- Compuestos principales identificados frente a la librería de espectros NIST 08 en espacio en cabeza (HS). Muestra Salvia. En cursiva están todos aquellos compuestos cuya contraste con la librería de espectros devuelve un match de coincidencia por debajo del 70%.

RT	AREA Pct	Identificación	CAS	QUAL
1,28	3,10	Ethylene oxide	000075-21-8	3
3,25	0,58	(+)-3-Carene	000498-15-7	
3,43	10,94	(1R)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene	007785-70-8	96
3,87	0,08	Bicyclo[2.2.1]heptane,7,7-dimethyl-2-methylethylene	000471-84-1	98
3,98	13,10	Camphene	000079-92-5	96
4,56	7,16	Beta-Pinene Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene	000127-91-3	94
4,74	2,54	4-methyl-1-(1-methylethyl)- Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene	028634-89-1	91
5,35	3,45	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene 4-methyl-1-(1-methylethyl)- Cyclohexane,1-methylethenyl)-	028634-89-1	80
5,45	0,03	4-(1-methylethenyl)-	000499-97-8	89
5,60	0,15	2-carene	000554-61-0	97
5,81	0,03	2,5-Dimethylhex-5-en-3-yn-2-ol	1000302-74-9	43
5,89	6,57	D-Limonene	005989-27-5	99
6,04	0,23	Beta.-Phellandrene	000555-10-2	91
6,11	27,01	Eucalyptol	000470-82-6	98
6,34	0,04	1,3-cyclohexanedione,2-(2-propenyl)-	042738-68-1	42
6,40	0,21	Trans-.beta-.Ocimene	0033779-61-1	96
6,58	0,34	Gamma.-Terpinene	000099-85-4	96
6,65	0,11	1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl- (Z)	003338-55-4	96
6,94	0,86	α -Cymene	000527-84-4	97
7,13	0,31	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	000586-62-9	96
9,39	0,06	Thujone	000546-80-5	95
6,69	0,09	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethylidene)-, cis	0007299-41-4	96

Se ha realizado el estudio de caracterización de los aceites esenciales mediante dos tipos de inyecciones distintas en la fase estacionaria.

Se han encontrado señales características para los dos aceites esenciales, tanto en inyección directa como en inyección en HS. Existen algunos pequeños cambios en la identificación de las señales otorgada por la librería y en el tiempo de retención entre los modos de inyección, pero son esperables y controlables en la próxima etapa de monitorización de los encapsulados. Se han probado los programas cromatograficos en modo SIM con buenos resultados de sensibilidad (pocos ppm en inyección con división).

En la Tabla IV. 1.13 se puede observar los compuestos a analizar para cada aceite esencial.

Tabla IV. 1.13.- Compuestos principales sugeridos para llevar a cabo la monitorización tanto en disoluciones etanólicas como en espacio en cabeza de los encapsulados

Aceite	Compuestos (fragmento m/z)	t_R (min)
Orégano	Compuestos m/z 93,119	2,00-8,00
	Compuestos m/z 93,135	8,00-27,00
Salvia	Compuestos m/z 93,108	2,00-8,00
	Compuestos m/z 93,95	8,00-27,00

*Los tiempos de retención corresponden a los dos modos de inyección.

1.5. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL DE ACEITES ESENCIALES EN LAS MICROCÁPSULAS.

La recta de cuantificación de la cantidad de aceite esencial superficial se ha realizado haciendo un calibrado en etanol con diferentes concentraciones de aceite esencial (n=4). Los coeficientes de regresión de todas las rectas han sido superiores a 0.995. Se han utilizado los compuestos seleccionados en el apartado anterior. En el caso del orégano han sido 9 compuestos repartidos en diferentes tiempos de retención (Tabla IV. 1.16) y 6 compuestos para el caso de la salvia (Tabla IV. 1.17). La concentración encontrada en las fracciones de lavado estudiadas han sido las mostradas en la Tabla IV.1.14 (Σ 3 Fracciones):

Tabla IV. 1.14.- Aceite superficial

	$\mu\text{g mL}^{-1}$
Microcápsulas de PYA-Orégano	0,16
Microcápsulas de PYA-Salvia	0,60
Microcápsulas de GA-Orégano	0,02
Microcápsulas de GA- Salvia	0,02

Calculando el porcentaje de aceite esencial superficial con respecto al teórico utilizado en el proceso de encapsulación (ecuación (1)), los resultados del porcentaje de aceite encapsulado son los siguientes (Tabla IV.1.15):

$$\% \text{ Aceite Encapsulado} = (\mu\text{g teóricos} - \mu\text{g lavado}) / \mu\text{g teóricos} \quad (1)$$

Tabla IV. 1.15.- Aceite encapsulado

	$\mu\text{g mL}^{-1}$
Microcápsulas de PYA-Orégano	99,3
Microcápsulas de PYA-Salvia	99,7
Microcápsulas de GA-Orégano	99,9
Microcápsulas de GA- Salvia	99,9

Tabla IV. 1.16.- Compuestos usados para la cuantificación para el caso del aceite esencial orégano.

t_R	ID	m/z
5,47	Alpha.-Phellandrene	93
5,68	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	93
6,63	Gamm.-Tepinene	93
6,97	α -Cymene	119
10,68	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	93
11,39	Caryophyllene	93
17,49	Thymol	135
17,78	Phenol, 2,3,5,6-tetramethyl	135

Tabla IV. 1.17.- Compuestos usados para la cuantificación para el caso del aceite esencial salvia

t_R	ID	m/z
5,35	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 4-methyl-1-(1-	80
5,88	D-Limonene	99
6,08	Beta.-Phellandrene	94
10,38	Camphor	97
10,77	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-,2-aminobenzoate	91
12,60	Endo-borneol	97

Teniendo en cuenta este estudio se pueden concluir que, la cantidad de aceite esencial superficial hallado mediante un lavado del encapsulado con etanol es siempre inferior al 1% con respecto a la cantidad inicial para todos los microencapsulados estudiados.

1.6. CONCLUSIONES PARCIALES

Análisis morfológico:

- Microcápsulas obtenidas por co-extrusión/gelificación:
 - La frecuencia, el potencial, el caudal y la concentración de alginato y CaCl_2 tiene una influencia directa en la morfología de las microcápsulas.
 - A mayor concentración de alginato mejores microcápsulas se obtienen.
 - A mayor concentración de reticulante mejores microcápsulas se obtienen.
 - La condiciones óptimas para ambos aceites son:

Parámetros optimizados	
Frecuencia (Hz)	300
Potencial (V)	250
Concentración de alginato de sodio (%)	3,5
Concentración de CaCl_2 (M)	0,5
Caudal de Na-alginato (ml/h)	900
Caudal aceite esencial (ml/h)	300

- Microcápsulas obtenidas por secado por atomización:
 - La temperatura de entrada y el flujo de aspiración son dos de los parámetros que más afectan a la morfología de las microcápsulas.
 - Las condiciones óptimas para este proceso son diferentes para cada aceite:

SALVIA	
Variable	Valor
Temperatura entrada	110°C
Flujo de aire	60,24 L/h
Potencia Bomba	20%
Potencia Aspiración	75%
Material encapsulante	Goma Arábica
Relación másica (GA/Aceite)	1:2

ORÉGANO	
Variable	Valor
Temperatura entrada	160°C
Flujo de aire	60,24 L/h
Potencia Bomba	20%
Potencia Aspiración	75%
Material encapsulante	Goma Arábica

- Microcápsulas obtenidas por polimerización interfacial:
 - No es posible emplear como materiales membranas la poliamida y el poliuretano, no se forman las microcápsulas.
 - La poliurea es un material adecuado para encapsular el aceite de salvia y orégano.
 - Las condiciones óptimas para este proceso son diferentes para cada aceite:

Variable	EMULSIÓN	POLIMERIZACIÓN
Velocidad homogeneización (rpm)	10.000 Salvia/ 6.000 Orégano	600
Tiempo (min)	30	150
Temperatura (°C)	25	70

Producto	Cantidad (g)	
Monómero 1	Hexametildiamina	5
Monómero 2	2,4 toluendisocianato	9
Dispersante	Ekalin F	30
Protector de la emulsión	PVA	10
Tensioactivo	Tween 80	15
Aceite	Salvia/orégano	40

Análisis del tamaño de las microcápsulas:

- Las microcápsulas obtenidas mediante secado por atomización presentan un tamaño menor que las microcápsulas obtenidas por polimerización interfacial.

- La diferencia en la distribución de tamaños es menor en las microcápsulas obtenidos por secado por atomización (2,6-23 μm para el aceite de orégano y 1,5-12,6 μm para el aceite de salvia) que en las microcápsulas obtenidas mediante polimerización interfacial (4,7-103 μm para el aceite de orégano y 4,24-24.5 μm para el aceite de salvia).
- La técnica del coulter counter no es válida para determinar el tamaño de las microcápsulas de alginato, pues en la medida se emplea una disolución electrolítica cuyos iones afectan a la reticulación de la membrana y en consecuencia de modifica el tamaño inicialmente establecido por las boquillas.
- El tamaño de las microcápsulas de alginato no viene sólo determinado por el tamaño de la boquilla empleada, sino por otros factores como: la vibración, la frecuencia, un bajo flujo, tensión en el electrodo, distancia entre la boquilla y el baño de reticulación, el efecto de la gravedad, la tensión superficial en el baño de reticulación, el tiempo de reticulación, la viscosidad del alginato, etc.

Análisis térmico:

- A partir de los termogramas se demuestra que las temperaturas empleadas en el proceso de secado por atomización (SA) (110°C en el aceite de salvia y 160°C en el aceite de orégano) son correctas, pues a estas temperaturas ninguno de los dos aceites está completamente degradado.
- Las membranas empleadas: goma arábiga, poliurea y alginato poseen temperaturas mucho más elevadas de degradación que los aceites esenciales.
- Las temperaturas empleadas en los procesos de secado realizados para las microcápsulas obtenidas por polimerización interfacial (PI) y co.extrusión/gelificación no afectan a la estabilidad térmica de las microcápsulas.
- La microencapsulación permite aumentar la temperatura de degradación de las microcápsulas si se comparan con el aceite sin microencapsular.
- Este análisis permite determinar las posteriores condiciones térmicas para la aplicación de las microcápsulas.

Análisis químico:

- Los espectros IR realizados permiten identificar bandas correspondientes a la presencia de grupos funcionales que constituyen los compuestos característicos de los aceites esenciales de orégano y salvia, así como de los materiales empleados como membrana.

- El análisis de los espectros de los aceites, las membranas empleadas y las microcápsulas obtenidas permite distinguir grupos característicos en común que demuestran que las microcápsulas contienen aceite esencial.
- Los espectros de las microcápsulas de aceite de orégano muestran los picos característicos del aceite, como por ejemplo, la presencia de grupos OH entre $3.400-3.300\text{ cm}^{-1}$, la presencia de grupos CH a $2.900-2.700\text{ cm}^{-1}$, y la banda correspondiente a movimiento vibracional del carvacrol (811 cm^{-1}) y timol (804 cm^{-1}).
- Los espectros de las microcápsulas de aceite de salvia en todas las membranas estudiadas muestran las bandas características del Alcanfor (1741 cm^{-1}).
- En análisis cromatográfico gases/masa ha permitido identificar señales características de los dos aceites mediante el uso de dos técnicas (inyección directa e inyección HS). Así como identificar los compuestos característicos para cada aceite para poder determinar tanto el aceite superficial como el encapsulado.

Determinación del aceite superficial:

- La determinación del aceite superficial no encapsulado se ha realizado a partir de las disoluciones de lavado de las microcápsulas (sin que éstas se rompan), analizando la presencia de los grupos principales para cada aceite.
- En las microcápsulas de orégano se han identificado 9 compuestos repartidos en diferentes tiempos de retención.
- En las microcápsulas de salvia se han identificado 6 compuestos repartidos en diferentes tiempos de retención.
- El aceite no encapsulado en las microcápsulas de aceite de orégano obtenida mediante secado por atomización es de $0,02\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$, y $0,16\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ para las microcápsulas obtenidas por polimerización interfacial.
- En el caso de las microcápsulas de salvia se ha determinado $0,02\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ de aceite no encapsulado en las microcápsulas obtenidas por secado por atomización y, $0,6\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ para las microcápsulas obtenidas por polimerización interfacial.
- A partir de los valores de aceite no encapsulado se ha calculado la cantidad de aceite teórico encapsulado que ha sido: $99,36\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ para las microcápsulas de PYA orégano, $99,7\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ para las microcápsulas de PYA orégano y $99,9\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ para las microcápsulas de goma arábica (SA).

2. CARACTERIZACIÓN FUNCIONAL DE LAS MICROCÁPSULAS

2.1. ESTUDIO DE LIBERACIÓN DEL ACTIVO (CINÉTICA DE LIBERACIÓN)

2.1.1. Microcápsulas de goma arábica obtenidas mediante secado por atomización y microcápsulas de poliurea obtenida por polimerización interfacial

Los medios en los que se han realizado los estudios de liberación han sido agua destilada (pH=5.6) y una solución de ácido sulfúrico, que son los dos agentes capaces de destruir la membrana de goma arábica y poliurea respectivamente. El pH de esta última disolución se ha ajustado a 0.8. La recta de cuantificación de la cantidad de aceite esencial superficial se ha realizado haciendo un calibrado en el medio de liberación pertinente (agua destilada pH=5.6 o solución de ácido sulfúrico pH=0.8) con diferentes concentraciones de aceite esencial (n=4). En la Figura IV. 2.1 y Figura IV. 2.2 se pueden observar las rectas de calibración para el resto de los aceites esenciales en los dos medio de estudio. En todos los casos los coeficientes de regresión obtenidos fueron superiores o iguales a 0,99.

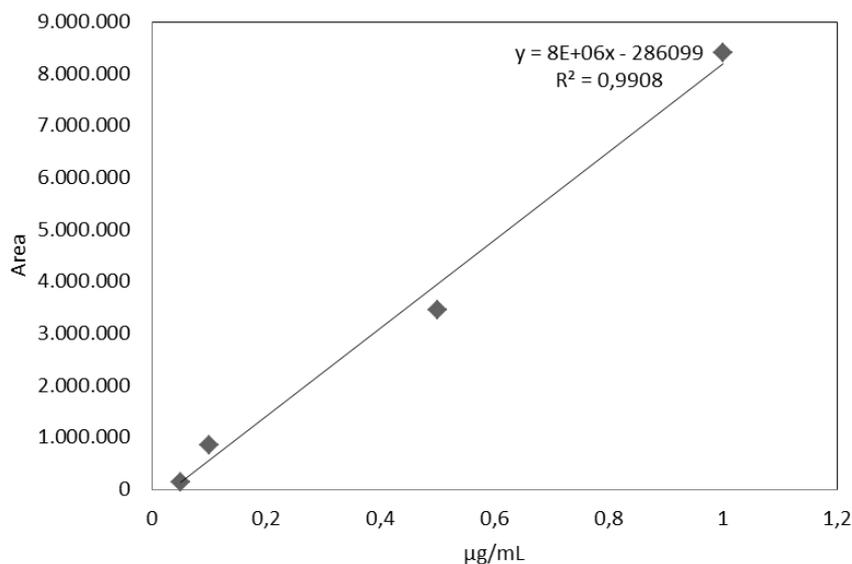


Figura IV. 2.1.- Recta de calibración (0.05-1 µg/mL) de aceite esencial de orégano en 10 mL de agua destilada (pH=5.6).

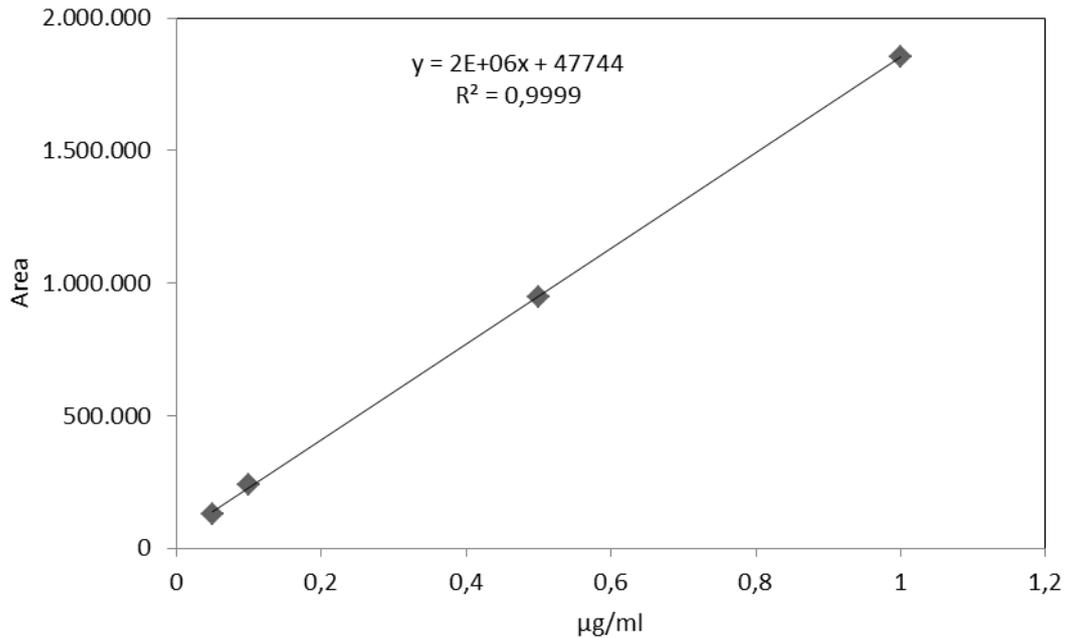


Figura IV. 2.2.- Recta de calibración (0.05-1 µg/mL) de aceite esencial de salvia en 10 mL de agua destilada (pH=5.6).

Para el estudio de liberación se ha tenido en cuenta el porcentaje de aceite esencial teórico en los encapsulados (w/w) y, el aceite superficial que se ha perdido en el proceso de lavado.

Para el caso de las microcápsulas de orégano y salvia obtenidas por secado por atomización se tiene que la disolución de estudio tiene una concentración máxima de aceite esencial de 6,6 ppm si todo el aceite esencial hubiera sido encapsulado y fuera liberado ⁽²⁾.

$$50 \text{ g}_{\text{aceite orégano/salvia}} / 75 \text{ g}_{\text{Totales}} = 0,66\% \text{ }^{(2)}$$

0.1 mg de encapsulado (0.66% w/w) en 10 mL de agua (pH=5.5)= **6,6 µg mL⁻¹**

En el caso de las microcápsulas de orégano y salvia obtenidas por polimerización interfacial se tiene que la disolución de estudio tiene una concentración máxima de aceite esencial de 4 ppm si todo el aceite esencial hubiera sido encapsulado y fuera liberado ⁽³⁾:

$$40 \text{ g}_{\text{aceite oreg}} / 100 \text{ g}_{\text{Totales}} = 0,40\% \text{ }^{(3)}$$

0.1 mg de encapsulado (0.40% w/w) en 10 mL de disolución (pH=0,8)= **4,0 µg mL⁻¹**

Para hacer el seguimiento de la liberación del aceite esencial, se siguió la concentración de diversos compuestos repartidos a lo largo del cromatograma. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura IV. 2.3:

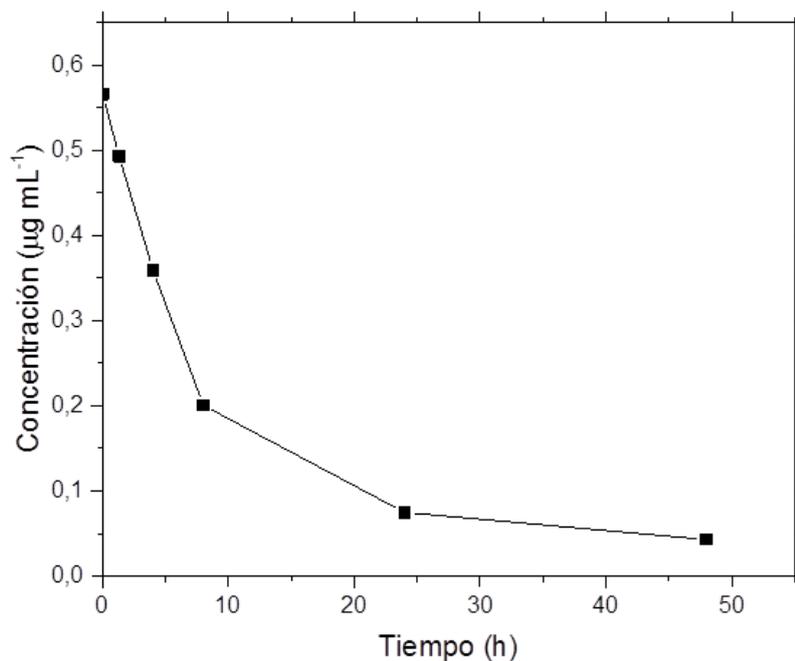


Figura IV. 2.3.- Estudio preliminar de liberación del encapsulado de orégano en secado por atomización durante 114 horas. Concentración en $\mu\text{g mL}^{-1}$. En la primera hora se libera aproximadamente la mitad de la concentración del aceite esencial encapsulado. Una vez pasada la primera hora la liberación va progresivamente descendiendo

Sumando todo el aceite esencial liberado es posible decir que en las 120 primeras horas de estancia del encapsulado de orégano obtenido por secado por atomización en una solución acuosa a $\text{pH}=5.5$, el 95% del encapsulado ha sido liberado. Teniendo en cuenta ecuaciones cinéticas de liberación se pueden adjuntar a distintos órdenes cinéticos (orden 0, orden 1, orden 2). Se ajustó a cada uno de los órdenes cinéticos descritos y, se consideró que la mejor regresión obtenida era para un orden cinético de liberación 1₍₃₎.

$$[C_{\text{libre aceite}}] = [C_{\text{aceite inicial}}] - kt \quad (3)$$

Donde:

C = concentración

t = tiempo

Con los datos de concentración obtenidos y tomando el logaritmo de la concentración frente al tiempo en las primeras 24 horas ha obtenido una representación gráfica que ha permitido calcular la recta de regresión, para a partir de los datos obtenidos calcular el valor de k.

La constante de liberación del aceite esencial orégano para este tipo de microcápsula capsula ha sido la siguiente:

$$K^{\text{Orégano/GA}} = 0,201$$

A continuación se muestran el seguimiento de liberación del resto de microcápsulas estudiadas (Figura IV. 2.4 - Figura IV. 2.6), siguiendo para ello la concentración de diversos compuestos repartidos a lo largo del cromatograma. Es necesario mencionar que la membrana se deteriora de forma muy rápida produciéndose la liberación casi total del activo en los primeros instantes de contacto.

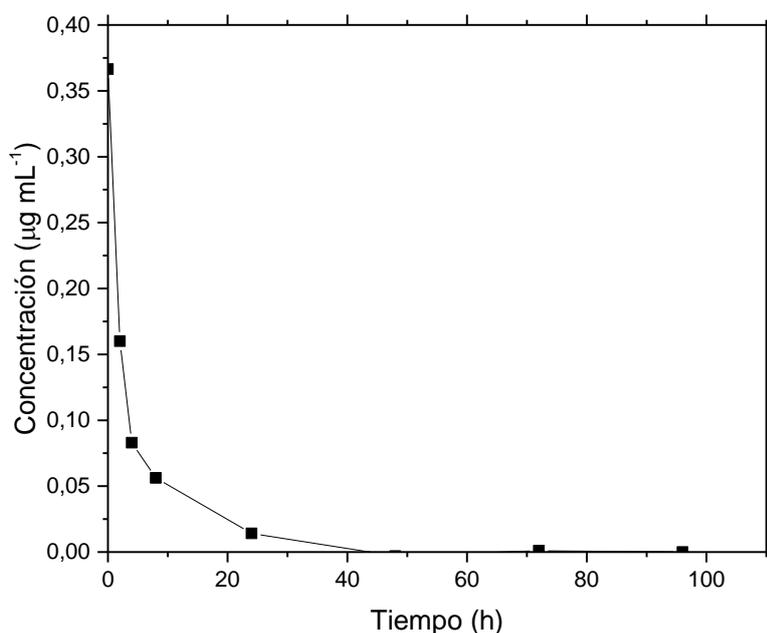


Figura IV. 2.4.- Estudio preliminar de liberación del encapsulado de orégano en polimerización interfacial durante 114 horas. Concentración en $\mu\text{g mL}^{-1}$.

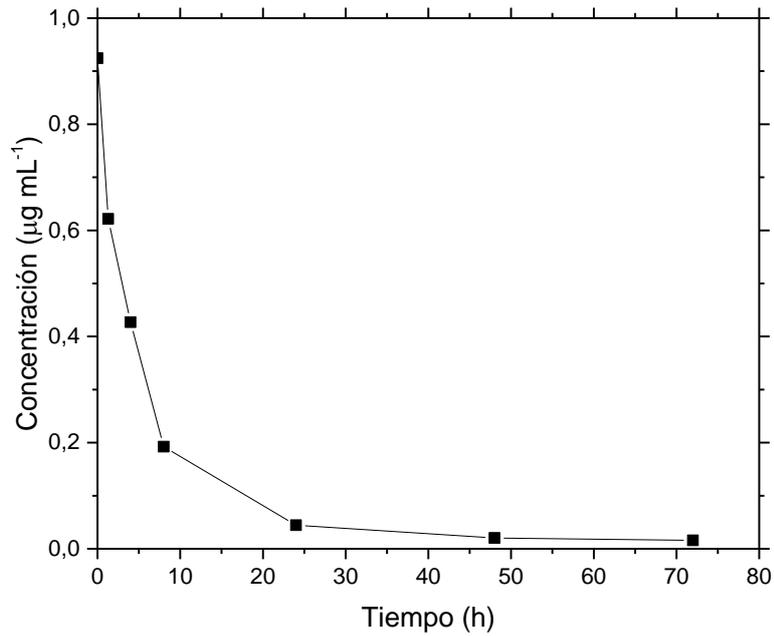


Figura IV. 2.5.- Estudio preliminar de liberación del encapsulado de salvia en secado por atomización durante 114 horas. Concentración en µg mL⁻¹.

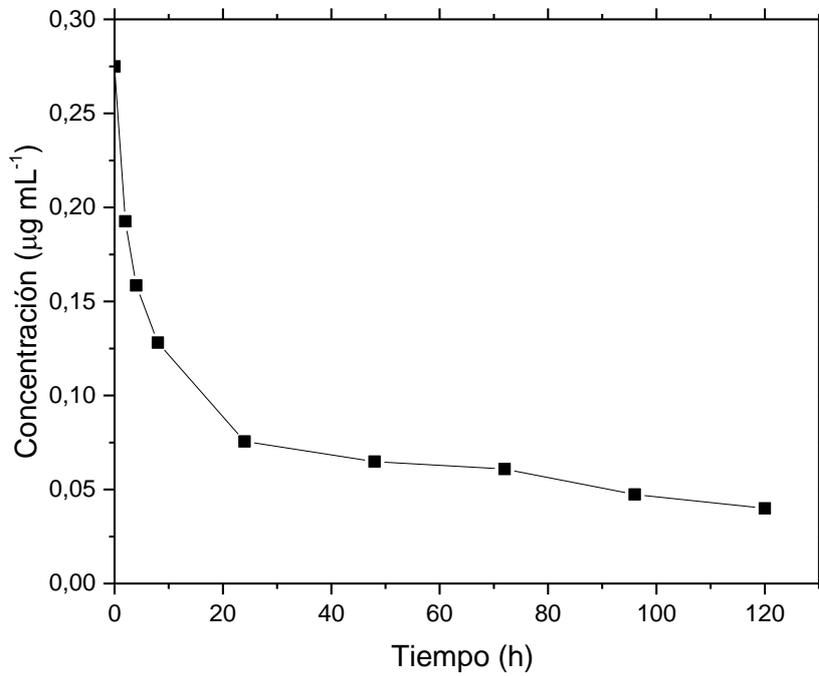


Figura IV. 2.6.- Estudio preliminar de liberación del encapsulado de salvia en polimerización interfacial durante 114 horas. Concentración en µg mL⁻¹.

Como en el caso de las microcápsulas de orégano por secado por atomización, la cinética de liberación de estos estudios también ha correspondido a orden 1. Siguiendo las mismas representaciones y las mismas ecuaciones que las presentadas anteriormente para el caso del orégano, las constantes halladas para cada uno de los aceites en cada uno de los casos fueron las siguientes:

$$K^{\text{oregano/PYA}}=0,274$$

$$K^{\text{salvia/GA}}=0,279$$

$$K^{\text{salvia/PYA}}=0,109$$

Se han obtenido las ecuaciones de la concentración liberada frente al tiempo en todos los casos. Se han hallado las constantes de liberación para los dos aceites esenciales encapsulados mediante los dos métodos (secado por atomización y polimerización interfacial). Los órdenes de cinética de liberación tenidos en cuenta han sido para todos ellos de orden 1.

A partir de constantes de liberación halladas, los tiempos de vida media de liberación (en horas) en los medios agresivos en los que se rompen las membranas serían los siguientes según la siguiente ecuación ⁽⁴⁾:

$$T_{1/2}=\ln 2/k \text{ (4)}$$

$$T_{1/2}^{\text{oregano/GA}}=3,45 \text{ h}$$

$$T_{1/2}^{\text{oregano/PYA}}=2,53 \text{ h}$$

$$T_{1/2}^{\text{salvia/GA}}=2,48 \text{ h}$$

$$T_{1/2}^{\text{salvia/PYA}}=6,36 \text{ h}$$

Según los resultados obtenidos, es posible concluir que el aceite esencial se encuentra en las microcápsulas y, que es liberado en su totalidad una vez la membrana se rompe, obteniéndose diferentes vidas medias de permanencia de los aceites en las disoluciones antes de su completa volatilización.

2.1.2. Microcápsulas de alginato obtenidas mediante extrusión-gelificación

Con el fin de evaluar la cantidad de aceite liberado de las microcápsulas de alginato se empleó un colorante, como ya se ha anotado anteriormente, junto a los aceites esenciales ya que el color de los aceites es casi inapreciable.

Para ello, en primer lugar se ha realizado un barrido en el espectrofotómetro de una disolución del aceite y el colorante al 1%. La longitud máxima obtenida para cada aceite ha sido:

- 647 nm para la disolución de colorante con aceite de orégano.
- 641 nm para la disolución de colorante con aceite de salvia.

En segundo lugar, se han realizado diluciones 1:2 respecto a la disolución madre con el fin de obtener una recta de calibrado para el aceite de orégano (Figura IV. 2.7) y otra para el aceite de salvia (Figura IV. 2.8).

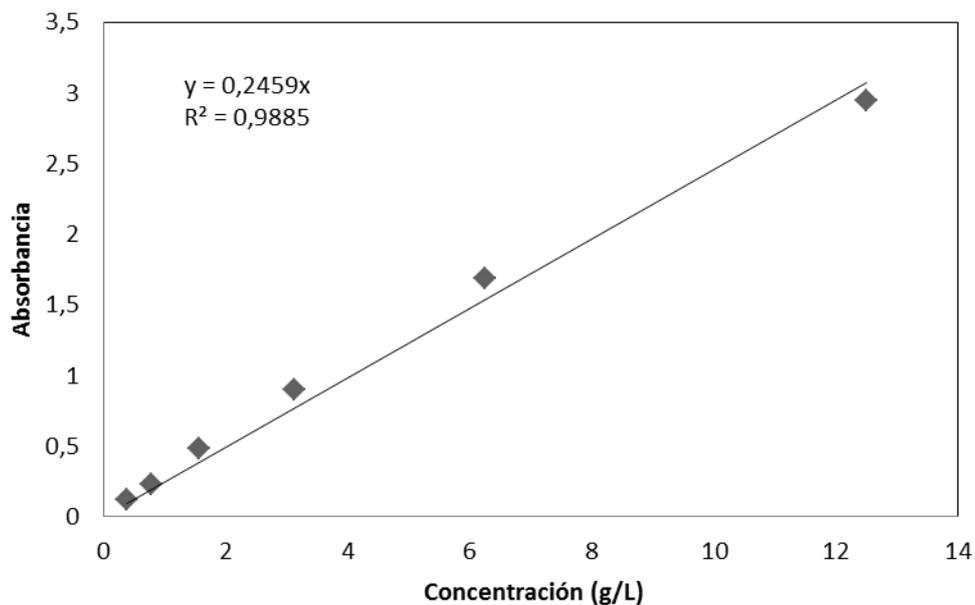


Figura IV. 2.7.- Recta de calibrado para las disoluciones de aceite de orégano.

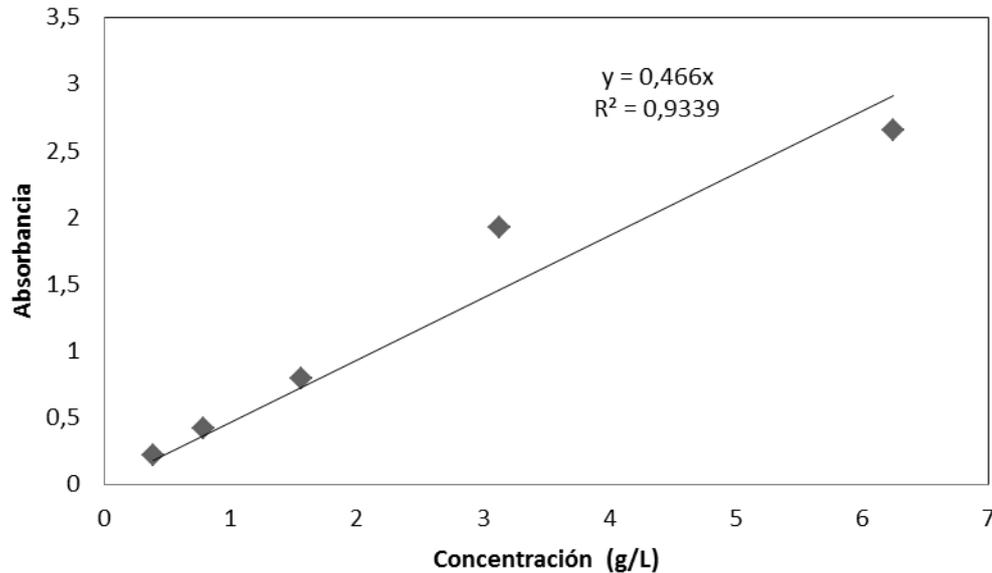


Figura IV. 2.8.- Recta de calibrado para las disoluciones de aceite de salvia.

Para este caso se tiene que la disolución de estudio tiene una concentración máxima de aceite esencial de 25 ppm, si todo el aceite esencial es encapsulado y liberado ⁽⁵⁾:

$$16,66 \text{ g aceite} / 66,66 \text{ g tot} = 0,25\% \text{ }^{(5)}$$

$$0,5 \text{ g de encapsulado (0,25\% w/w) en 5 ml de etanol} = 25 \text{ mg mL}^{-1} \text{ (25.000 } \mu\text{g mL}^{-1}\text{)}$$

En tercer lugar, se ha procedido a la rotura de las microcápsulas y a la valoración espectrofotométrica, para poder calcular en este caso la cantidad de aceite encapsulado, a partir de la ley de Lambert-Beer ⁽⁶⁾:

$$A = \epsilon dc \text{ }^{(6)}$$

Donde

A=Absorbancia;

ϵ =Coeficiente molar de extinción;

d= Distancia en cm;

c= Concentración molar.

Los resultados obtenidos son:

$$C_{\text{aceite oreg}} = 9.120 \mu\text{g mL}^{-1}$$

$$C_{\text{aceite sal}} = 3.820 \mu\text{g mL}^{-1}$$

En las Figura IV. 2.9 y Figura IV. 2.10 se muestra el perfil de liberación de los aceites en el medio de liberación en el que se destruye la membrana de alginato:

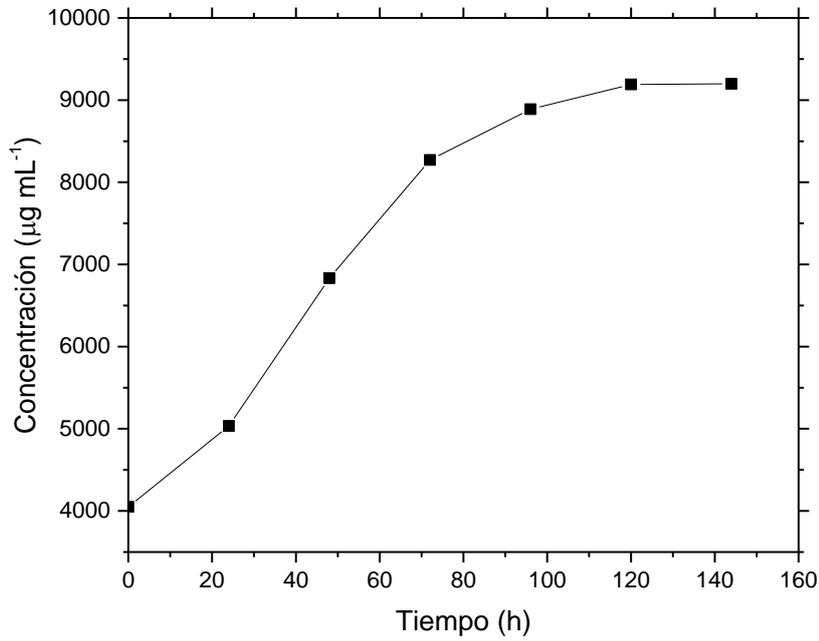


Figura IV. 2.9.- Estudio preliminar de liberación del encapsulado de orégano en co-extrusión durante 140 horas. Concentración en µg mL⁻¹.

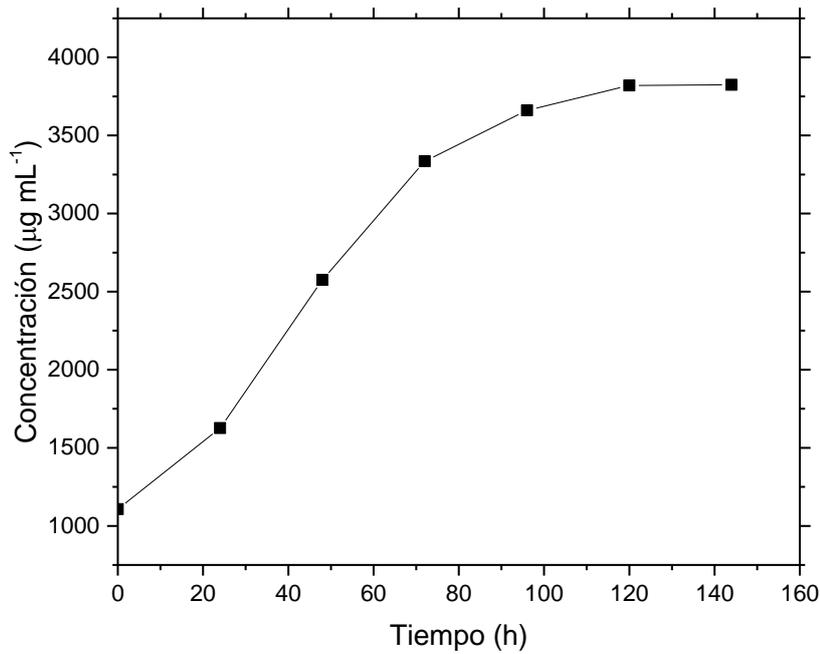


Figura IV. 2.10.- Estudio preliminar de liberación del encapsulado de salvia en co-extrusión durante 140 horas. Concentración en µg mL⁻¹.

En este caso, las gráficas son diferentes a las obtenidas en los casos de las microcápsulas de goma arábica y poliurea, pues en este caso la destrucción de la membrana (alginato) se produce progresivamente, liberando los aceites de forma gradual en el tiempo, a diferencia de los perfiles de liberación de las microcápsulas de goma arábica y poliurea, donde la rotura instantánea de las microcápsulas liberan los aceites en los primeros minutos produciéndose la posterior volatilización.

Las microcápsulas de alginato obtenidas por co-extrusión/gelificación tienen un tamaño mayor que las obtenidas por polimerización interfacial y secado por atomización, por ello, la cantidad de aceite encapsulado es también mayor.

Si se comparan los resultados del aceite encapsulado con respecto al teórico, se observa que el aceite encapsulado es bastante menor, esto es debido a las pérdidas de aceite en el momento en que se forman las gotas previamente a la reticulación del alginato.

2.2. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA

La actividad antimicrobiana se ha realizado a partir del Estándar ASTM E 2149-13 tanto de los aceites sin encapsular (Tabla IV. 2.1) como de los aceites microencapsulados con las diferentes membranas (Tabla IV. 2.2 y Tabla IV. 2.3).

Tabla IV. 2.1.- Reducción de la actividad antimicrobiana de los aceites.

Microorganismo	Origen	% REDUCCIÓN (cfu/mL)	
		Aceite salvia	Aceite orégano
Penicillium Citrinum	ATCC 1109	99,99	99,99
Rhizopus Oryzae	ATCC 11145	99,99	99,99
Salmonella Enterica	ATCC 14028	99,99	99,99
Escherichia Coli	ATCC 25922	99,99	99,99

Tabla IV. 2.2.- Reducción de la actividad antimicrobiana de las microcápsulas de aceite de salvia.

Microorganismo	Origen	% REDUCCIÓN (cfu/mL)		
		Microcápsulas Alg/salvia	Microcápsulas GA/salvia	Microcápsulas PYA/salvia
Penicillium Citrinum	ATCC 1109	96,30	95,00	92,50
Rhizopus Oryzae	ATCC 11145	5,90	0,00	0,00
Salmonella Enterica	ATCC 14028	97,10	99,96	98,79
Escherichia Coli	ATCC 25922	98,63	91,05	97,76

Tabla IV. 2.3.- Reducción de la actividad antimicrobiana de las microcápsulas de aceite de orégano.

Microorganismo	Origen	% REDUCCIÓN (cfu/mL)		
		Microcápsulas Alg/orégano	Microcápsulas GA/orégano	Microcápsulas PYA/orégano
Penicillium Citrinum	ATCC 1109	99,99	99,99	99,00
Rhizopus Oryzae	ATCC 11145	99,99	99,99	99,99
Salmonella Enterica	ATCC 14028	99,99	99,99	99,99
Escherichia Coli	ATCC 25922	99,99	99,99	99,99

Los aceites esenciales de salvia y orégano poseen una actividad antibacteriana y antifúngica muy elevada, obteniéndose más del 99% de reducción frente a los microorganismos ensayados. De los resultados anteriores puede decirse que el aceite de orégano posee un mejor comportamiento antimicrobiano que el aceite de salvia.

En el caso de los aceites esenciales microencapsulados el comportamiento sigue siendo igual de bueno, frente a estos microorganismos, que los aceites sin encapsular.

Por tanto, puede concluirse que:

- Las microcápsulas con las diferentes matrices contienen aceite esencial.
- El aceite esencial no ha perdido las propiedades por los diferentes procesos de encapsulación.

2.3. CONCLUSIONES PARCIALES

Estudio de liberación del aceite:

- Para realizar este ensayo ha sido necesario romper las membranas de las microcápsulas y, permitir la salida del aceite, para ello se han empleado diferentes medios: agua en el caso de las microcápsulas de goma arábica, ácido sulfúrico en el caso de las microcápsulas de poliurea y, etanol en las microcápsulas de alginato.
- El estudio de liberación de los aceites a partir de las microcápsulas de goma arábica y poliurea se ha realizado mediante medidas cromatográficas, obteniéndose para cada caso la constante de liberación, teniéndose en cuenta que los órdenes de las cinéticas de liberación han sido 1 para todos los casos.
- Para el estudio de liberación se ha tenido en cuenta el porcentaje de aceite superficial y el teórico encapsulado.
- A partir de las constantes de liberación se han calculado los tiempos a partir de los cuales todo el aceite está liberado en el medio. Los cuales son 3,45 h para las microcápsulas de orégano obtenidas mediante secado por atomización, 2,53 h para las microcápsulas de orégano obtenidas mediante polimerización interfacial, 2,48 h para las microcápsulas de salvia obtenidas mediante secado por atomización y 6,36 h para las microcápsulas de salvia obtenidas mediante polimerización interfacial.
- Por otra parte, el estudio de liberación de los aceites a partir de las microcápsulas de alginato se ha realizado mediante medidas espectrofotométricas, al emplear un colorante junto al aceite, pudiéndose calcular la concentración de aceite en cada caso a partir de las medidas de absorbancia.
- En este caso las microcápsulas de alginato en contacto con etanol liberan los aceites de forma progresiva, dado que la membrana se rompe gradualmente, consiguiéndose una liberación completa a las 100 horas de contacto aproximadamente.
- En todas las microcápsulas estudiadas se ha detectado la presencia de los aceites una vez eliminada la membrana.

Actividad antimicrobiana:

- Los aceites de salvia y orégano poseen una actividad antibacteriana y antifúngica muy elevada, obteniéndose más de un 99% de reducción frente a los microorganismos ensayados.

- Las membranas empleadas no poseen actividad antimicrobiana.
- Los test de actividad antibacteriana y antifúngica realizados sobre las diferentes microcápsulas muestran unos excelentes resultados, obteniéndose una media de más de un 95% de reducción frente a los microorganismos ensayados.
- Por tanto, puede concluirse que las microcápsulas contienen encapsulado el aceite esencial correspondiente y, que los aceites no han perdido sus propiedades por los diferentes procesos de encapsulación a los que han sido sometidos.

3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NO-TEJIDOS

3.1. GRAMAJES

El gramaje de los sustratos textiles de estudio es importante para sus aplicaciones. Por ello, se ha medido obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla IV. 3.1

Tabla IV. 3.1.- Gramajes de los sustratos de estudio.

MUESTRA	g/m ²
Yute alto gramaje	330
Yute bajo gramaje	250
Cáñamo	150
Sarmiento	150

3.2. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE DESINTEGRACIÓN

El cálculo de los siguientes criterios ha determinado la validez del ensayo:

- a) Porcentaje de reducción del contenido total de sólidos volátiles (SV): el porcentaje de reducción del contenido total en sólidos volátiles (R) entre el residuo sintético sólido y el compost obtenido al final del ensayo en cada biorreactor es menor del 30% (calculado según la ecuación siguiente (7)).

$$R = \frac{[m_i - (DM)_i - (VS)_i] - [m_f - (DM)_f - (VS)_f]}{[m_i - (DM)_i - (VS)_i]} \times 100 \quad (7)$$

Donde:

R= Porcentaje de reducción del contenido total de sólidos volátiles (SV)

m_i= masa inicial

m_f= masa final

DM_i=Masa inicial del residuo seco

DM_f= Masa final del residuo seco

VS_i=Masa inicial VS residuo

VS_f= Masa final del compost seco

Las Tablas IV.3.2- IV.3.5 muestran los datos y resultados de la determinación de R para cada réplica del sustrato ensayado, así como el grado de desintegración promedio:

Tabla IV. 3.2.- Porcentaje de reducción del contenido en sólidos volátiles de la muestra de yute de alto gramaje.

	R1	R2	R3
Masa inicial residuo húmedo, mi (g)	1.005,8	1.007,6	1.005,1
Masa inicial residuo seco, (DM)i (%/100)	0,41	0,41	0,41
Contenido inicial SV residuo, (VS)i (%/100)	76,08	76,08	76,08
Masa final del compost húmedo, mf (g)	165,10	188,00	212,50
Masa final compost seco, (DM)i (%/100)	0,33	0,33	0,33
Contenido final SV residuo, (VS)f (%/100)	63,99	63,99	63,99
Porcentaje de reducción del contenido total SV, R (%)	88,86	87,33	85,65

Tabla IV. 3.3.- Porcentaje de reducción del contenido en sólidos volátiles de la muestra de yute de bajo gramaje.

	R1	R2	R3
Masa inicial residuo húmedo, mi (g)	1.013,0	1.006,8	1.001,6
Masa inicial residuo seco, (DM)i (%/100)	0,41	0,41	0,41
Contenido inicial SV residuo, (VS)i (%/100)	76,08	76,08	76,08
Masa final del compost húmedo, mf (g)	209,70	202,40	215,00
Masa final compost seco, (DM)i (%/100)	0,33	0,33	0,33
Contenido final SV residuo, (VS)f (%/100)	63,99	63,99	63,99
Porcentaje de reducción del contenido total SV, R (%)	85,95	86,35	85,43

Tabla IV. 3.4.- Porcentaje de reducción del contenido en sólidos volátiles de la muestra de cáñamo.

	R1	R2	R3
Masa inicial residuo húmedo, mi (g)	1.005,3	1.002,2	1.013,7
Masa inicial residuo seco, (DM)i (%/100)	0,41	0,41	0,41
Contenido inicial SV residuo, (VS)i (%/100)	76,08	76,08	76,08
Masa final del compost húmedo, mf (g)	250,00	192,70	192,30
Masa final compost seco, (DM)i (%/100)	0,33	0,33	0,33
Contenido final SV residuo, (VS)f (%/100)	63,99	63,99	63,99
Porcentaje de reducción del contenido total SV, R (%)	83,12	86,95	87,12

Tabla IV. 3.5.- Porcentaje de reducción del contenido en sólidos volátiles de la muestra de sarmiento.

	R1	R2	R3
Masa inicial residuo húmedo, mi (g)	1.005,8	1.007,6	1.005,1
Masa inicial residuo seco, (DM)_i (%/100)	0,41	0,41	0,41
Contenido inicial SV residuo, (VS)_i (%/100)	76,08	76,08	76,08
Masa final del compost húmedo, mf (g)	355,70	198,30	495,30
Masa final compost seco, (DM)_i (%/100)	0,33	0,33	0,33
Contenido final SV residuo, (VS)_f (%/100)	63,99	63,99	63,99
Porcentaje de reducción del contenido total SV, R (%)	75,99	86,64	66,55

Como se observa el porcentaje de reducción del contenido de sólidos volátiles (SV) es mayor del 30% para todas las muestras, por lo que el test está validado.

- b) Variabilidad de los resultados: los grados de desintegración para las tres réplicas de la muestra no deben diferir más de un 10%.

Las Tablas IV.3.6- IV.3.9 muestran la variabilidad de los resultados de los grados de desintegración obtenidos para cada réplica.

Tabla IV. 3.6.- Variabilidad de los grados de desintegración entre las tres réplicas de la muestra de yute de alto gramaje.

	R1	R2	R3
Grado de desintegración, Di (%)	100	100	100
Variabilidad máxima entre réplicas	0		

Tabla IV. 3.7.- Variabilidad de los grados de desintegración entre las tres réplicas de la muestra de yute de bajo gramaje.

	R1	R2	R3
Grado de desintegración, Di (%)	100	100	100
Variabilidad máxima entre réplicas	0		

Tabla IV. 3.8.- Variabilidad de los grados de desintegración entre las tres réplicas de la muestra de cáñamo.

	R1	R2	R3
Grado de desintegración, Di (%)	100	100	100
Variabilidad máxima entre réplicas	0		

Tabla IV. 3.9.- Variabilidad de los grados de desintegración entre las tres réplicas de sarmiento.

	R1	R2	R3
Grado de desintegración, Di (%)	100	100	100
Variabilidad máxima entre réplicas	0		

Como se observa la variabilidad máxima entre réplicas no supera en ninguno de los casos el 10 % por lo que el test queda perfectamente validado.

El grado de desintegración para cada réplica (D_i) se ha calculado como la diferencia porcentual entre la masa seca inicial de la muestra (m_i) y, la masa seca de la muestra recuperada tras el tamizado (m_f) (Ecuación (8)). El grado de desintegración de la muestra se considera como el promedio de los grados de desintegración obtenidos para cada réplica (Norma ISO 20200:2004).

$$Df = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (8)$$

Dónde:

D_f = grado de desintegración

m_i = masa seca inicial

m_f = masa seca final

Las Tablas IV.3.10- IV.3.13 muestran los datos y resultados del ensayo de desintegración final para cada réplica de la muestra (R1, R2 y R3), así como el grado de desintegración promedio de la muestra.

Tabla IV. 3.10.- Grado de desintegración final de la muestra de yute alto gramaje.

	R1	R2	R3
Masa inicial de la muestra seca, m_i (g)	18,1	17,8	18,6
Masa final de la muestra seca, m_f (g)	0	0	0
Grado de desintegración, D_f (%)	100,00	100,00	100,00
Grado de desintegración promedio D(%)	100,00		

El grado de desintegración a los 85 días es del 100%

Tabla IV. 3.11.- Grado de desintegración final de la muestra de yute bajo gramaje.

	R1	R2	R3
Masa inicial de la muestra seca, m_i (g)	18,1	17,8	18,6
Masa final de la muestra seca, m_f (g)	0	0	0
Grado de desintegración, D_f (%)	100,00	100,00	100,00
Grado de desintegración promedio D(%)	100,00		

El grado de desintegración a los 81 días es del 100%.

Tabla IV. 3.12.- Grado de desintegración final de la muestra de cáñamo.

	R1	R2	R3
Masa inicial de la muestra seca, m_i (g)	18,1	17,8	18,6
Masa final de la muestra seca, m_f (g)	0	0	0
Grado de desintegración, D_f (%)	100,00	100,00	100,00
Grado de desintegración promedio D(%)	100,00		

El grado de desintegración a los 54 días es del 100%

Tabla IV. 3.13.- Grado de desintegración final de la muestra de sarmiento.

	R1	R2	R3
Masa inicial de la muestra seca, mi (g)	18,1	17,8	18,6
Masa final de la muestra seca, mf (g)	0	0	0
Grado de desintegración, Df (%)	100,00	100,00	100,00
Grado de desintegración promedio D(%)	100,00		

El grado de desintegración a los 76 días es del 100%

A partir de los resultados anteriores es posible concluir que las cuatro muestras analizadas se han desintegrado completamente antes de los 90 días establecidos en la norma, no recuperándose ninguna fracción de muestra en el último tamizado. Así pues, todas las muestras alcanzan un porcentaje de desintegración final del 100%.

En el caso de las muestras de no tejido de cáñamo y sarmiento presentan una velocidad mayor de desintegración que los tejidos de yute, 54 y 76 días respectivamente, superando en el caso de los dos tejidos de yute los 80 días.

Cada una de las muestras ha alcanzado la desintegración total a diferente tiempo como se muestra en la Tabla IV. 3.14:

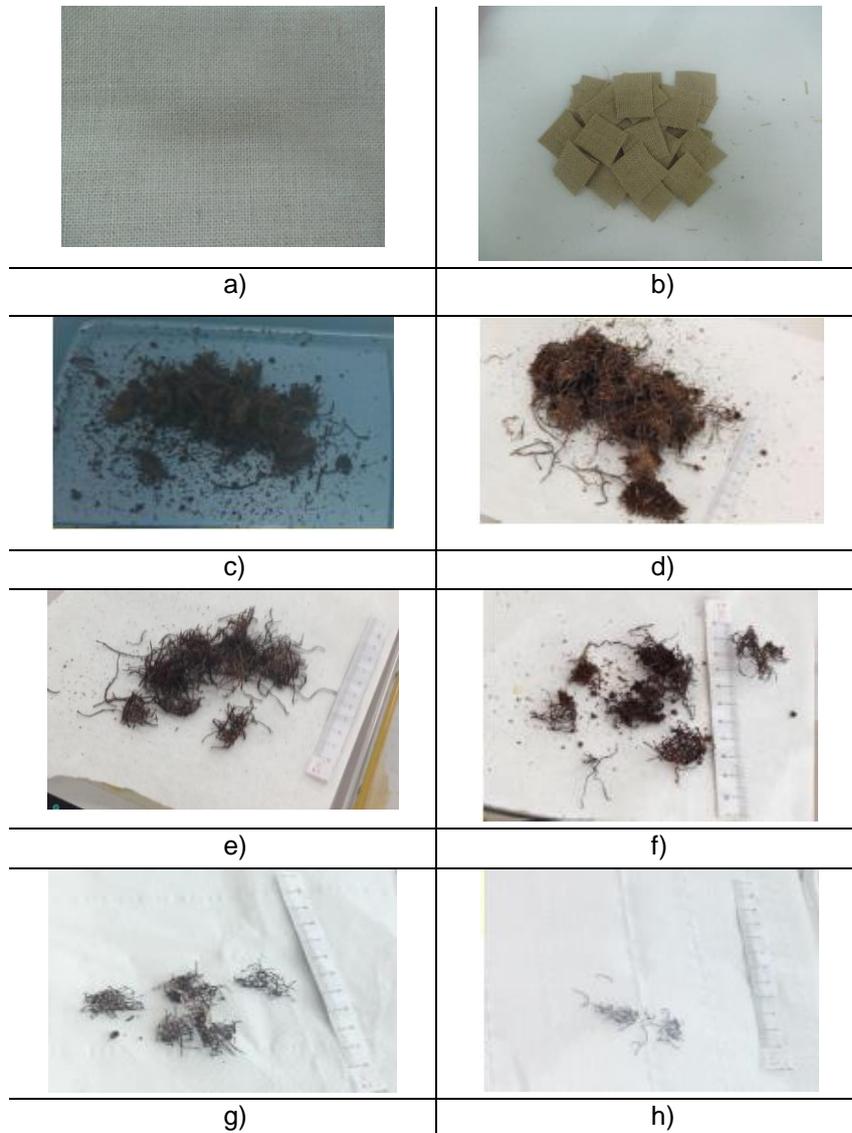
Tabla IV. 3.14.- Días que tarda la muestra en desintegrar por completo.

MUESTRA	DIAS PARA LA DESINTEGRACIÓN
Yute alto gramaje	85
Yute bajo gramaje	81
Cáñamo	54
Sarmiento	76

Siendo la muestra de cáñamo la que se desintegra a mayor velocidad.

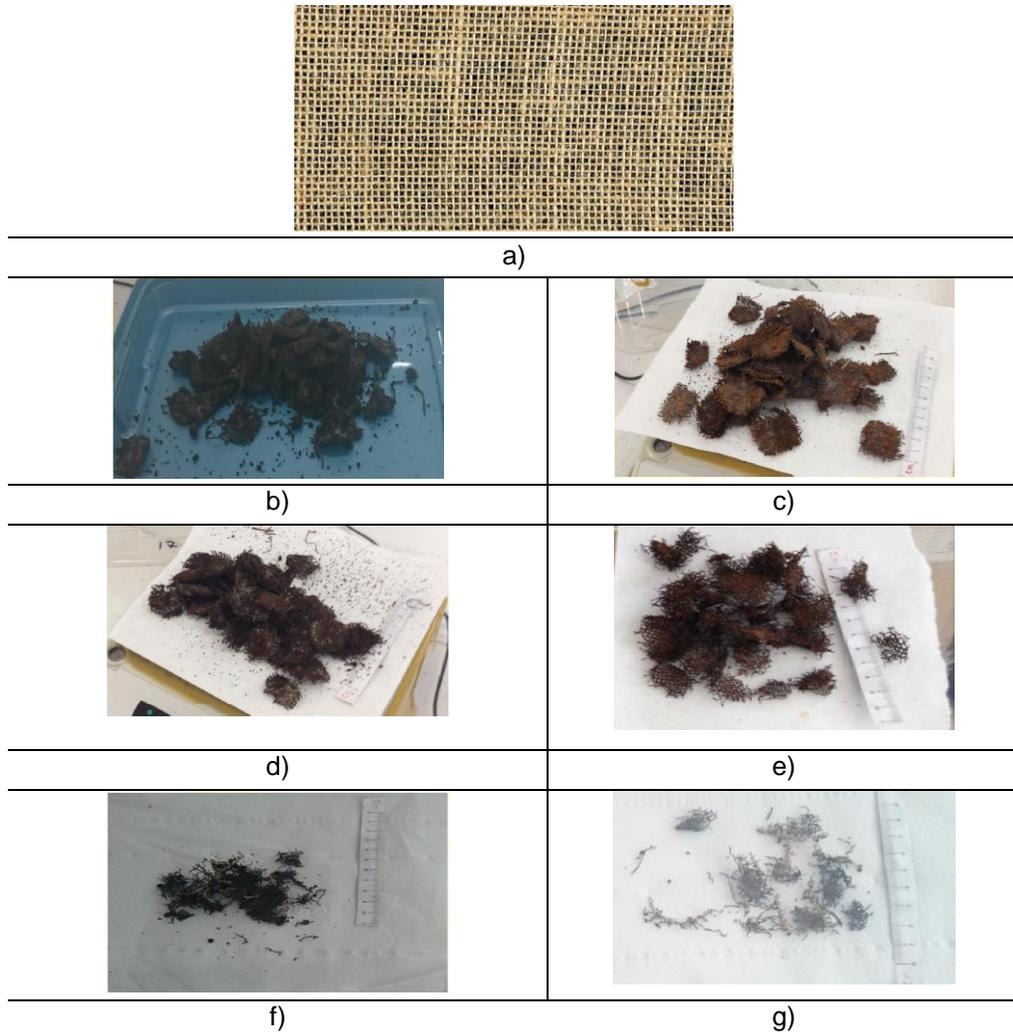
En las Tablas IV.3.15 - IV.3.18 se muestran las imágenes de la evolución de la desintegración de las muestras:

Tabla IV. 3.15.- Imágenes de la desintegración del tejido de yute de alto gramaje. a) Tejido original; b) A los 0 días; c) A los 36 días; d) A los 43 días; e) A los 51 días; f) A los 65 días; g) A los 76 días y h) A los 81 días.



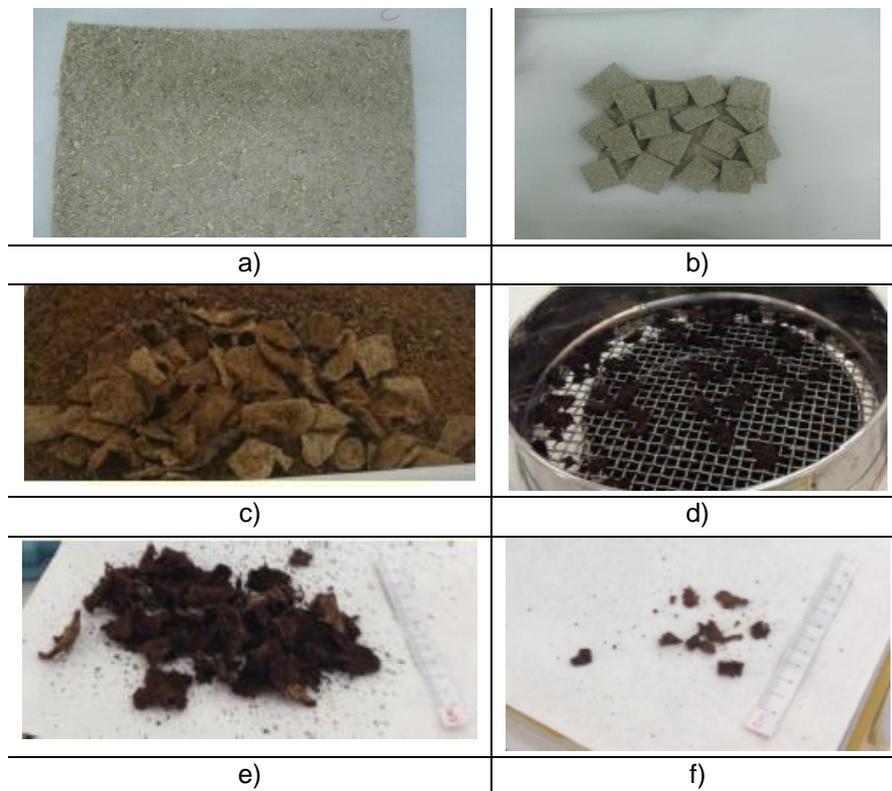
En las imágenes de la Tabla IV. 3.15 se observa perfectamente que conforme transcurre el tiempo los prototipos de tejido de yute van perdiendo su forma y consistencia, siendo simplemente un enmarañamiento de fibras, hasta que finalmente en la última imagen se observa que la cantidad de sustrato es considerablemente menor que a lo introducido en un principio.

Tabla IV. 3.16.- Imágenes de la desintegración del tejido de yute de bajo gramaje. a) Tejido original a los 0 días; b) A los 36 días; c) A los 43 días; d) A los 51 días; e) A los 65 días; f) A los 76 días y g) A los 81 días.



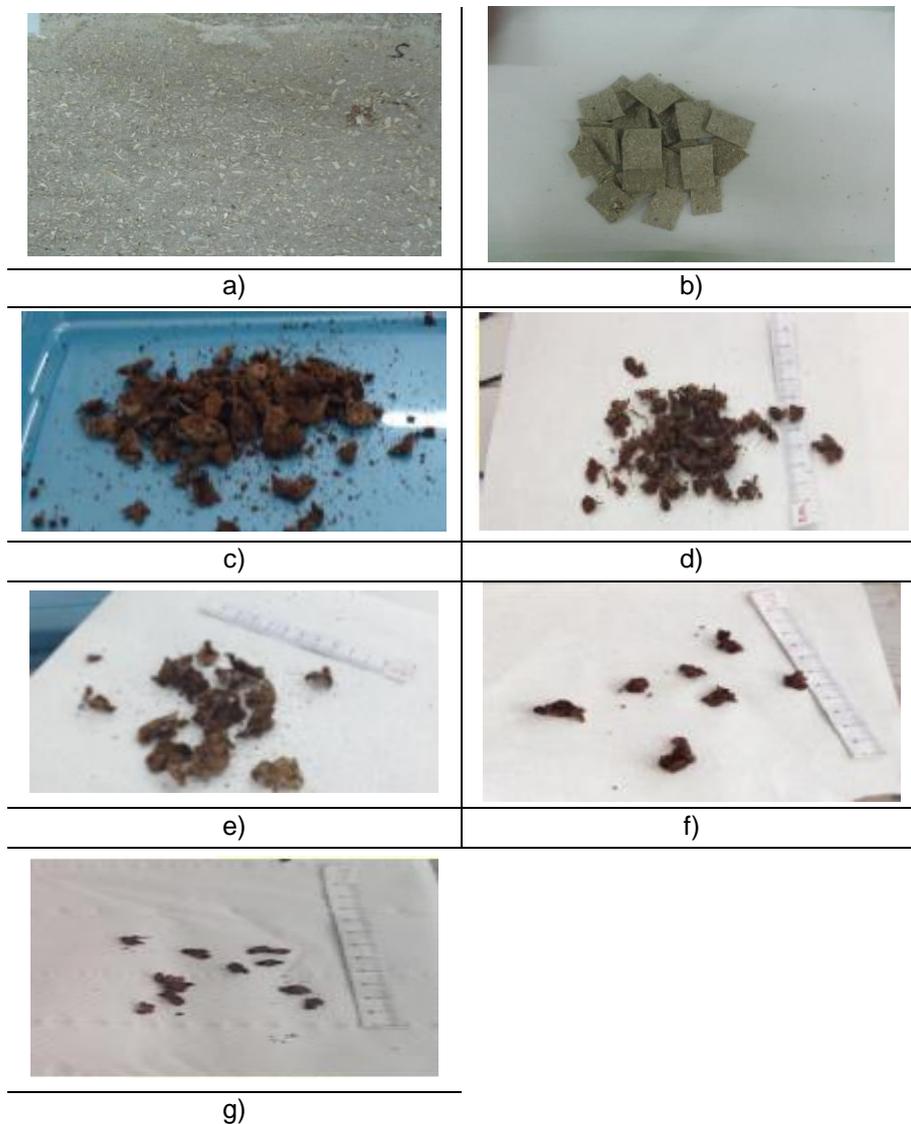
En las imágenes de la Tabla IV. 3.16 se observa el mismo comportamiento que en la Tabla IV. 3.15, conforme transcurre el tiempo los prototipos yute de van perdiendo su forma y consistencia, siendo simplemente un enmarañamiento de fibras, hasta que finalmente en la última imagen se observa que la cantidad de sustrato es considerablemente menor que a lo introducido en un principio.

Tabla IV. 3.17.- Imágenes de la desintegración del no tejido de cáñamo. a) Tejido original; b) A los 0 días; c) A los 36 días; d) A los 43 días; e) A los 51 días.



En este caso, al tratarse de un no tejido la desintegración es más rápida que en el caso de los tejidos de calada de yute ensayados, tal y como se observa en las imágenes de la Tabla IV. 3.17. La acción de los microorganismos deshace la estructura consolidada del no tejido.

Tabla IV. 3.18.- Imágenes de la desintegración del no tejido de sarmiento. a) Tejido original; b) A los 0 días; c) A los 36 días; d) A los 43 días; e) A los 51 días; f) A los 65 días; g) A los 76 días y h) A los 81 días.



En la Tabla IV. 3.18 se muestran las imágenes de desintegración del no tejido de sarmiento, en las cuales se observa el mismo comportamiento que en el caso del no tejido de cáñamo.

3.3. CONCLUSIONES PARCIALES

Desintegración:

- Todos los sustratos textiles ensayados se ha desintegrado completamente a los 90 días de estudio que establece la norma.
- Los tiempos de desintegración completa han sido diferentes para cada muestra:
 - 85 días en el caso del sustrato de yute de alto gramaje.
 - 81 días para el sustrato de yute de bajo gramaje.
 - 76 días para en no tejido de sarmiento.
 - 54 días en el caso del no tejido de cáñamo.
- La diferencia entre una más rápida o más lenta desintegración se encuentran por una parte en la estructura del tejido, cuanto más compacto más difícil de desintegrarse, así como en la naturaleza de la materia empleada ya que algunas fibras ofrecen mayor resistencia que otras.
- El sustrato seleccionado para estudiar su funcionalización ha sido el no tejido de cáñamo por su elevada capacidad de desintegración.

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS NO-TEJIDOS FUNCIONALIZADOS

4.1. DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA PENETRACIÓN DE AGUA

El ensayo de columna de agua se ha realizado tanto al no tejido sin ningún tipo de recubrimiento, como a los no tejidos con el recubrimiento de alginato y de quitosano para determinar la influencia del recubrimiento en este parámetro.

En la Tabla IV. 4.1 se muestran los resultados obtenidos:

Tabla IV. 4.1.- Resultados del ensayo de Columna de agua

	1	2	3	PROMEDIO
	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)
ORIGINAL (no tejido sin recubrimiento)	3,00	4,00	3,00	3,33
No tejido con recubrimiento quitosano	8,00	8,00	7,00	7,67
No tejido con recubrimiento alginato	8,00	8,00	8,00	8,00

A partir de los resultados se observa que los sustratos de no tejidos ensayados tienen un valor de columna de agua muy bajo, aunque con el recubrimiento el valor aumenta ligeramente siguen siendo valores bajos que, demuestran que el agua atraviesa con facilidad el sustrato. Por tanto, puede concluirse que el recubrimiento empleado para fijar las microcápsulas no afecta a la permeabilidad al agua del sustrato.

4.2. DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA AL MOJADO SUPERFICIAL

El ensayo de rociado se ha realizado a todos los prototipos a los que se les ha aplicado las microcápsulas de salvia y orégano, obtenidas por los diferentes métodos (secados por atomización (SA), polimerización interfacial (PI) y co-extrusión/gelificación (CO) con los dos recubrimientos.

En la Tabla IV. 4.2 se muestran los resultados obtenidos:

Tabla IV. 4.2.- Resultados del ensayo de rociado

Muestra	ISO	AATCC
Chi_original	1	50
Chi_15SA/oreg	1	50
Chi_15SA/sal	1	50
Chi_15PI/sal	0	0
Chi_15PI/oreg	1	50
Chi_30SA/oreg	1	50
Chi_30SA/sal	1	50
Chi_30PI/sal	0	0
Chi_30PI/oreg	0	0
Chi_15CO/sal	0	0
Chi_30CO/sal	1	50
Chi_15CO/oreg	1	50
Chi_30CO/oreg	1	50
Alg_original	1	50
Alg_15SA/sal	1	50
Alg_15PI/oreg	1	50
Alg_30PI/oreg	1	50
Alg_30PI/sal	0	0
Alg_15SA/oreg	1	50
Alg_15SA/sal	1	50
Alg_30SA/oreg	1	50
Alg_30SA/sal	1	50
Alg_15CO/oreg	1	50
Alg_30CO/oreg	1	50
Alg_15CO/sal	1	50
Alg_30CO/sal	1	50

Los resultados obtenidos tienen su interpretación según norma:

- ISO 1 (AATCC 50): Mojado completo de la superficie superior por encima de los puntos de rociado.
- ISO 0 (AATCC 0): Mojado completo de la superficie superior e inferior

Si se observa la Tabla IV. 4.2 no existen diferencias significativas entre unos sustratos y otros.

De este ensayo se han recogido las aguas de rociado para evaluar si el agua ha arrastrado las microcápsulas depositadas sobre los no tejidos, y los no tejidos han sido secados a 60°C en una estufa (Memmert, Alemania) para la observación de las microcápsulas en el microscopio.

4.3. DETERMINACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS EN LAS AGUAS.

Las aguas recogidas de los ensayos de rociado han sido analizadas en Mastersizer 3000 E (Malvern Instruments Ltd, UK), con el fin de detectar las microcápsulas que se han desprendido del no-tejido por acción del agua.

Tras las medidas realizadas puede concluirse que el equipo no detecta la presencia de microcápsulas, lo cual es debido a la baja o nula concentración de microcápsulas en las aguas.

4.4. DETERMINACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS SOBRE LOS NO-TEJIDOS

Para determinar la presencia de las microcápsulas sobre los no-tejidos, éstos se han observado al microscopio, electrónico y óptico según el tipo de microcápsula, antes y después del ensayos de rociado.

En la Figura IV. 4.1 se muestran las microcápsulas de orégano empleando el quitosano como polímero para el recubrimiento observadas en el microscopio electrónico:

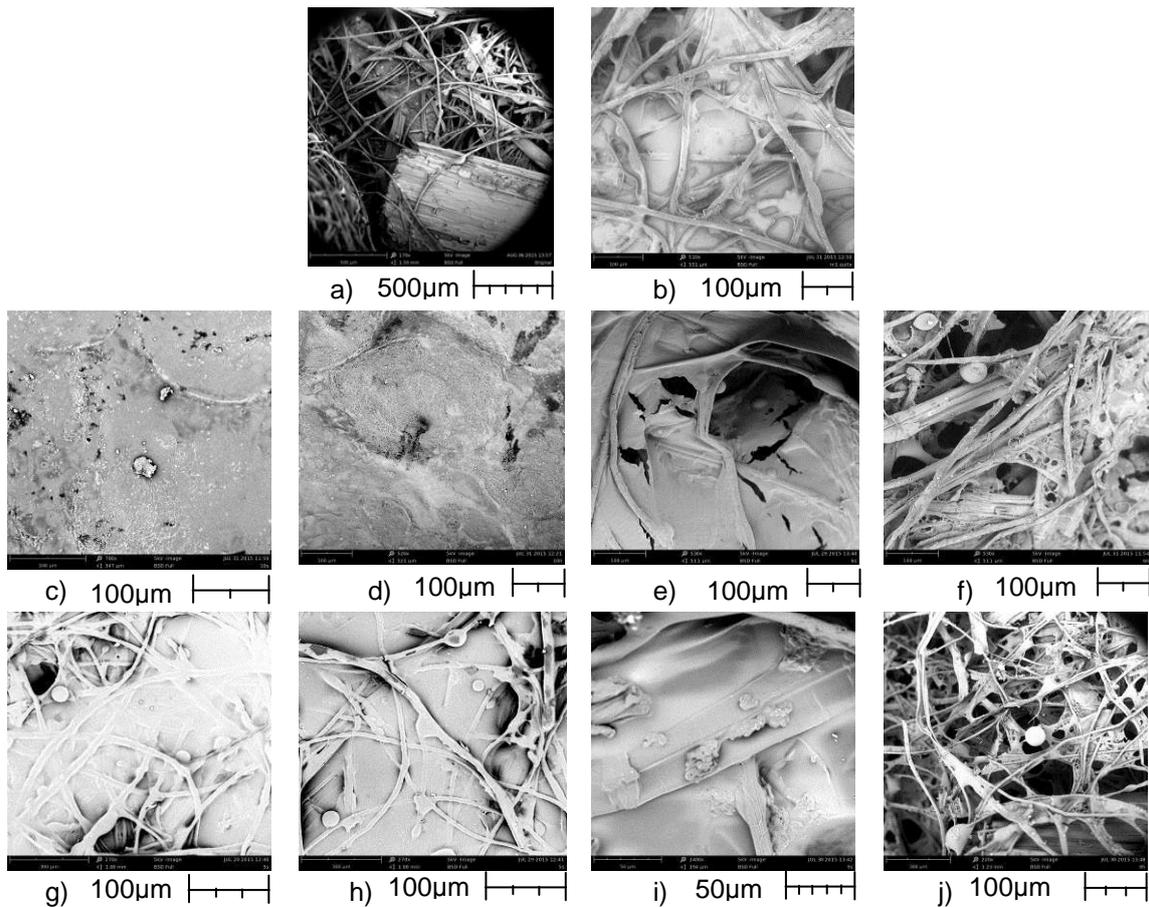


Figura IV. 4.1.- Imágenes obtenidas del microscopio electrónico de los diferentes no tejidos. a) No tejido a 200 aumentos sin recubrimiento; b) Chi_original a 520 aumentos; c) Chi_15SA/oreg antes rociado a 500 aumentos; d) Chi_15SA/oreg después rociado a 520 aumentos; e) Chi_30SA/oreg antes del rociado a 530 aumentos; f) Chi_30SA/oreg después del rociado a 530 aumentos; g) Chi_15PI/oreg antes del rociado a 530 aumentos; h) Chi_15PI/oreg después del rociado a 550 aumentos; i) Chi_30PI/oreg antes del rociado a 500 aumentos; j) Chi_30PI/oreg después del rociado a 550 aumentos.

En la Figura IV. 4.2 se muestran las microcápsulas de orégano empleando el quitosano como polímero para el recubrimiento observadas en el microscopio óptico:



Figura IV. 4.2.- Imágenes obtenidas del microscopio óptico a 200 aumentos de los diferentes no tejidos. a) Chi_15CO/oreg antes del rociado; b) Chi_15CO/oreg después del rociado; c) Chi_30PI/oreg antes del rociado; d) Chi_30PI/oreg después del rociado

En la Figura IV. 4.3 se muestran las microcápsulas de salvia empleando el quitosano como polímero para el recubrimiento:

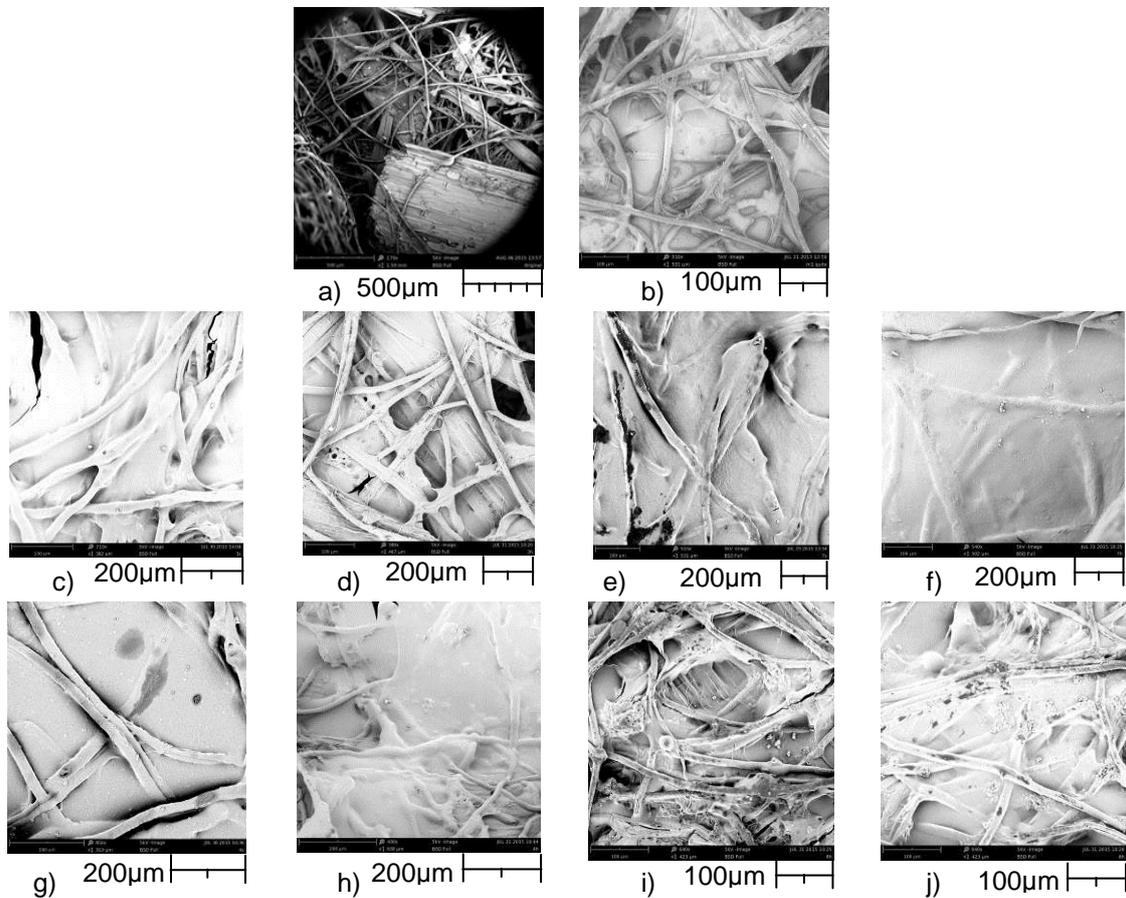


Figura IV. 4.3.- Imágenes obtenidas del microscopio de los diferentes no tejidos. a) No tejido sin recubrimiento a 200 aumentos; b) Chi_original a 520 aumentos; c) Chi_15SA/sal antes rociado a 530 aumentos; d) Chi_15SA/sal después rociado a 540 aumentos; e) Chi_30SA/ sal antes del rociado a 540 aumentos; f) Chi_30SA/sal después del rociado a 520 aumentos; g) Chi_15PI/ sal antes del rociado a 500 aumentos; h) Chi_15PI/ sal después del rociado a 520 aumentos; i) Chi_30PI/ sal antes del rociado a 530 aumentos; j) Chi_30PI/ sal después del rociado a 540 aumentos.

En la Figura IV. 4.4 se muestran las microcápsulas de salvia empleando el quitosano como polímero para el recubrimiento observadas en el microscopio óptico:



Figura IV. 4.4.- Imágenes obtenidas del microscopio de los diferentes no tejidos: a) Chi_15CO/ sal antes del rociado; b) Chi_15CO/ sal después del rociado; c) Chi_30PI/ sal antes del rociado; d) Chi_30PI/ sal después del rociado

En las imágenes es posible observar el recubrimiento de quitosano sobre las fibras del no-tejido y, las microcápsulas, tanto antes como después del ensayo de rociado, lo cual demuestra que el recubrimiento protege las microcápsulas del agua en el caso de fuertes lluvias.

En el caso de las microcápsulas de goma arábiga, el agua que quede retenida en la estructura polimérica del gel de quitosano, permitirá la liberación del activo conforme el agua es absorbida por el recubrimiento y, al ser la membrana soluble en agua.

Por otra parte, en las imágenes de las microcápsulas de PYA éstas están retenidas también entre la estructura del polímero protegiendo las microcápsulas, manteniéndolas retenidas sobre el tejido.

En cuanto a las microcápsulas de alginato, estas se han observado mediante el microscopio óptico, diferenciándolas de la red del polímero incluso a simple vista. El alginato liberará el aceite esencial de su interior, conforme de degrade la membrana.

Por último, la concentración de microcápsulas añadidas también se observa rápidamente, cuanto mayor concentración se añade más microcápsulas se distinguen en las imágenes.

En la Figura IV. 4.5 se muestran las microcápsulas de orégano empleando el alginato como polímero para el recubrimiento mediante microscopía electrónica:

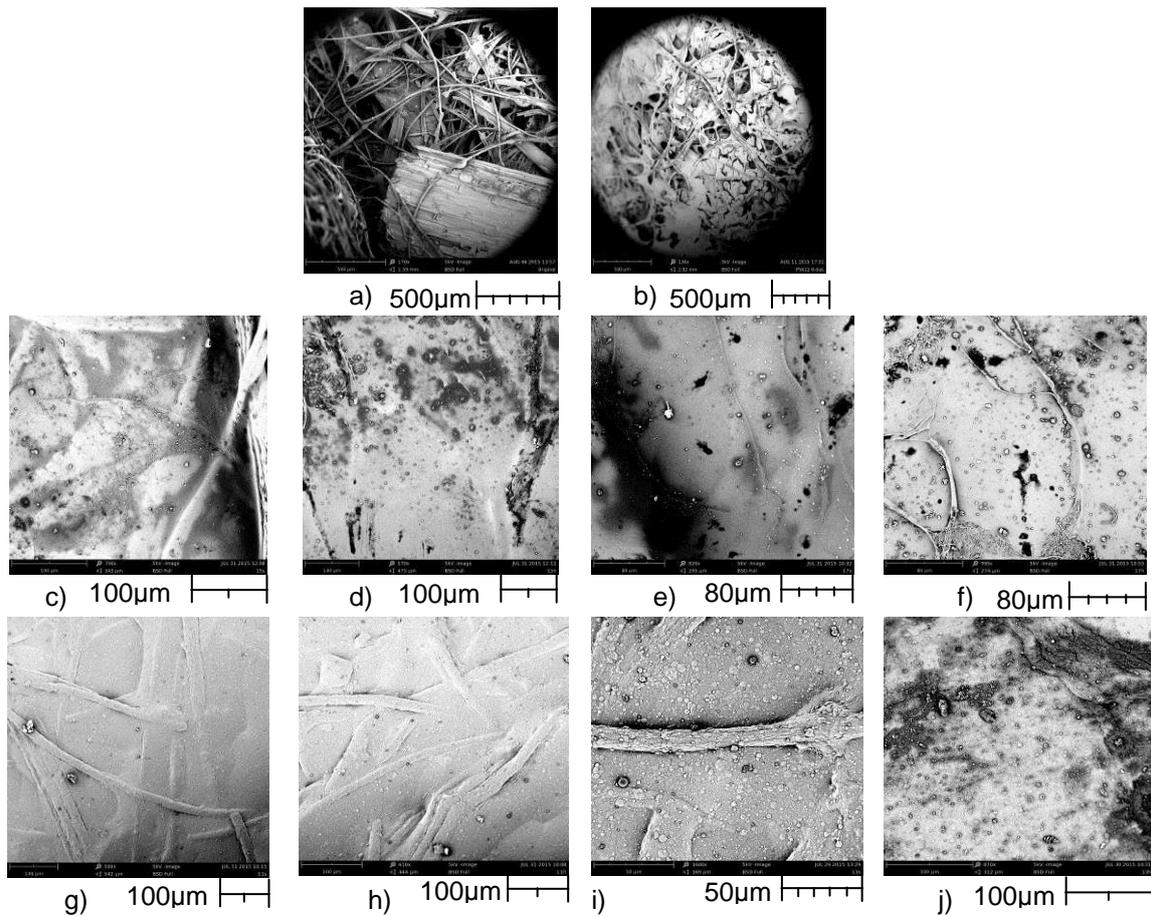


Figura IV. 4.5.- Imágenes obtenidas del microscopio de los diferentes no tejidos. a) No tejido sin recubrimiento a 200 aumentos; b) Alg_original a 230 aumentos; c) Alg _15SA/oreg antes rociado a 530 aumentos; d) Alg _15SA/oreg después rociado a 520 aumentos; e) Alg _30SA/oreg antes del rociado a 920 aumentos ; f) Alg _30SA/oreg después del rociado a 920 aumentos; g) Alg _15PI/oreg antes del rociado a 500 aumentos; h) Alg _15PI/oreg después del rociado a 520 aumentos; i) Alg _30PI/oreg antes del rociado a 1000 aumentos j) Alg _30PI/oreg después del rociado a 980 aumentos.

En la Figura IV. 4.6 se muestran las microcápsulas de orégano empleando el quitosano como polímero para el recubrimiento observadas en el microscopio óptico:



Figura IV. 4.6.- Imágenes obtenidas del microscopio óptico a 200 aumentos de los diferentes no tejidos. a) Alg _30PI/oreg después del rociado; b) Alg _15CO/oreg antes del rociado; c) Alg _15CO/oreg después del rociado; d) Alg _30PI/oreg después del rociado

En la Figura IV. 4.7 se muestran las microcápsulas de salvia empleando el alginato como polímero para el recubrimiento mediante microscopía electrónica:

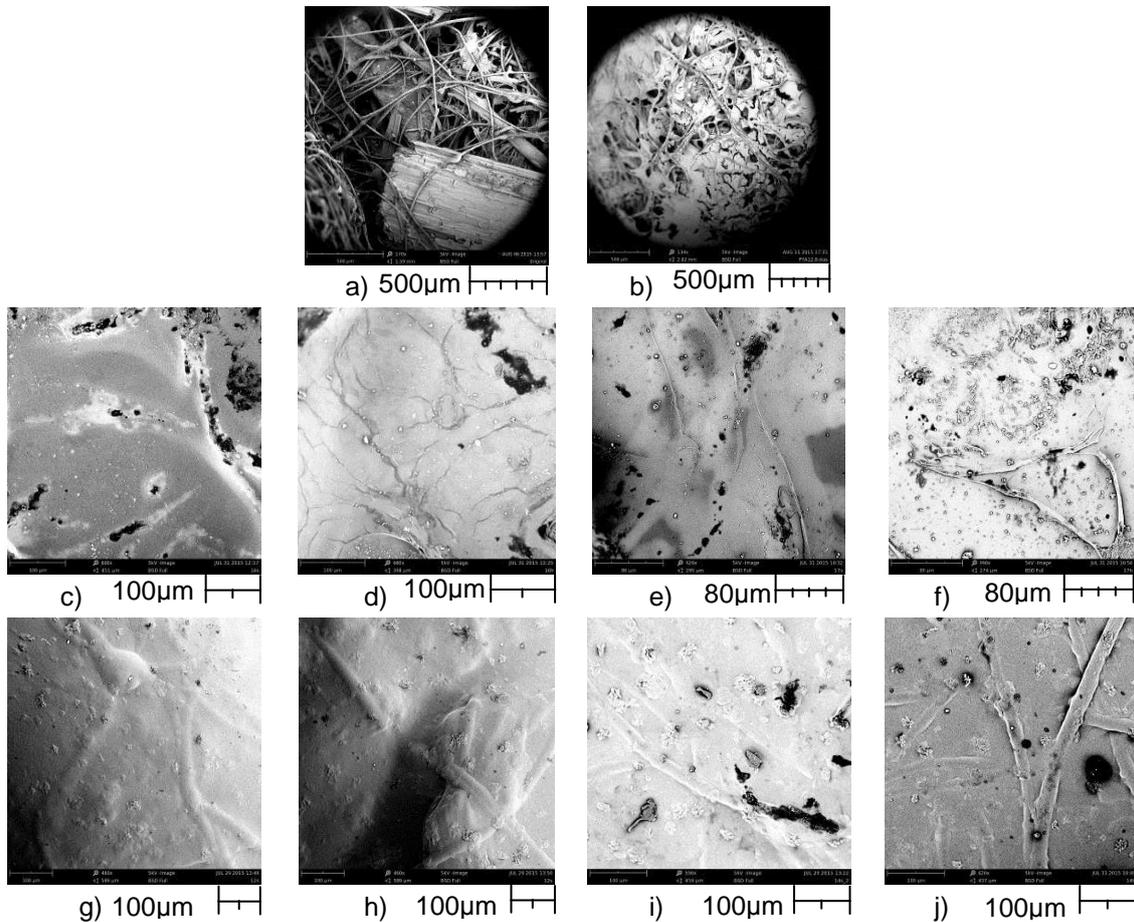


Figura IV. 4.7.- Imágenes obtenidas del microscopio electrónico de los diferentes no tejidos. a) No tejido sin recubrimiento a 200 aumentos; b) Alg_original a 230 aumentos; c) Alg _15SA/sal antes rociado a 530 aumentos; d) Alg _15SA/ sal después rociado a 550 aumentos; e) Alg _30SA/ sal antes del rociado a 550 aumentos; f) Alg _30SA/ sal después del rociado a 900 aumentos; g) Alg _15PI/ sal antes del rociado a 850 aumentos; h) Alg _15PI/ sal después del rociado a 500 aumentos; i) Alg _30PI/ sal antes del rociado a 1000 aumentos; j) Alg _30PI/ sal después del rociado a 980 aumentos.

En la Figura IV. 4.8 se muestran las microcápsulas de salvia empleando el quitosano como polímero para el recubrimiento observadas en el microscopio óptico:



Figura IV. 4.8.- Imágenes obtenidas del microscopio óptico a 200 aumentos de los diferentes no tejidos. a) Alg_15CO/ sal antes del rociado; b) Alg_15CO/ sal después del rociado; c) Alg_30PI/ sal antes del rociado; d) Alg_30PI/ sal después del rociado

En las imágenes es posible observar el recubrimiento de alginato sobre las fibras del no-tejido y, las microcápsulas, tanto antes como después del ensayo de rociado, lo cual demuestra que el recubrimiento de alginato protege las microcápsulas de torrentes de aguas al igual que el recubrimiento de quitosano. Pero en este caso el no-tejido presenta mayor rigidez que el de quitosano.

4.5. DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA INTEMPERIE

Tras la exposición a la intemperie durante más de 30 días de los sustratos textiles se han analizado cada 4 días los sustratos (medida de la pérdida de peso y observación microscópica), con el fin de determinar la viabilidad de los mismos en condiciones reales.

Los prototipos que se han expuesto son los de las microcápsulas de aceite de orégano empleando como agente de recubrimiento el quitosano a la mayor concentración de microcápsulas. Se han seleccionado estos prototipos por dos razones:

- La actividad antimicrobiana es mayor en el aceite de orégano.
- El quitosano ofrece mejores características al no tejido.
- La cantidad de aceite encapsulado en el caso del orégano es mayor que en la salvia.

La monitorización de las constantes meteorológicas ha sido importante para conocer el comportamiento de los no tejidos expuestos. Para ello, se ha consultado diariamente una base de datos meteorológica homologada (Figura IV. 4.9) de la zona en la que se han expuesto los prototipos:

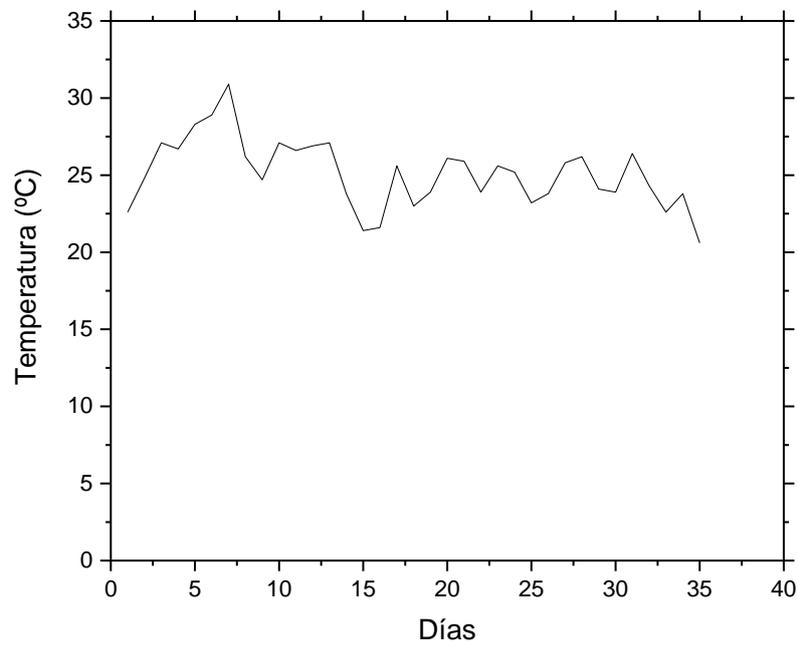
**Datos de la estación meteorológica:**

Altitud (msnm): 413

Posición geográfica: 38° 48' 41.76" N, 00° 24' 37.08" W

Figura IV. 4.9.-AVAMET

A continuación se muestra la evolución meteorológica en esos 30 días (Figura IV. 4.10- V. 4.13):

**Figura IV. 4.10.-Evolución de las temperaturas**

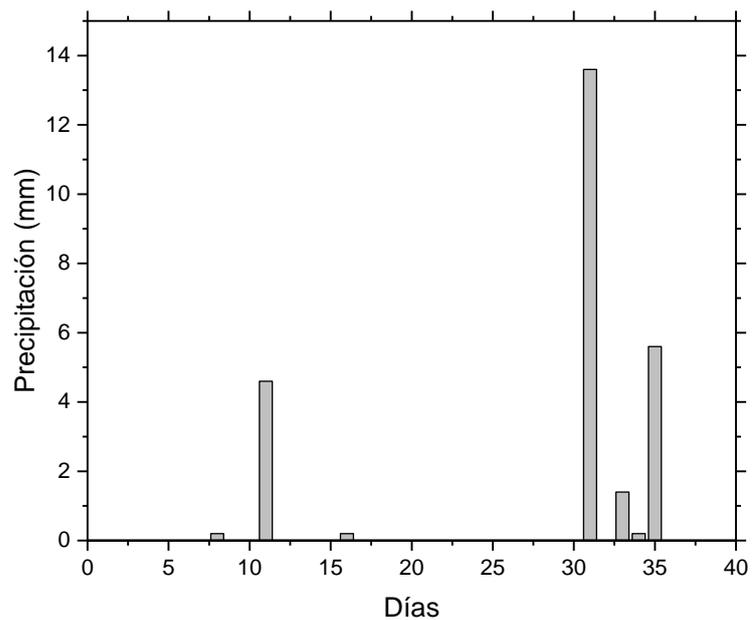


Figura IV. 4.11.-Evolución de las precipitaciones

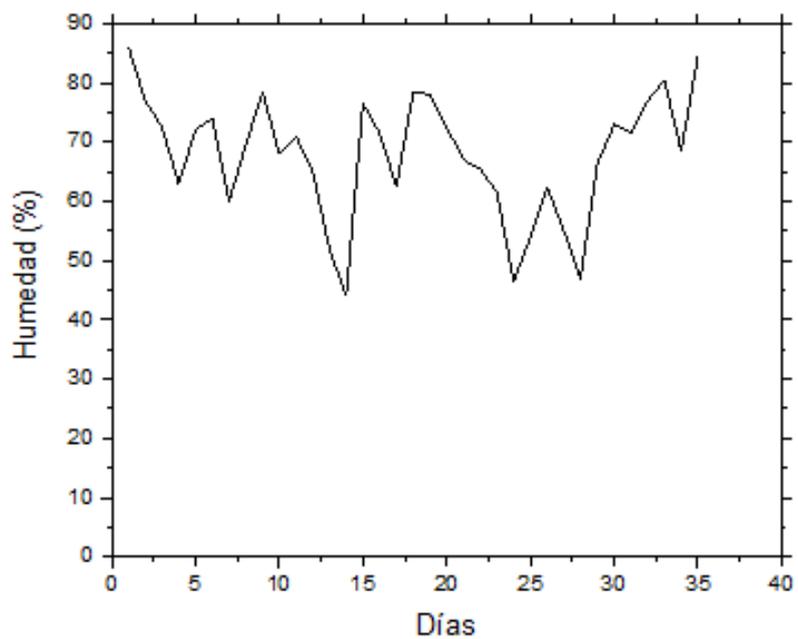


Figura IV. 4.12.-Evolución de la humedad

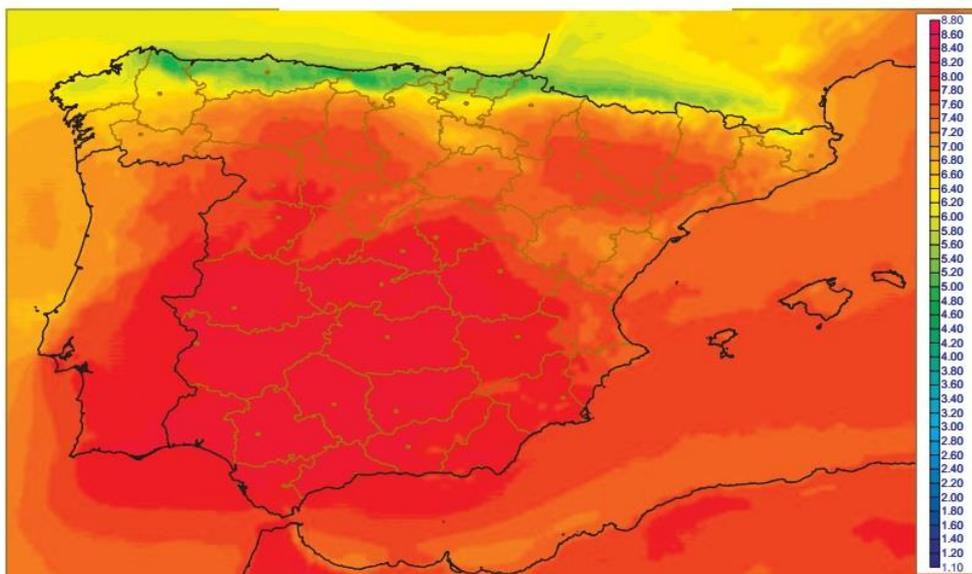


Figura IV. 4.13.-Radiación solar

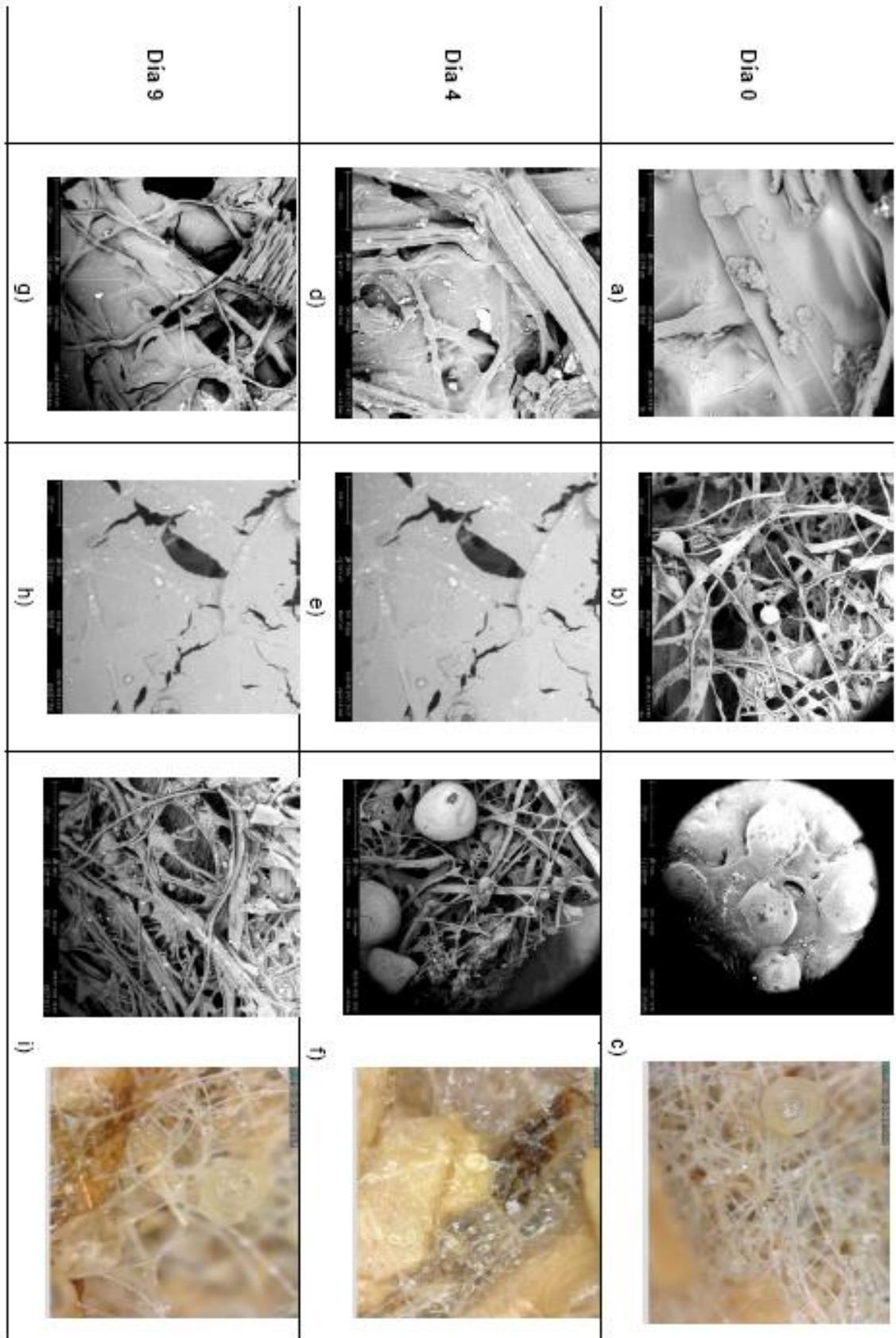
A continuación, en la Tabla IV. 4.3 se muestran los resultados de la pérdida de masa de los prototipos durante su exposición:

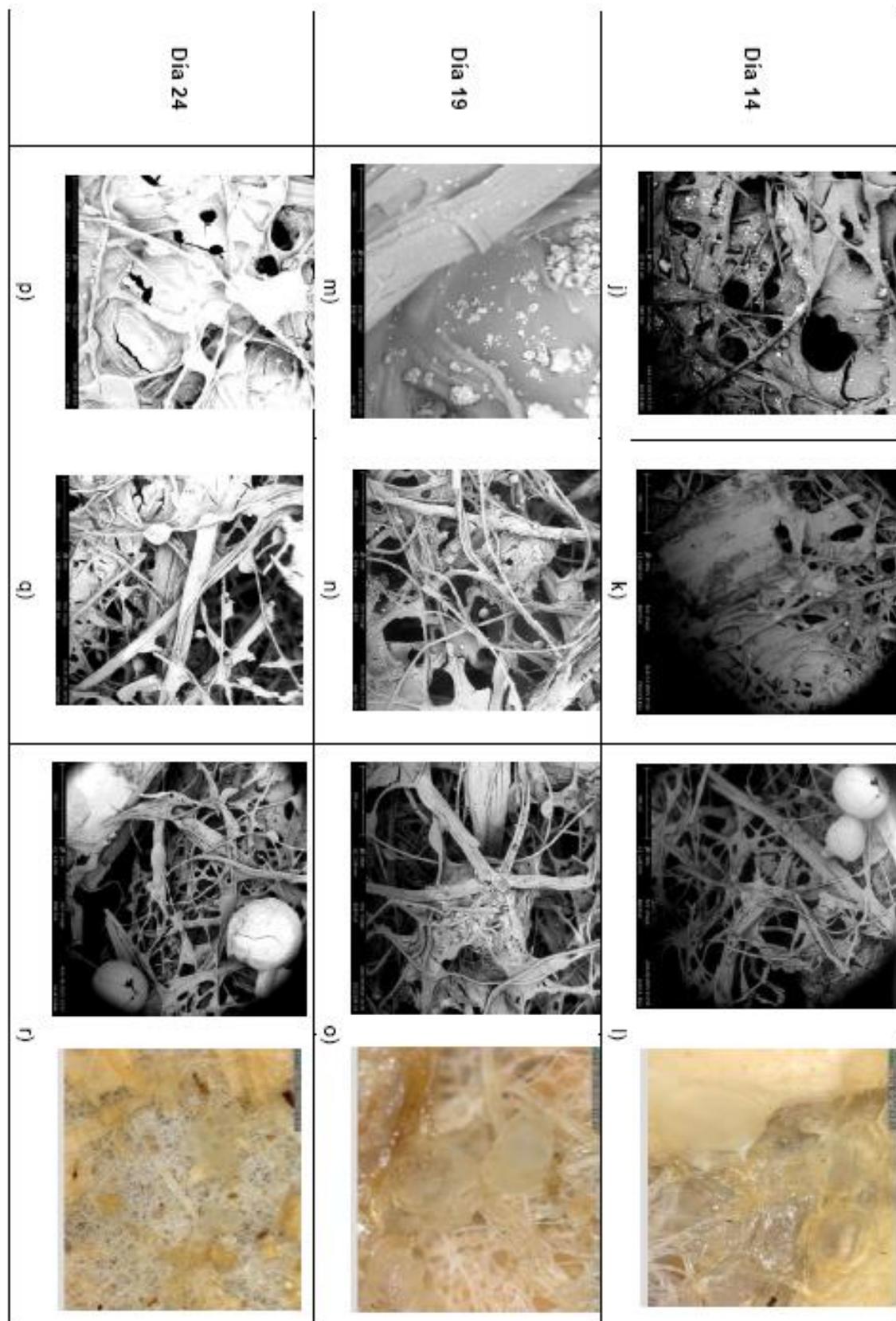
Tabla IV. 4.3.- Masa antes y después de la exposición a la intemperie.

Referencia	Días de exposición	m_i (g)	m_f (g)
SA_30oreg_chi	4	1,5	1,5
PI_30oreg_chi		1,4	1,3
CO_30oreg_chi		1,2	1,2
SA_30oreg_chi	9	1,6	1,4
PI_30oreg_chi		1,2	1,2
CO_30oreg_chi		1,1	1,1
SA_30oreg_chi	14	1,4	1,3
PI_30oreg_chi		1,1	1,1
CO_30oreg_chi		1,4	1,2
SA_30oreg_chi	19	1,5	1,4
PI_30oreg_chi		1,4	1,2
CO_30oreg_chi		1,5	1,4
SA_30oreg_chi	24	1,2	1,1
PI_30oreg_chi		1,5	1,3
CO_30oreg_chi		1,5	1,3
SA_30oreg_chi	29	1,5	1,4
PI_30oreg_chi		1,6	1,4
CO_30oreg_chi		1,3	1,2
SA_30oreg_chi	35	1,5	1,4
PI_30oreg_chi		1,4	1,2
CO_30oreg_chi		1,3	1,1

La cual no es muy significativa si se observan los resultados, esto es debido a que los prototipos no se han desintegrado tras su exposición a la intemperie, pues no se han enterrado, ni han entrado en contacto directo con el suelo, con el objetivo de evitar la desintegración y, poder observar el comportamiento de las microcápsulas.

En la Figura IV. 4.14 se muestran las imágenes obtenidas al microscopio electrónico y óptico de los tejidos tras la diferente exposición a la intemperie:





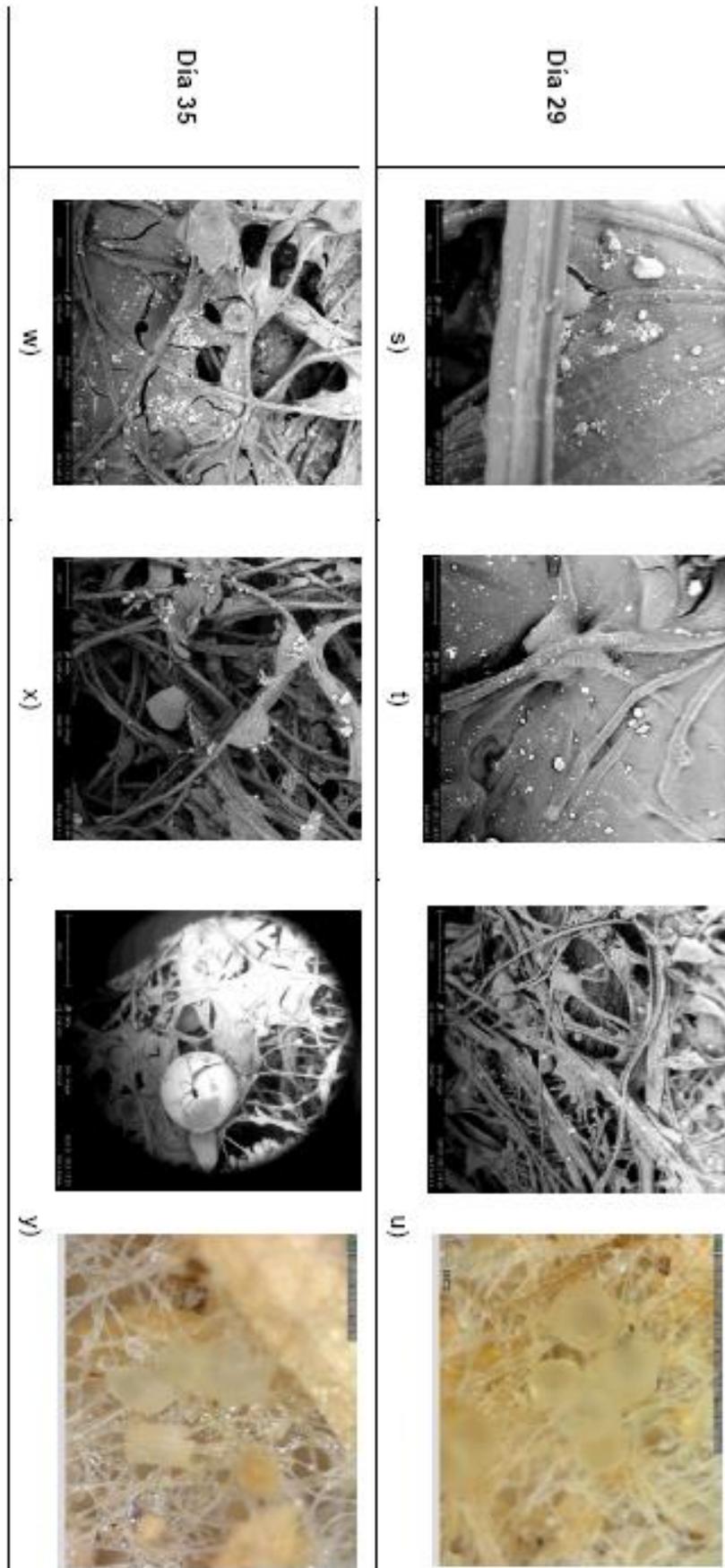


Figura IV. 4.14.- Imágenes obtenidas del microscopio de los diferentes no tejidos. a) SA_30oreg_chi al Día 0; b) PI_30oreg_chi al Día 0; c) CO_30oreg_chi al Día 0; d) SA_30oreg_chi al Día 4; e) PI_30oreg_chi al Día 4; f) CO_30oreg_chi al Día 4; g) SA_30oreg_chi al Día 9; h) PI_30oreg_chi al Día 9; i) CO_30oreg_chi al Día 9; j) SA_30oreg_chi al Día 14; k) PI_30oreg_chi al Día 14; l) CO_30oreg_chi al Día 14; m) SA_30oreg_chi al Día 19; n) PI_30oreg_chi al Día 19; o) CO_30oreg_chi al Día 19; p) SA_30oreg_chi al Día 24; q) PI_30oreg_chi al Día 24; r) CO_30oreg_chi al Día 24; s) SA_30oreg_chi al Día 29; t) PI_30oreg_chi al Día 29; u) CO_30oreg_chi al Día 29; w) SA_30oreg_chi al Día 36; x) PI_30oreg_chi al Día 36; y) CO_30oreg_chi al Día 36

A partir de las imágenes es posible observar por una parte el recubrimiento de quitosano sobre el tejido, el cual forma una estructura o red polimérica sobre el tejido. Conforme avanzan los días de exposición, esta estructura se va degradando, pudiéndose observar roturas en la red y una apariencia más quebradiza en el polímero. A partir de esta observación es posible concluir, que el polímero empleando como ligante de las diferentes microcápsulas va perdiendo propiedades mecánicas por la exposición a la intemperie, lo cual permitirá que las microcápsulas queden más expuestas, y vayan liberando los aceites esenciales.

Por otra parte, se observan las microcápsulas depositadas sobre los no tejidos, conforme aumenta el tiempo de exposición el número de microcápsulas disminuye sobre la superficie del tejido, y en algunos de los casos pueden observarse las microcápsulas rotas lo que indica que ya se ha liberado el aceite esencial.

En los últimos días de exposición se produjeron fuertes lluvias, hay que mencionar pues que los no tejidos mantuvieron la consistencia, en ningún momento han perdido la estructura, lo cual viene demostrado en que la pérdida de peso entre antes y después de la exposición es mínima y, seguramente debida a la degradación del recubrimiento de quitosano. Durante este periodo, es donde es posible observar un menor número de microcápsulas sobre el tejido, en el caso de las microcápsulas de goma arábiga estas se han solubilizado y, en los otros dos casos la membrana (de alginato y poliurea) se ha roto liberando el aceite esencial.

4.6. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA

La actividad antimicrobiana se ha determinado a los prototipos de no tejido de cáñamo tanto funcionalizado con las microcápsulas de orégano empleando el quitosano como medio ligante, como al no tejido sin funcionalizar y funcionalizado sólo con quitosano. Este ensayo se ha realizado a partir del Estándar ASTM E 2149-13 y, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV. 4.4:

Tabla IV. 4.4.- Reducción de la actividad antimicrobiana de los prototipos de no tejidos funcionalizados

Microorganismo	Origen	% REDUCCIÓN (cfu/mL)				
		Original	Chi_ original	Chi_ 30SA/ oreg	Chi_ 30PI/ oreg	Chi_ 30CO/ oreg
Penicillium Citrinum	ATCC 1109	0,00	0,00	60,75	99,99	99,99
Rhizopus Oryzae	ATCC 11145	0,00	5,00	99,99	99,99	99,99
Salmonella Enterica	ATCC 14028	0,00	37,32	99,62	97,49	99,99
Escherichia Coli	ATCC 25922	0,00	61,33	92,24	98,29	99,99

Como se observa en la Tabla IV. 4.4 los sustratos textiles a los que se ha añadido las microcápsulas que contienen orégano presentan un buen comportamiento antimicrobiano, con una reducción de la población de las bacterias estudiadas por encima del 90% en todos los tipos de microcápsulas estudiadas.

4.7. CONCLUSIONES PARCIALES

Resistencia a la penetración de agua (Columna de agua):

- Los materiales de recubrimiento estudiados para fijar las microcápsulas, quitosano y alginato, no afectan a la penetración del agua a través de la muestra, pues los valores son muy similares a los del no tejido de residuo de cáñamo sin recubrimiento.

Resistencia al mojado superficial (Rociado):

- Todas las muestras de tejido de residuo de cáñamo ensayadas, tanto con el recubrimiento de quitosano como con el de alginato, presentan un mojado completo de la superficie superior en el que se han depositado las microcápsulas independientemente de la concentración de microcápsulas aplicadas.

Análisis de las aguas de rociado:

- En el equipo de medida no se detecta la presencia de microcápsulas en las aguas recogidas del ensayo de rociado, lo cual es debido a una muy baja o nula concentración de microcápsulas, y por tanto ratifica que los materiales empleados para fijar las microcápsulas actúan perfectamente.

Análisis de los tejidos mediante microscopia:

- Se observa que existen microcápsulas sobre los tejidos después del rociado, siempre mediante la comparación de las imágenes de los tejidos antes del ensayo.
- Se observan microcápsulas tanto en los no tejidos en los que se aplicó la concentración de 15 como la de 30 g/l.
- Se selecciona el tejido de mayor concentración para el resto de pruebas a realizar con el recubrimiento de quitosano, pues ofrece mayor manejabilidad de los sustratos al no aumentar la rigidez del tejido como ocurre con el alginato.
- Se seleccionan las microcápsulas de orégano para el resto de pruebas a realizar pues su acción antimicrobiana es mayor.

Determinación de resistencia a la intemperie:

- El no tejido mantiene la estructura tras los días de exposición, sin producirse una desintegración del mismo, ya que no estaba en contacto directo con la tierra y, en consecuencia fuera de la acción de microorganismos.
- El polímero de quitosano empleado como material para fijar las microcápsulas a los no tejidos sufre una degradación con el tiempo debido a los agentes ambientales (radiación UV, lluvias, etc). Lo cual provoca una mayor exposición de las microcápsulas a la acción de agentes externos.
- Conforme aumenta el tiempo de exposición se observa menor cantidad de microcápsulas, en los prototipos con las microcápsulas de goma arábica, puesto que son solubles en agua, este comportamiento se acentúa tras las abundantes lluvias de los últimos días de exposición. Con lo cual puede concluirse que conforme la membrana se ha ido solubilizando el aceite de orégano se ha ido liberando gradualmente.
- Las microcápsulas de poliurea y alginato, que no son solubles en agua, pueden observarse en la superficie del no tejido y, muchas de ellas tras la exposición aparecen rotas lo cual indica que el aceite esencial ha sido liberado.

Determinación de la capacidad antimicrobiana:

- Los resultados obtenidos demuestran que el no tejido empleado como sustrato base no presenta un buen comportamiento antimicrobiano. Por su parte, el no tejido en el que sólo se ha aplicado el polímero de recubrimiento (quitosano) presenta una ligera actividad antimicrobiana, pues el quitosano presenta esta propiedad. Al añadir las microcápsulas que contienen el aceite esencial de orégano este comportamiento mejora sustancialmente, obteniéndose una capacidad antimicrobiana frente a todos los microorganismos estudiados.

5. BIBLIOGRAFIA

IV. 1.- Martins. E, Renard. D, Davy. J and Poncelet. D. (2014) Oil core microcapsules by inverse gelation technique. *Journal of microencapsulation*,

IV. 2.-Soliman. EA, El-Moghazy. AY, El-Din. M and Massoud. MA. (2013) Microencapsulation of essential oils within alginate: Formulation and in vitro evaluation of antifungal activity. *J Encapsul Adsorp Sci*, **3**, 48–55.

IV. 3.- Serp, D., Mueller. M, Stockar.U and I.W. Marison. (2002) Low-temperature electron microscopy for the study of pol-ysaccharide ultrastructures in hydrogels. II. Effect of temperature on the structure of Ca²⁺-alginate beads, *Biotechnology and Bioengineering*, **79**, 253-259.

IV. 4.- Chan. E.S, Lee. B.B, Pogaku. R and Poncelet. D. (2009) Prediction models for shape and size of ca-alginate macrobeads produced through extrusion-dripping method. *Journal of Colloid and Interface Science*, **338**(1), 63-72

IV. 5.-. Kumar Singh. A, Panner. R and Sivakumar.T (2010) Isolation, characterisation and formulation properties of a new plant gum obtained from mangifera indica. *Int J Pharm Biomed Res*, 1(2), 35-41

IV. 6.-. Okoye. E.I, Onyekweli. A and Kunle.O (2012) Solid State Characterization of Anacardium occidentale Gum. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, **4**(19),3709-3716.

IV. 7.-. Chonan. Y, Matsuba. G, Hioki. J, Itoh. T and Akizuki. T Crystal Structure Analysis for Polyurea. Proceeding of the 12th Asian Textile Conference.

IV. 8.-. Ferrulli. O (2014) Tesis Doctoral: Damage sensing and self-healing materials through microencapsulation process. Politecnico di Milano.

IV. 9.-. Soares. J.P, Santos. J.E, Chierice, G.O and Cavalheiro. (2004) T.G Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt. *Eclética Química*, **29**(2), 53-56.

IV. 10.-. Rajendran. A and Basu. S.K (2009) Alginate-Chitosan Particulate System for Sustained Release of Nimodipine. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, **8**(5): 433-440.

IV. 11.-. Mørch. Y.A (2008) Novel Alginate Microcapsules for Cell Therapy -A study of the structure-function relationships in native and structurally engineered alginates. *Norwegian University of Science and Technology*. ISSN 1503-8181

- IV. 12.-** Schulz.H, Özkan.G and Barkansa.M (2005) Characterisation of essential oil plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, **39**, 249–256.
- IV. 13.-** Kumar Singh. A, Panner. R and Sivakumar.T (2010) Isolation, characterisation and formulation properties of a new plant gum obtained from mangifera indica. *Int J Pharm Biomed Res*, **1**(2), 35-41.
- IV. 14.-**Ikbal S. Al-Sheibany (2005) Qualitative and Quantitative Evaluation of some Organic Compounds in Iraqi Thyme. *National Journal of Chemistry*, **19**, 366-379.
- IV. 15.-** Bernotienė. G, Nivinskienė. O and Mockutė.D (2007) Essential oil composition variability in sage (*Salvia officinalis* L.). *CHEMIJA*,**18**(4),38–43.
- IV. 16.-** Mockutė. D, Nivinskienė. O, Bernotienė.G and Butkienė.R (2003) The cisthujone chemotype of *Salvia Officinalis* L. essential oil. *CHEMIJA*, **4**(4).
- IV. 17.-**Wu. Y, Luo.Y and Wang.Q (2012) Antioxidant and antimicrobial properties of essential oils encapsulated in zein nanoparticles prepared by liquid dispersion method. *Food Science and Technology*, **48**, 283-290.
- IV. 18.-** Tamani. B, Yeganeh. H and Koomareh, A (2005) Synthesis and Characterization of Polyureas Derived from 4-Aryl-2,6-Bis(4-aminophenyl) pyridines and Diisocyanates polyurea; diisocyanate; diamine; thermal stability. *Iranian Polymer Journal*,**14** (9), 785-792
- IV. 19.-.** Lawrie. G and Keen.(2007) Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS. *Biomacromolecules*, **8** (8), pp 2533–2541.
- IV. 20.-.** Mayur. G, Rajshree. C, Jolly. M and Vijay. B (2005) Papain entrapment in alginate beads for stability improvement and site-specific delivery: Physicochemical characterization and factorial optimization using neural network modeling. *AAPS PharmSciTech*, **6**(2), 209-222.

V. CONCLUSIONES

ENCAPSULACIÓN DE ACEITES ESENCIALES FUNCIONALES
PARA SU APLICACIÓN EN AGRICULTURA

La metodología empleada, así como las técnicas instrumentales y analíticas utilizadas y, los resultados que se extraen de las mismas, permiten llegar a las siguientes conclusiones que se dividen al igual que el apartado de resultados en cuatro bloques.

1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS MICROCÁPSULAS

La caracterización de las microcápsulas, antes de ser aplicadas sobre sustratos textiles, es de vital importancia para conocer si los procesos de encapsulación que se han seguido han sido adecuados; si el activo encapsulado, en este caso los aceites esenciales, están en el interior de las microcápsulas y, si se han visto afectados por las condiciones de los procesos de encapsulación; y por último, analizar las características térmicas y químicas de las microcápsulas desarrolladas para poder definir los procesos de aplicación sobre los sustratos textiles.

1.1. DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LAS MICROCÁPSULAS

El análisis morfológico de las microcápsulas permite determinar si las microcápsulas están correctamente formadas, es decir si son esféricas, si presentan agujeros por los que se ha liberado el compuesto activo, si presentan una morfología irregular, si están encapsulando la mayor cantidad de activo posible, etc.

Por ello, de cada una de las pruebas que se han realizado en el marco de esta investigación el primer análisis realizado ha sido el estudio de la morfología de las microcápsulas.

A partir del estudio de la morfología de las microcápsulas se han podido determinar las que en un principio parecen ser las mejores condiciones para cada uno de los procesos de microencapsulación estudiados y, establecer los parámetros de encapsulación óptimos a partir de los cuales se han desarrollado las microcápsulas que han sido caracterizadas por otras técnicas:

- Microcápsulas obtenidas por co-extrusión/gelificación:
 - La frecuencia, el potencial, el caudal y la concentración de alginato y CaCl_2 tiene una influencia directa en la morfología de las microcápsulas.
 - A mayor concentración de alginato mejores microcápsulas se obtenían.

- A mayor concentración de reticulante mejores microcápsulas se obtenían.
- Las condiciones óptimas para ambos aceites son:

Parámetros optimizados	
Frecuencia (Hz)	300
Potencial (V)	250
Concentración de alginato de sodio (%)	3,5
Concentración de CaCl₂ (M)	0,5
Caudal de Na-alginato (ml/h)	900
Caudal aceite esencial (ml/h)	300

- Microcápsulas obtenidas por secado por atomización:
 - La temperatura de entrada y el flujo de aspiración son dos de los parámetros que más afectan a la morfología de las microcápsulas.
 - Las condiciones óptimas para este proceso son diferentes para cada aceite:

SALVIA	
Variable	Valor
Temperatura entrada	110°C
Flujo de aire	60,24 L/h
Potencia Bomba	20%
Potencia Aspiración	75%
Material encapsulante	Goma Arábica
Relación másica (GA/Aceite)	1:2

ORÉGANO	
Variable	Valor
Temperatura entrada	160°C
Flujo de aire	60,24 L/h
Potencia Bomba	20%
Potencia Aspiración	75%
Material encapsulante	Goma Arábica
Relación másica (GA/Aceite)	1:2

- Microcápsulas obtenidas por polimerización interfacial:
 - No es posible emplear como materiales membranas la poliamida y el poliuretano, no se forman las microcápsulas.
 - La poliurea es un material adecuado para encapsular el aceite de salvia y orégano.
 - Las condiciones óptimas para este proceso son diferentes para cada aceite:

Variable	EMULSIÓN	POLIMERIZACIÓN
Velocidad homogeneización (rpm)	10.000 Salvia/ 6.000 orégano	600
Tiempo (min)	30	150
Temperatura (°C)	25	70

Producto	Cantidad (g)	
Monómero 1	Hexametildiamina	5
Monómero 2	2,4 toluendisocianato	9
Dispersante	Ekalin F	30
Protector de la emulsión	PVA	10
Tensioactivo	Tween 80	15
Aceite	Salvia/orégano	40

1.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE LAS MICROCÁPSULAS.

La caracterización del tamaño de las microcápsulas se ha realizado sobre todas las muestras desarrolladas, aunque finalmente sólo se han mostrado los resultados de las microcápsulas obtenidas mediante los parámetros optimizados. Esto se ha realizado por que el tamaño de las microcápsulas está íntimamente relacionado con los parámetros de proceso utilizados para su obtención, obteniéndose microcápsulas de tamaños similares, cuando los parámetros son los óptimos y, unas variaciones de tamaño considerablemente importantes cuando los parámetros no son los óptimos.

A continuación se muestran las conclusiones para cada una de las metodologías de encapsulación estudiadas, pues por las propias técnicas empleadas es imposible conseguir los mismos tamaños en todas ellas:

- Las microcápsulas obtenidas mediante secado por atomización presentan un tamaño menor que las microcápsulas obtenidas por polimerización interfacial.
- La diferencia en la distribución de tamaños es menor en las microcápsulas obtenidos por secado por atomización (2,6-23 μm para el aceite de orégano y 1,5-12,6 μm para el aceite de salvia) que en las microcápsulas obtenidas mediante polimerización interfacial (4,7-103 μm para el aceite de orégano y 4,24-24.5 μm para el aceite de salvia).
- La técnica del coulter counter no es válida para determinar el tamaño de las microcápsulas de alginato, pues en la medida se emplea una disolución electrolítica cuyos iones afectan a la reticulación de la membrana y en consecuencia de modifica el tamaño inicialmente establecido por las boquillas.
- El tamaño de las microcápsulas de alginato no viene sólo determinado por el tamaño de la boquilla empleada, sino por otros factores como: la vibración, la

frecuencia, un bajo flujo, tensión en el electrodo, distancia entre la boquilla y el baño de reticulación, el efecto de la gravedad, la tensión superficial en el baño de reticulación, el tiempo de reticulación, la viscosidad del alginato, etc.

1.3. DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS

La caracterización de las propiedades térmicas se ha realizado en primer lugar sobre las materias primas a emplear, es decir, sobre los aceites esenciales (de salvia y orégano) y los materiales membrana (goma arábica, alginato y poliurea), con el fin de determinar si las condiciones empleadas en los procesos de microencapsulación eran adecuados o, si por su parte las temperaturas empleadas podían degradar el material membrana o el activo encapsulado.

A partir del análisis de los termogramas DSC y TGA obtenidos se ha podido concluir que:

- Las temperaturas empleadas en el proceso de secado por atomización (SA) (110°C en el aceite de salvia y 160°C en el aceite de orégano) y en el proceso de polimerización interfacial (70°C en los dos aceites) son correctas, pues a estas temperaturas ninguno de los dos aceites sufre degradación.
- Las membranas empleadas: goma arábica, poliurea y alginato poseen temperaturas mucho más elevadas de degradación que los aceites esenciales.

En cuanto a la caracterización térmica de las microcápsulas obtenidas, para cada aceite y técnica de microencapsulación, se ha podido concluir que:

- La microencapsulación permite aumentar la temperatura de degradación de las microcápsulas, si se comparan con el aceite sin microencapsular empleado como materia prima, lo cual supone toda una ventaja a la hora de aplicar los aceites esenciales en procesos industriales.

Además la información obtenida de la estabilidad térmica de las microcápsulas permite definir sus procesos posteriores de aplicación, los cuales son importantes, si como en el caso textil es necesario emplear ligantes de las microcápsulas a los sustratos textiles, procesos en los que normalmente se emplea temperatura para reticular el polímero que se emplea como ligante.

1.4. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS

Los aceites esenciales están formados por multitud de compuestos químicos los cuales le otorgan las propiedades finales. La determinación de estos compuestos se ha realizado mediante el empleo de la técnica de cromatografía gases/masas, la cual ha permitido identificar señales características de los dos aceites mediante el uso de dos técnicas (inyección directa e inyección HS). Así como identificar los compuestos característicos para cada aceite, para poder, por una parte buscar las bandas características en el análisis FTIR-ATR y, por otra parte determinar el aceite superficial que se queda en la superficie de la microcápsulas, así como el aceite como el encapsulado en el interior de la microcápsula.

El primero de los ensayos químicos realizados ha consistido en el análisis mediante FTIR-ATR de los materiales de partida, aceites y membranas, como de las microcápsulas obtenidas. El objetivo ha sido determinar si las microcápsulas contenían los aceites esenciales teóricamente encapsulados.

A partir del análisis de los espectros se ha podido concluir:

- Los espectros IR realizados permiten identificar bandas correspondientes a la presencia de grupos funcionales que constituyen los compuestos característicos de los aceites esenciales de orégano y salvia, así como de los materiales empleados como membrana.
- El análisis de los espectros de los aceites, las membranas empleadas y las microcápsulas obtenidas permite distinguir grupos característicos en común que demuestran que las microcápsulas contienen aceite esencial. Los espectros de las microcápsulas de aceite de orégano muestran los picos característicos del aceite, como por ejemplo, la presencia de grupos OH entre $3.400-3.300\text{ cm}^{-1}$, la presencia de grupos CH a $2.900-2.700\text{ cm}^{-1}$, y la banda correspondiente a movimiento vibracional del carvacrol (811 cm^{-1}) y timol (804 cm^{-1}). Por su parte, los espectros de las microcápsulas de aceite de salvia muestra la banda característica de su compuesto mayoritario, el alcanfor (1.741 cm^{-1}).

1.5. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL DE ACEITES ESENCIALES EN LAS MICROCÁPSULAS.

En el proceso de encapsulación no todo el material activo es microencapsulado, sino que siempre queda activo sin encapsular que impregna la membrana de la microcápsula. Conocer la cantidad de aceite esencial existente en la superficie permite que no se produzcan errores cuando se calcula el aceite total encapsulado.

Por ello, sin que se produzca la rotura de las microcápsulas se ha realizado un lavado de las microcápsulas obtenidas por secado por atomización y polimerización interfacial, analizando mediante cromatografía gases/masas la presencia de los grupos principales para cada aceite.

A partir del análisis de la disolución de lavado se ha establecido que:

- En las microcápsulas de orégano se han identificado 9 compuestos repartidos en diferentes tiempos de retención.
- En las microcápsulas de salvia se han identificado 6 compuestos repartidos en diferentes tiempos de retención.
- El aceite no encapsulado en las microcápsulas de aceite de orégano obtenidas mediante secado por atomización es de $0,02 \mu\text{g mL}^{-1}$, y $0,16 \mu\text{g mL}^{-1}$ para las microcápsulas obtenidas por polimerización interfacial.
- En el caso de las microcápsulas de salvia se ha determinado $0,02 \mu\text{g mL}^{-1}$ de aceite no encapsulado en las microcápsulas obtenidas por secado por atomización y, $0,6 \mu\text{g mL}^{-1}$ para las microcápsulas obtenidas por polimerización interfacial.
- A partir de los valores de aceite no encapsulado se ha calculado la cantidad de aceite teórico encapsulado que ha sido: $99,3 \mu\text{g mL}^{-1}$ para las microcápsulas de PYA orégano, $99,7 \mu\text{g mL}^{-1}$ para las microcápsulas de PYA orégano y $99,9 \mu\text{g mL}^{-1}$ para las microcápsulas de goma arábica (SA).

En el caso de las microcápsulas obtenidas por co-extrusión/gelificación, no se ha calculado este parámetro por dos razones. La primera porque las microcápsulas se obtienen en una disolución de agente reticulante y luego se lavan con agua para detener la reacción de reticulación, eliminando así el aceite superficial que pueda haber y, obteniéndose microcápsulas sin aceite superficial para su aplicación industrial, de forma que está totalmente controlado que el aceite que contienen es el aceite encapsulado. La segunda por que mediante este procedimiento si se consigue una cadena de gotas perfecta todo el activo es encapsulado y, el que no lo es queda en la superficie de la disolución de reticulación.

2. CARACTERIZACIÓN FUNCIONAL DE LAS MICROCÁPSULAS

2.1. DETERMINACIÓN DE LA LIBERACIÓN DEL ACTIVO (CINÉTICA DE LIBERACIÓN)

- Para realizar este ensayo ha sido necesario romper las membranas de las microcápsulas y permitir la salida del aceite, para ello se han empleado diferentes medios: agua en el caso de las microcápsulas de goma arábica, ácido sulfúrico en el caso de las microcápsulas de poliurea y etanol en las microcápsulas de alginato.
- El estudio de liberación de los aceites a partir de las microcápsulas de goma arábica y poliurea se ha realizado mediante medidas cromatográficas, obteniéndose para cada caso la constante de liberación, teniéndose en cuenta que los órdenes de las cinéticas de liberación han sido 1 para todos los casos.
- Para el estudio de liberación se ha tenido en cuenta el porcentaje de aceite superficial y el teórico encapsulado.
- A partir de las constantes de liberación se han calculado los tiempos a partir de los cuales todo el aceite está liberado en el medio. Los cuales son 3,45 h para las microcápsulas de orégano obtenidas mediante secado por atomización, 2,53 h para las microcápsulas de orégano obtenidas mediante polimerización interfacial, 2,48 h para las microcápsulas de salvia obtenidas mediante secado por atomización y 6,36 h para las microcápsulas de salvia obtenidas mediante polimerización interfacial.
- Por otra parte, el estudio de liberación de los aceites a partir de las microcápsulas alginato se ha realizado mediante medidas espectrofotométricas, al emplear un colorante junto al aceite, pudiéndose calcular la concentración de aceite en cada caso a partir de las medidas de absorbancia.
- En este caso las microcápsulas de alginato en contacto con etanol liberan los aceites de forma progresiva, dado que la membrana se rompe gradualmente, consiguiéndose una liberación completa a las 100 horas de contacto aproximadamente.
- En todas las microcápsulas estudiadas se ha detectado la presencia de los aceites una vez eliminada la membrana.

2.2. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA

La capacidad antimicrobiana de los aceites seleccionados es una de sus principales características. Por ello, se ha determinado tanto de los aceites previamente a su encapsulación, como a las microcápsulas obtenidas. Este último análisis ha permitido también corroborar que los aceites se encuentran microencapsulados.

De la realización de estos ensayos se ha obtenido que:

- Los aceites de salvia y orégano poseen una actividad antibacteriana y antifúngica muy elevada, obteniéndose más de un 99% de reducción frente a los microorganismos ensayados.
- Las membranas empleadas no poseen actividad antimicrobiana.
- Los test de actividad antibacteriana y antifúngica realizados sobre las diferentes microcápsulas muestran unos excelentes resultados, obteniéndose una media de más de un 95% de reducción frente a los microorganismos ensayados.
- Las microcápsulas contienen encapsulado el aceite esencial correspondiente y, que los aceites no han perdido sus propiedades por los diferentes procesos de encapsulación a los que han sido sometidos.
- Las microcápsulas de oréganos por co-extrusión son las que mayor cantidad de aceite contienen.

3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NO-TEJIDOS

Las bio-mantas son convencionalmente desarrolladas a partir de materiales naturales. En esta investigación se ha pretendido desarrollar estas biomantas a partir de residuos vegetales procedentes de la poda, que si no es mediante el desarrollo de no-tejidos no podrían ser empleados para el desarrollo de ningún otro tipo de sustrato textil, pues los requisitos de las fibras vegetales para la obtención de hilados es mucho más exigente que en el caso de los no tejidos mediante wet-laid.

3.1. DESINTEGRACIÓN

La finalidad de las bio-mantas es que sean productos de uso agrícola biodegradables, que realicen su función sólo durante un tiempo muy concreto. Por ello, se ha realizado un estudio comparativo con los productos actuales de yute y los sustratos no-tejidos desarrollados en esta investigación, para desarrollar el que más rápido se desintegre para que sea el vehículo de aplicación de las microcápsulas.

Del estudio de desintegración realizado se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Todos los sustratos textiles ensayados se ha desintegrado completamente a los 90 días de estudio que establece la norma.
- Los tiempos de desintegración completa han sido diferentes para cada muestra:
 - 85 días en el caso del sustrato de yute de alto gramaje.
 - 81 días para el sustrato de yute de bajo gramaje.
 - 76 días para el no tejido de residuo de sarmiento.
 - 54 días en el caso del no tejido de residuo de cáñamo.
- La diferencia entre una más rápida o más lenta desintegración se encuentran por una parte en la estructura del tejido, cuanto más compacto más difícil de desintegrarse, así como en la naturaleza de la materia empleada ya que algunas fibras ofrecen mayor resistencia que otras.
- El sustrato seleccionado para estudiar su funcionalización ha sido el no tejido de cáñamo por su elevada capacidad de desintegración.

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS NO-TEJIDOS FUNCIONALIZADOS

4.1. DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA PENETRACIÓN DE AGUA

El objetivo principal de las bio-mantas es el de proteger la planta en las primeras etapas de crecimiento y, posteriormente servir como materia orgánica mientras se van degradando. Por ello, y dado que uno de los requisitos indispensables para el crecimiento de la planta es el agua, los sustratos desarrollados no deben mostrar resistencia a la penetración del agua, ni tampoco deben perder su consistencia tras el mojado.

La realización del ensayo de columna de agua sobre el no-tejido de residuo de yute ha permitido determinar que el agua atraviesa con facilidad el sustrato.

El empleo de polímeros como materiales de recubrimiento para fijar las microcápsulas puede influir negativamente sobre la penetración del agua, pues crean un film polimérico que recubre toda la superficie del no tejido, y según el tipo de materiales poliméricos que se utilicen la penetración puede ser mucho menor o incluso 0.

En este caso los polímeros naturales que se han utilizados, quitosano y alginato, no afectan a la penetración del agua como demuestran los resultados obtenidos, pues aunque disminuye ligeramente la capacidad de penetración, estos materiales poseen además la capacidad de retener el agua en su interior y liberarla de forma controlada según las necesidades del medio.

4.2. DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA AL MOJADO SUPERFICIAL

Este ensayo se ha realizado con el objetivo de determinar si el agua era capaz de arrastrar las microcápsulas fijadas con el recubrimiento (de alginato y quitosano) desde el tejido a las aguas.

Del ensayo realizado ha sido posible concluir que todos los tejidos son mojados por completo en la superficie superior, que es en la que se encuentran las microcápsulas, manteniendo su apariencia y consistencia.

4.3. DETERMINACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS EN LAS AGUAS

La recogida de las aguas del ensayo de rociado tenía como objetivo determinar las microcápsulas que habían sido arrastradas de la superficie del no tejido por las aguas. Pero en este caso, en el equipo de medida no se detecta la presencia de microcápsulas en las aguas recogidas del ensayo de rociado, lo cual es debido a una muy baja o nula concentración de microcápsulas, y por tanto ratifica que los materiales empleados para fijar las microcápsulas actúan perfectamente como sistemas de fijación.

4.4. DETERMINACIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS SOBRE LOS NO-TEJIDOS

Los no tejidos funcionalizados con las microcápsulas empleando los diferentes materiales de fijación han sido observados en el microscopio, con el fin de determinar si las microcápsulas continúan en la superficie tras el ensayo de rociado.

La observación microscópica permite concluir que las microcápsulas continúan en la superficie después del ensayo de rociado, tanto en los no tejidos con el recubrimiento de quitosano como en los no tejidos con el recubrimiento de alginato.

Se selecciona para el resto de pruebas los no tejidos de quitosano con las microcápsulas de orégano por las propiedades que cada uno de ellos presentan, es decir menor rigidez y mayor efecto antimicrobiano.

4.5. DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA INTEMPERIE

En primer lugar es necesario mencionar que el no tejido mantiene la estructura tras los días de exposición, sin producirse una desintegración del mismo, ya que no estaba en contacto directo con la tierra y, en consecuencia fuera de la acción de microorganismos.

Por lo que respecta al polímero de quitosano, empleado como material para fijar las microcápsulas a los no tejidos, sufre una degradación con el tiempo debido a los agentes ambientales (radiación UV, lluvias, etc). Lo cual provoca una mayor exposición de las microcápsulas.

Conforme aumenta el tiempo de exposición se observa menor cantidad de microcápsulas, en los prototipos con las microcápsulas de goma arábica, puesto que son solubles en agua, este comportamiento se acentúa tras las abundantes lluvias de los últimos días de exposición. Con lo cual puede concluirse que conforme la

membrana se ha ido solubilizando, el aceite de orégano se ha ido liberando gradualmente.

Las microcápsulas de poliurea y alginato, que no son solubles en agua, pueden observarse en la superficie del no tejido y, muchas de ellas tras la exposición aparecen rotas, lo cual indica que el aceite esencia ha sido liberado.

4.6. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA

Los resultados obtenidos demuestran que el no tejido empleado como sustrato base no presenta un buen comportamiento antimicrobiano. Por su parte, el no tejido en el que sólo se ha aplicado el polímero de recubrimiento (quitosano) presenta una ligera actividad antimicrobiana, pues el quitosano presenta esta propiedad. Pero, al añadir las microcápsulas que contienen el aceite esencial de orégano este comportamiento mejora sustancialmente, obteniéndose una capacidad antimicrobiana frente a todos los microorganismos estudiados muy buena, por encima del 90%.

5. CONCLUSIONES FINALES

En esta investigación se han estudiado diferentes tecnologías para lograr desarrollar un producto funcional de elevada aplicabilidad en el sector de la agricultura, que sirva de punto de partida para incrementar la sostenibilidad de los productos aplicados habitualmente.

En primer lugar, por lo que a la investigación de los microencapsulados se refiere como conclusiones finales destacan, que las tecnologías estudiadas (secado por atomización, polimerización interfacial y co-extrusión/gelificación) permiten la encapsulación de compuestos activos altamente volátiles sensibles a la temperatura, en diferentes matrices que permiten que la velocidad de transferencia de evaporación del material activo al medioambiente disminuya, consiguiéndose un efecto más duradero en el tiempo.

Las microcápsulas obtenidas presentan actividad antimicrobiana frente a los microorganismos estudiados, lo cual permite destacar la eficacia del proceso de encapsulación de los aceites esenciales, además la encapsulación permite la obtención de una forma sencilla de aplicación de los compuestos activos al encontrarse sólido.

Además de los aceites esenciales, mediante estas tecnologías es posible microencapsular otras sustancias activas naturales y, pueden aplicarse sobre un soporte textil o en formato polvo o disolución (según el tipo de membrana), como muchos otros productos empleados en agricultura.

En segundo lugar, en cuanto al desarrollo del sustrato base es posible concluir que a partir de un residuo agrícola, sin valor añadido, como es el cáñamo, se ha conseguido desarrollar un sustrato textil consistente y estable con una gran capacidad de desintegración que puede aplicarse como las bio-mantas en agricultura, permitiendo la protección del suelo y, sirviendo como nutriente para la planta una vez desintegrado.

En tercer lugar, se ha demostrado que un polímero natural como el quitosano puede actuar como un ligante para “anclar” las microcápsulas al no-tejido, y permitir que liberen el activo desde la superficie del no-tejido de forma gradual. Además el quitosano proporciona al sustrato otras propiedades muy interesantes para el crecimiento y fortalecimiento de las plantas.

En cuarto lugar, la funcionalización de los no-tejidos con las microcápsulas han permitido la obtención de no tejidos con nuevas propiedades beneficiosas para la agricultura.

En resumen, la investigación realizada ha demostrado que las tecnologías aquí estudiadas presentan elevado interés para el sector, pudiéndose ampliar el campo de investigación:

- Mediante microencapsulación es posible confinar determinadas moléculas de interés para las plantas, tanto moléculas para el control de plagas como fertilizantes y nutrientes específicos para un buen crecimiento de la planta.
- Cada una de las tecnologías de encapsulación y membranas estudiadas permite la obtención de microcápsulas con propiedades diferentes.
- Las microcápsulas pueden ser aplicadas en agricultura en diferentes formatos (polvo, en disolución o sobre un soporte).
- Las microcápsulas con aceites esenciales pueden tener aplicación en el campo alimentario o cosmético.
- A partir del Wet-Laid y un tamaño de fibra adecuado es posible obtener sustratos textiles a partir de residuos agrícolas, pudiéndose buscar nuevas aplicaciones diferentes a la agricultura de estos materiales.
- El “anclaje” de las microcápsulas a los tejidos es posible obtenerla mediante el uso de productos naturales como el alginato o quitosano, polímeros naturales que sustituyen las resinas sintéticas empleadas convencionalmente.
- La funcionalización de los no-tejidos permiten la obtención de productos de alto valor añadido con multitud de aplicaciones.

VI. INVESTIGACIONES FUTURAS

ENCAPSULACIÓN DE ACEITES ESENCIALES FUNCIONALES
PARA SU APLICACIÓN EN AGRICULTURA

El presente trabajo de investigación, *Encapsulación de aceites esenciales funcionales para su aplicabilidad en agricultura*, no concluye con la presentación del mismo, sino que abre el camino a una serie de investigaciones futuras que a continuación se detallan:

- Los aceites esenciales son algunos de los productos activos funcionales de interés, pero en agricultura existen otros muchos compuestos activos cuya microencapsulación puede aportar enormes beneficios.

Para cada compuesto activo, según sean sus características químicas y físicas, serán necesarias unas condiciones de encapsulación para cada procesos estudiado, pues son muchas las variables a tener en cuenta en ellos y, cada compuesto se comporta de una forma.

Por tanto, el estudio para la encapsulación de nutrientes, fertilizantes, pesticidas es una posibilidad de gran interés en agricultura, con el fin de liberar el activo sólo cuando la planta lo necesita.

- En el trabajo de investigación se ha desarrollado sustratos no tejidos para su funcionalización, pero podría ampliarse la investigación con el estudio de obtención de otro tipo de sustratos como por ejemplo, napas, tejidos de calada, empleando también otro tipo de residuos vegetales.
- En sistema de aplicación de las microcápsulas por recubrimiento se ha demostrado que las microcápsulas al estar cubiertas por el propio polímero, están en mayor o menor medida protegidas frente a la acción de agentes externos, condicionando con ello la liberación del activo del interior de las microcápsulas, que según se requiera más o menos rápida será o no adecuada. Pudiéndose ampliar la investigación a la incorporación de las microcápsulas mediante pulverizado.
- Medir la vida útil de las microcápsulas en cuanto a la cinética de liberación desde los sustratos textiles.
- Monitorizar el comportamiento de los sustratos funcionalizados en condiciones reales.

VII. LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS

ENCAPSULACIÓN DE ACEITES ESENCIALES FUNCIONALES
PARA SU APLICACIÓN EN AGRICULTURA

1. FIGURAS

INTRODUCCIÓN:

Figura. I. 1.1.- Diferentes tipos de Malla: a) Mallas contra el pedrisco. b) Dcha. malla contra las heladas.	24
Figura. I. 1.2.- Distintos ejemplos de agrotexiles: a) Invernadero con cubierta textil; b) Cultivo hidropónico y c) Protección de cultivo.	25
Figura. I. 1.3.- Estructura de una microcápsula simple.....	32
Figura. I. 1.4.- Microcápsulas de sistema reservorio o capsular y microcápsulas en sistema matricial	33
Figura. I. 1.5.- Esquema del proceso de secado por pulverización	35
Figura. I. 1.6.- Esquema del proceso de coextrusión gelificación.....	36
Figura. I. 1.7.- Proceso de Polimerización interfacial.....	37
Figura. I. 2.1.- Impacto ambiental causado por una mala gestión de los residuos plásticos procedentes de usos agrícolas	42
Figura. I. 2.2.- Diferentes tipos de bio-mantas: a) Bio-mantas de fibras naturales en forma de napa sujetadas por dos mallas delgadas; b) Bio-manta de tejido de calada.....	43
Figura. I. 2.3.- Ejemplo de rafia: a) Hilo y b) tejido	44
Figura. I. 2.4.- Ejemplo malla tejida con telar de punto por urdimbre: a) esquema del tejido de malla raschel contramado y b) Tejido de malla de raschel con tramado.....	44
Figura. I. 2.5.-. Proceso de fabricación vía carda, consolidación por agujas (Carded)	45
Figura. I. 2.6.-. Proceso de fabricación vía aérea / flujo de aire (Air Laid).	46
Figura. I. 2.7.- Proceso de fabricación por vía húmeda	46
Figura. I. 2.8.- Proceso de fabricación Spunweb / Spunbond – Consolidación por agujas	47
Figura. I. 2.9.- Proceso de fabricación Meltblown	47
Figura. I. 4.1.- a) Molécula de quitina y b) Molécula de quitosano.	63
Figura. I. 4.2.- a) B-D-Acido Manurónico y b) α -L- Ácido Gulurónico.	63
Figura. I. 4.3.- Carboximetilcelulosa (CMC).....	64

OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN:

Figura II. 3.1.- Esquema de la planificación	85
--	----

EXPERIMENTAL:

Figura III. 2.1.- Esquema de los procesos de microencapsulación y caracterización realizados.	91
Figura III. 2.2.- Esquema de funcionamiento, secado por atomización	92
Figura III. 2.3.- Mini Spray Dryer B-290 en AITEX.....	94
Figura III. 2.4.- Esquema del proceso de obtención de las microcápsulas mediante secado por atomización.	95
Figura III. 2.5.- Principio de funcionamiento.....	96
Figura III. 2.6.- Imagen en tiempo real de las gotitas obtenidas según el tipo de boquilla.	96
Figura III. 2.7.- Encapsulador en AITEX	97
Figura III. 2.8.- Esquema de la formación de las microcápsulas	98
Figura III. 2.9.- Esquema del proceso de obtención de las microcápsulas mediante co-extrusión.	99
Figura III. 2.10.- Esquema del proceso de obtención de las microcápsulas mediante polimerización interfacial.	101
Figura III. 2.11.- Reacción de un cloruro de acilo y una amina para la formación de una poliamida	101
Figura III. 2.12.- Formación de una urea a partir del isocianato por reacción con una amina .	102
Figura III. 2.13.- Reacción entre un diol y un di-isocianato, formación de un uretano.....	102
Figura III. 2.14.- Reacción de un diisocianato con un uretano. Formación de un alofanato. ...	103
Figura III. 2.15.- Reacción del hexametilendiisocianato con el PVA. Formación de un polímero tridimensional.	103
Figura III. 2.16.- Microscopio AM4115ZT Dino-Lite Edge en AITEX	104
Figura III. 2.17.- Microscopio Phenon Pure en AITEX	105
Figura III. 2.18.- Preparación previa de las muestras en AITEX.....	106
Figura III. 2.19.- Calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo 821 en EPSA-UPV.....	107
Figura III. 2.20.- Termobalanza Mettler-Toledo TG/SDTA 851 en EPSA-UPV	108
Figura III. 2.21.- Difracción de un haz de luz a partir de una muestra	110
Figura III. 2.22.- Mastersizer 3000 E en AITEX	111
Figura III. 2.23.- Multisizer 3 Coulter Counter en USC.....	112
Figura III. 2.24.- Región infrarroja del espectro electromagnético.	112
Figura III. 2.25.- Regiones en el espectro infrarrojo en los que vibran enlaces detallados.	113
Figura III. 2.26.- Espectrofotómetro VARIAN FT-IR 670.....	113
Figura III. 2.27.- Cromatógrafo de gases 7890 en UPV.....	114
Figura III. 2.28.- Espectrofotómetro UV-VIS en AITEX.....	116

Figura III. 2.29.- Placa Petri de ensayo antibacteriano	117
Figura III. 2.30.- Esquema de los procesos de obtención, funcionalización y caracterización de los no tejidos.....	119
Figura III. 2.31.- Esquema del proceso wet-laid.....	120
Figura III. 2.32.- Planta piloto de wet-laid de AITEX (PILL NASSVLIESTECHNIK GmbH, Alemania).	121
Figura III. 2.33.- Esquema del proceso de obtención de no tejidos mediante wet-laid	122
Figura III. 2.34.- Esquema del proceso de obtención de no tejidos funcionalizados.....	123
Figura III. 2.35.- Columna de agua de la UPV	125
Figura III. 2.36.- Rociador de la UPV	126
Figura III. 3.1.- Rasqueta de laboratorio EPSA-UPV.	148
Figura III. 3.2.- Microcápsulas obtenidas por co-extrusión.	148
Figura III. 3.3.- Microcápsulas tamizadas.	149

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Figura IV. 1.1.-Electrodo con acumulación de microcápsulas.	156
Figura IV. 1.2.- Observación microscópica a 200 aumentos de las microcápsulas con salvia obtenidas co-extrusión a diferentes viscosidades de alginato tanto secas como en disolución. a) Microcápsulas en disolución con alginato 1% (21.CO/300/250/1/0,5/700/300 salvia); b) Microcápsulas en disolución con alginato 2% (22.CO/300/250/2/0,5/700/300 salvia); c) Microcápsulas en disolución con alginato 3% (20.CO/300/250/3/0,5/700/300 salvia); d) Microcápsulas en disolución con alginato 3.5 % (24.CO/300/250/3.5/0,5/700/300 salvia); e) Microcápsulas en disolución con alginato 4% (25.CO/300/250/4/0,5/700/300 salvia); f) Microcápsulas secas con alginato 1% (21.CO/300/250/1/0,5/700/300 salvia); g) Microcápsulas secas con alginato 2% (22.CO/300/250/2/0,5/700/300 salvia); h) Microcápsulas secas con alginato 3% (20.CO/300/250/3/0,5/700/300 salvia); i) Microcápsulas secas con alginato 3.5 % (24.CO/300/250/3.5/0,5/700/300 salvia); j) Microcápsulas secas con alginato 4% (25.CO/300/250/4/0,5/700/300 salvia).	156
Figura IV. 1.3.- Observación microscópica a 200 aumentos de las microcápsulas de salvia por co-extrusión obtenidas a diferentes concentraciones de reticulante. a) Microcápsulas en disolución empleando 0,1% CaCl ₂ (26.CO/300/250/3.5/0,1/700/300 salvia); b) Microcápsulas en disolución empleando 0,25% CaCl ₂ (27.CO/300/250/3.5/0,25/700/300 salvia); c) Microcápsulas en disolución empleando 0,5% CaCl ₂ (24.CO/300/250/3.5/0,5/700/300 salvia); d) Microcápsulas en disolución empleando 0,75% CaCl ₂ (28.CO/300/250/3.5/0,75/700/300 salvia); e) Microcápsulas secas empleando 0,1% CaCl ₂ (26.CO/300/250/3.5/0,1/700/300 salvia); f) Microcápsulas secas empleando 0,25% CaCl ₂ (27.CO/300/250/3.5/0,25/700/300 salvia); g) Microcápsulas secas empleando 0,5% CaCl ₂ (24.CO/300/250/3.5/0,5/700/300 salvia) y; h) Microcápsulas secas empleando 0,75% CaCl ₂ (28.CO/300/250/3.5/0,75/700/300 salvia).	157
Figura IV. 1.4.- Observación microscópica a 200 aumentos de las microcápsulas con orégano obtenidas co-extrusión tanto en disolución a) como secas. b) CO_300/250_3.5%_0,5%_900/300/orégano.	158

Figura IV. 1.5.- Observación microscópica de las microcápsulas optimizadas de salvia en disolución a) y secas c) y; orégano en disolución b) y secas d).	159
Figura IV. 1.6.- Microfotografías de las microcápsulas con aceite de salvia obtenidas mediante secado por atomización. a) 1.SA/160/1:2/salvia x 4.700 aumentos; b) 2. SA/110/1:2/salvia x 4.700 aumentos; c) 3. SA/90/1:2/salvia x 4.400 aumentos; d) 4. SA/160/1:1/salvia x 4.800 aumentos; e) 5. SA/110/1:1/salvia x 4.300 aumentos y f) 6. SA/90/1:1/salvia x 4.300 aumentos.	160
Figura IV. 1.7.- Microfotografías de las microcápsulas con aceite de orégano obtenidas mediante secado por atomización. a) 7. SA/90/70/1:2/oreg x 4.100 aumentos; b) 8.SA/90/60/1:2/oreg x 4.200 aumentos: c) 9.SA/90/55/1:2/oreg x 4.500 aumentos; d) 10.SA/160/70/1:2/oreg x 4.500 aumentos; e) 11.SA/160/60/1:2/oreg x 4.600 aumentos; f) 12.SA/160/55/1:2/oreg x 4.100 aumentos; g) 13.SA/110/70/1:2/oreg x 4.100 aumentos; h) 14.SA/110/60/1:2/oreg x 4.100 aumentos; i) 15.SA/110/55/1:2/oreg x 4.700 aumentos.	161
Figura IV. 1.8.- Microfotografías de las microcápsulas con aceite de salvia obtenidas con membrana de poliamida mediante polimerización interfacial. a) 1.PI/PA/20/0/50 salvia x 7.600 aumentos; b) 2.PI/PA/0/20/50 salvia x 6.350 aumentos; c) 3.PI/PA/0/5/50 salvia x 1.240 aumentos y d) 4.PI/PA/0/5/100 salvia x 4.200 aumentos.	163
Figura IV. 1.9.- Microfotografías de las microcápsulas con aceite de salvia obtenidas con membrana de poliuretano mediante polimerización interfacial. a) 1.PI/PU/20/40 salvia x 4.200 aumentos; b) 2.PI/PU/20/40 salvia x 6.500 aumentos y; c) 3.PI/PU/20/40 salvia x 8.400 aumentos.	164
Figura IV. 1.10.- Microfotografías de las microcápsulas con aceite de salvia obtenidas con membrana de poliurea mediante polimerización interfacial. a) 1.PI/PYA/0/10/30/0/100 salvia/25 x 7.150 aumentos; b)2.PI/PYA/10/00/30/0/100 salvia/25 x 3.800 aumentos; c) 3.PI/PYA/10/0/0/0/100 salvia/25 x 3.000 aumentos; d) 4.PI/PYA/10/0/0/30/100 salvia/25 x 4.800 aumentos; e) 5.PI/PYA/5/0/0/30/100 salvia/25 x 1.700 aumentos; f) 6.PI/PYA/5/0/9/30/100 salvia/25 x 4.800 aumentos; g) 7.PI/PYA/0/5/9/30/100 salvia/100 x 2.200 aumentos y h) 8.PI/PYA/5/0/9/30/40 salvia/70 x 2.620 aumentos.	165
Figura IV. 1.11.- Microfotografías de las microcápsulas con aceite de orégano obtenidas con membrana de poliurea mediante polimerización interfacial. a) PI/PYA/5/0/9/30/40 orégano/70 x 2.960 aumentos; b) PI/PYA/5/0/9/30/40 orégano x 1.700 aumentos; c) PI/PYA/10/0/9/30/40 orégano/70 x 5.850 aumentos; d) PI/PYA/10/0/9/30/80 orégano/70 x 5.450 aumentos; e) PI/PYA/5/0/9/30/80 orégano/70 x 3.650 aumentos; f) PI/PYA/5/0/9/30/80 orégano/50 x 2.280 aumentos; g) PI/PYA/5/0/9/30/80 orégano/30 x 13.600 aumentos.	166
Figura IV. 1.12.- Distribución de tamaño de las microcápsulas de salvia.	168
Figura IV. 1.13.- Distribución de tamaño de las microcápsulas de orégano	169
Figura IV. 1.14.- a) Microcápsulas de <i>Orégano obtenidas por co-extrusión</i>	170
Figura IV. 1.15.- Distribución tamaño partículas, microcápsulas en disolución de orégano	170
Figura IV. 1.16.- Distribución tamaño partículas, microcápsulas en disolución salvia	171
Figura IV. 1.17.- Observación microscópica de una microcápsula seca de alginato.	172
Figura IV. 1.18.- Observación microscópica de una microcápsula seca de alginato.	173
Figura IV. 1.19.- Termograma DSC encapsulación de aceite esencial de orégano mediante secado por atomización.	174

Figura IV. 1.20.- Termograma DSC encapsulación de aceite esencial de orégano mediante Polimerización Interfacial	175
Figura IV. 1.21.- Termograma DSC encapsulación de aceite esencial de orégano mediante Co-extrusión/Gelificación externa.	176
Figura IV. 1.22.- Termograma DSC encapsulación de aceite esencial de salvia mediante secado por atomización.	177
Figura IV. 1.23.- Termograma DSC encapsulación de aceite esencial de salvia mediante Polimerización interfacial.....	178
Figura IV. 1.24.- Termograma DSC encapsulación de aceite esencial de salvia mediante Co-extrusión/Gelificación externa.	179
Figura IV. 1.25.- Termograma TGA encapsulación de aceite esencial de orégano mediante secado por atomización.	180
Figura IV. 1.26.- Termograma TGA encapsulación de aceite esencial de orégano mediante polimerización interfacial.	181
Figura IV. 1.27.- Termograma TGA encapsulación de aceite esencial de orégano mediante co-extrusión/gelificación.	182
Figura IV. 1.28.- Termograma TGA encapsulación de aceite esencial de salvia mediante secado por atomización.	183
Figura IV. 1.29.- Termograma TGA encapsulación de aceite esencial de salvia mediante polimerización interfacial.	184
Figura IV. 1.30.- Termograma TGA encapsulación de aceite esencial de salvia mediante co-extrusión/gelificación.	185
Figura IV. 1.31.- Espectro IR del aceite de orégano, la goma arábica y las microcápsulas de goma arábica+orégano.	186
Figura IV. 1.32.- Espectro IR del aceite de orégano, la poliurea y las microcápsulas de poliurea+orégano.	187
Figura IV. 1.33.- Espectro IR del aceite de orégano, el alginato y las microcápsulas de alginato+orégano.....	187
Figura IV. 1.34.- Espectro IR del aceite, la goma arábica y las microcápsulas de goma arábica+salvia.	189
Figura IV. 1.35.- Espectro IR del aceite, la poliurea y las microcápsulas de poliurea +salvia..	190
Figura IV. 1.36.- Espectro IR del aceite, el alginato y las microcápsulas de alginato+salvia. ..	190
Figura IV. 1.37.- Estructura de la goma arábica.	192
Figura IV. 1.38.- Cromatograma GC/MS en modo SCAN para la muestra de aceite de Orégano en modo de inyección directa (disuelta en Etanol).	193
Figura IV. 1.39.- Cromatograma GC/MS en modo SCAN para la muestra de aceite de Salvia en modo de inyección directa (disuelta en Etanol).	194
Figura IV. 1.40.- Cromatograma HS-GC/MS en modo SCAN para la muestra de Orégano.	197
Figura IV. 1.41.- Cromatograma HS-GC/MS en modo SCAN para la muestra de Salvia.	197
Figura IV. 2.1.- Recta de calibración (0.05-1 µg/mL) de aceite esencial de orégano en 10 mL de agua destilada (pH=5.6).	206

Figura IV. 2.2.- Recta de calibración (0.05-1 $\mu\text{g/mL}$) de aceite esencial de salvia en 10 mL de agua destilada (pH=5.6). 207

Figura IV. 2.3.- Estudio preliminar de liberación del encapsulado de orégano en secado por atomización durante 114 horas. Concentración en $\mu\text{g mL}^{-1}$. En la primera hora se libera aproximadamente la mitad de la concentración del aceite esencial encapsulado. Una vez pasada la primera hora la liberación va progresivamente descendiendo..... 208

Figura IV. 2.4.- Estudio preliminar de liberación del encapsulado de orégano en polimerización interfacial durante 114 horas. Concentración en $\mu\text{g mL}^{-1}$ 209

Figura IV. 2.5.- Estudio preliminar de liberación del encapsulado de salvia en secado por atomización durante 114 horas. Concentración en $\mu\text{g mL}^{-1}$ 210

Figura IV. 2.6.- Estudio preliminar de liberación del encapsulado de salvia en polimerización interfacial durante 114 horas. Concentración en $\mu\text{g mL}^{-1}$ 210

Figura IV. 2.7.- Recta de calibrado para las disoluciones de aceite de orégano. 212

Figura IV. 2.8.- Recta de calibrado para las disoluciones de aceite de salvia. 213

Figura IV. 2.9.- Estudio preliminar de liberación del encapsulado de orégano en co-extrusión durante 140 horas. Concentración en $\mu\text{g mL}^{-1}$ 214

Figura IV. 2.10.- Estudio preliminar de liberación del encapsulado de salvia en co-extrusión durante 140 horas. Concentración en $\mu\text{g mL}^{-1}$ 214

Figura IV. 4.1.- Imágenes obtenidas del microscopio electrónico de los diferentes no tejidos. a) No tejido a 200 aumentos sin recubrimiento; b) Chi_original a 520 aumentos; c) Chi_15SA/oreg antes rociado a 500 aumentos; d) Chi_15SA/oreg después rociado am520 aumentos; e) Chi_30SA/oreg antes del rociado a 530 aumentos; f) Chi_30SA/oreg después del rociado a 530 aumentos; g) Chi_15PI/oreg antes del rociado a 530 aumentos; h) Chi_15PI/oreg después del rociado a 550 aumentos; i) Chi_30PI/oreg antes del rociado a 500 aumentos; j) Chi_30PI/oreg después del rociado a 550 aumentos. 233

Figura IV. 4.2.- Imágenes obtenidas del microscopio óptico a 200 aumentos de los diferentes no tejidos. a) Chi_15CO/oreg antes del rociado; b) Chi_15CO/oreg después del rociado; c) Chi_30PI/oreg antes del rociado; d) Chi_30PI/oreg después del rociado 233

Figura IV. 4.3.- Imágenes obtenidas del microscopio de los diferentes no tejidos. a) No tejido sin recubrimiento a 200 aumentos; b) Chi_original a 520 aumentos; c) Chi_15SA/sal antes rociado a 530 aumentos; d) Chi_15SA/sal después rociado a 540 aumentos; e) Chi_30SA/ sal antes del rociado a 540 aumentos; f) Chi_30SA/sal después del rociado a 520 aumentos; g) Chi_15PI/ sal antes del rociado a 500 aumentos; h) Chi_15PI/ sal después del rociado a 520 aumentos; i) Chi_30PI/ sal antes del rociado a 530 aumentos; j) Chi_30PI/ sal después del rociado a 540 aumentos. 234

Figura IV. 4.4.- Imágenes obtenidas del microscopio de los diferentes no tejidos: a) Chi_15CO/ sal antes del rociado; b) Chi_15CO/ sal después del rociado; c) Chi_30PI/ sal antes del rociado; d) Chi_30PI/ sal después del rociado 235

Figura IV. 4.5.- Imágenes obtenidas del microscopio de los diferentes no tejidos. a) No tejido sin recubrimiento a 200 aumentos; b) Alg_original a 230 aumentos; c) Alg _15SA/oreg antes rociado a 530 aumentos; d) Alg _15SA/oreg después rociado a 520 aumentos; e) Alg _30SA/oreg antes del rociado a 920 aumentos ; f) Alg _30SA/oreg después del rociado a 920 aumentos; g) Alg _15PI/oreg antes del rociado a 500 aumentos; h) Alg _15PI/oreg después del rociado a 520 aumentos; i) Alg _30PI/oreg antes del rociado a 1000 aumentos j) Alg _30PI/oreg después del rociado a 980 aumentos. 236

Figura IV. 4.6.- Imágenes obtenidas del microscopio óptico a 200 aumentos de los diferentes no tejidos. a) Alg _30PI/oreg después del rociado; b) Alg _15CO/oreg antes del rociado; l) Alg _15CO/oreg después del rociado; c) Alg _30PI/oreg antes del rociado; d) Alg _30PI/oreg después del rociado	236
Figura IV. 4.7.- Imágenes obtenidas del microscopio electrónico de los diferentes no tejidos. a) No tejido sin recubrimiento a 200 aumentos; b) Alg_original a 230 aumentos; c) Alg _15SA/sal antes rociado a 530 aumentos; d) Alg _15SA/ sal después rociado a 550 aumentos; e) Alg _30SA/ sal antes del rociado a 550 aumentos; f) Alg _30SA/ sal después del rociado a 900 aumentos; g) Alg _15PI/ sal antes del rociado a 850 aumentos; h) Alg _15PI/ sal después del rociado a 500 aumentos; i) Alg _30PI/ sal antes del rociado a 1000 aumentos; j) Alg _30PI/ sal después del rociado a 980 aumentos.	237
Figura IV. 4.8.- Imágenes obtenidas del microscopio óptico a 200 aumentos de los diferentes no tejidos. a) Alg _15CO/ sal antes del rociado;b) Alg _15CO/ sal después del rociado; c) Alg _30PI/ sal antes del rociado; d) Alg _30PI/ sal después del rociado	238
Figura IV. 4.9.-AVAMET	239
Figura IV. 4.6.-Evolución de las temperaturas	239
Figura IV. 4.7.-Evolución de las precipitaciones	240
Figura IV. 4.8.-Evolución de la humedad	240
Figura IV. 4.9.-Radiación solar.....	241
Figura IV. 4.14.- Imágenes obtenidas del microscopio de los diferentes no tejidos. a) SA_30oreg_chi al Día 0; b) PI_30oreg_chi al Día 0; c) CO_30oreg_chi al Día 0; d) SA_30oreg_chi al Día 4; e) PI_30oreg_chi al Día 4; f) CO_30oreg_chi al Día 4; g) SA_30oreg_chi al Día 9; h) PI_30oreg_chi al Día 9; i) CO_30oreg_chi al Día 9; j) SA_30oreg_chi al Día 14; k) PI_30oreg_chi al Día 14; l) CO_30oreg_chi al Día 14; m) SA_30oreg_chi al Día 19; n) PI_30oreg_chi al Día 19; o) CO_30oreg_chi al Día 19; p) SA_30oreg_chi al Día 24; q) PI_30oreg_chi al Día 24; r) CO_30oreg_chi al Día 24; s) SA_30oreg_chi al Día 29; t) PI_30oreg_chi al Día 29; u) CO_30oreg_chi al Día 29; w) SA_30oreg_chi al Día 36; x) PI_30oreg_chi al Día 36; y) CO_30oreg_chi al Día 36.....	246

2. LISTADO DE TABLAS

INTRODUCCIÓN:

Tabla I. 1.1.- Membranas para microencapsular.	38
Tabla I. 3.1.-Propiedades de los aceites esenciales.....	51

EXPERIMENTAL:

Tabla III. 1.1.- Aceites esenciales empleados en el presente trabajo.....	89
Tabla III. 2.1.- Influencia de las variables de proceso.....	93
Tabla III. 2.2.- Especificaciones técnicas del mini spray.....	94
Tabla III. 2.3.- Especificaciones técnicas Encapsulador B-390	97
Tabla III. 2.4.- Influencia de las variables de proceso.....	99
Tabla III. 2.5.- Características técnicas del equipo DSC Mettler-Toledo 821	107
Tabla III. 2.6.- Características técnicas del equipo TG Mettler-Toledo TGA/SDTA 851	109
Tabla III. 2.7.- Disoluciones stock de los aceites esenciales	115
Tabla III. 2.8.- Bacterias y hongos.....	118
Tabla III. 2.9.- Datos técnicos de la planta piloto.	120
Tabla III. 2.10.- Datos técnicos del secadero.....	121
Tabla III. 2.11.- Especificaciones técnicas de la planta piloto wet-Laid.....	121
Tabla III. 3.1.- Preparación de la emulsión relación 1:1.....	128
Tabla III. 3.2.- Preparación de la emulsión relación 1:2.....	129
Tabla III. 3.3.- Nomenclatura empleada en la matriz experimental para la obtención de las microcápsulas por secado por atomización	129
Tabla III. 3.4.- Matriz experimental para la obtención de microcápsulas de salvia mediante secado por atomización.	130
Tabla III. 3.5.- Matriz experimental para la obtención de microcápsulas de orégano mediante secado por atomización.	130
Tabla III. 3.6.- Matriz experimental para la obtención de microcápsulas de aceite con membrana de poliamida mediante polimerización interfacial.....	131
Tabla III. 3.7.- Matriz experimental para la obtención de microcápsulas de aceite con membrana de poliuretano mediante polimerización interfacial.	131
Tabla III. 3.8.- Matriz experimental para la obtención de microcápsulas de aceite con membrana de poliurea mediante polimerización interfacial.	131

Tabla III. 3.9.- Variables de la emulsión en agitación del aceite de salvia para cada material membrana.	132
Tabla III. 3.10.- Variables de la emulsión en agitación del aceite de orégano	132
Tabla III. 3.11.- Nomenclatura empleada en la matriz experimental para la obtención de las microcápsulas por Polimerización interfacial con membrana de poliamida.	132
Tabla III. 3.12.- Nomenclatura empleada en la matriz experimental para la obtención de las microcápsulas por Polimerización interfacial con membrana de poliuretano.	133
Tabla III. 3.13.- Nomenclatura empleada en la matriz experimental para la obtención de las microcápsulas por Polimerización interfacial con membrana de poliurea.	133
Tabla III. 3.14.- Variables para la polimerización de la poliamida junto con el aceite de salvia	135
Tabla III. 3.15.- Variables para la polimerización del poliuretano junto con el aceite de salvia	136
Tabla III. 3.16.- Variables de polimerización de la poliurea con el aceite de salvia y orégano	137
Tabla III. 3.17.- Nomenclatura empleada en la matriz experimental para la obtención de las microcápsulas por co-extrusión/gelificación.....	140
Tabla III. 3.18.- Matriz experimental para la optimización del potencial	143
Tabla III. 3.19.- Matriz experimental para la optimización de la frecuencia	143
Tabla III. 3.20.- Matriz experimental para la optimización del caudal	143
Tabla III. 3.21.- Matriz experimental para la optimización de la concentración de alginato	144
Tabla III. 3.22.- Matriz experimental para la optimización de la concentración de reticulante .	144
Tabla III. 3.23.- Variables de proceso de obtención de no tejido de cáñamo.	145
Tabla III. 3.24.- Variables de proceso de obtención de no tejido de sarmiento.	146
Tabla III. 3.25.- Concentración de microcápsulas.....	147

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Tabla IV. 1.1.- Parámetros del proceso de encapsulación por co-extrusión/gelificación optimizados.	159
Tabla IV. 1.2.- Parámetros del proceso de encapsulación del aceite de salvia por secado por atomización optimizados.	162
Tabla IV. 1.3.- Parámetros del proceso de encapsulación del aceite de orégano por secado por atomización optimizados.	162
Tabla IV. 1.4.- Parámetros del proceso de encapsulación de los aceites por polimerización interfacial.	167
Tabla IV. 1.5.- Monómeros y auxiliares óptimos a emplear.	167
Tabla IV. 1.6.-Componentes mayoritarios aceite esencial de orégano	188
Tabla IV. 1.7.-Componentes mayoritarios aceite esencial de salvia	191
Tabla IV. 1.8.- Disoluciones stock de los aceites esenciales.....	193

Tabla IV. 1.9.-Compuestos principales identificados frente a la librería de espectros NIST 08 en inyección directa en solución etanólica. Muestra Orégano. En cursiva están todos aquellos compuestos cuya contraste con la librería de espectros devuelve un match de coincidencia por debajo del 70%.....	195
Tabla IV. 1.10.- Compuestos principales identificados frente a la librería de espectros NIST 08 en inyección directa en solución etanólica. Muestra Salvia. En cursiva están todos aquellos compuestos cuya contraste con la librería de espectros devuelve un match de coincidencia por debajo del 70%.....	196
Tabla IV. 1.11.- Compuestos principales identificados frente a la librería de espectros NIST 08 en espacio en cabeza (HS). Muestra Orégano. En cursiva están los compuestos cuya contraste con la librería de espectros devuelve un match de coincidencia por debajo del 70%	198
Tabla IV. 1.12.- Compuestos principales identificados frente a la librería de espectros NIST 08 en espacio en cabeza (HS). Muestra Salvia. En cursiva están todos aquellos compuestos cuya contraste con la librería de espectros devuelve un match de coincidencia por debajo del 70%.	199
Tabla IV. 1.13.- Compuestos principales sugeridos para llevar a cabo la monitorización tanto en disoluciones etanólicas como en espacio en cabeza de los encapsulados	200
Tabla IV. 1.14.- Aceite superficial.....	201
Tabla IV. 1.15.- Aceite encapsulado	201
Tabla IV. 1.16.- Compuestos usados para la cuantificación para el caso del aceite esencial orégano.	201
Tabla IV. 1.17.- Compuestos usados para la cuantificación para el caso del aceite esencial salvia	202
Tabla IV. 2.1.- Reducción de la actividad antimicrobiana de los aceites.	216
Tabla IV. 2.2.- Reducción de la actividad antimicrobiana de las microcápsulas de aceite de salvia.	216
Tabla IV. 2.3.- Reducción de la actividad antimicrobiana de las microcápsulas de aceite de orégano.	217
Tabla IV. 3.1.- Gramajes de los sustratos de estudio.	220
Tabla IV. 3.2.- Porcentaje de reducción del contenido en solidos volátiles de la muestra de yute de alto gramaje.....	221
Tabla IV. 3.3.- Porcentaje de reducción del contenido en solidos volátiles de la muestra de yute de bajo gramaje.....	221
Tabla IV. 3.4.- Porcentaje de reducción del contenido en solidos volátiles de la muestra de cáñamo.....	221
Tabla IV. 3.5.- Porcentaje de reducción del contenido en solidos volátiles de la muestra de yute de alto gramaje.....	222
Tabla IV. 3.6.- Variabilidad de los grados de desintegración entre las tres réplicas de la muestra de yute de alto gramaje.....	222
Tabla IV. 3.7.- Variabilidad de los grados de desintegración entre las tres réplicas de la muestra de yute de bajo gramaje.....	222

Tabla IV. 3.8.- Variabilidad de los grados de desintegración entre las tres réplicas de la muestra de cáñamo.....	222
Tabla IV. 3.9.- Variabilidad de los grados de desintegración entre las tres réplicas de la muestra de yute de sarmiento.....	222
Tabla IV. 3.10.- Grado de desintegración final de la muestra de yute alto gramaje.....	223
Tabla IV. 3.11.- Grado de desintegración final de la muestra de yute bajo gramaje.....	223
Tabla IV. 3.12.- Grado de desintegración final de la muestra de cáñamo.....	223
Tabla IV. 3.13.- Grado de desintegración final de la muestra de sarmiento.....	224
Tabla IV. 3.14.- Días que tarda la muestra en desintegrar por completo.....	224
Tabla IV. 3.15.- Imágenes de la desintegración del tejido de yute de alto gramaje. a) Tejido original; b) A los 0 días; c) A los 36 días; d) A los 43 días; e) A los 51 días; f) A los 65 días; g) A los 76 días y h) A los 81 días.....	225
Tabla IV. 3.16.- Imágenes de la desintegración del tejido de yute de bajo gramaje. a) Tejido original a los 0 días; b) A los 36 días; c) A los 43 días; d) A los 51 días; e) A los 65 días; f) A los 76 días y g) A los 81 días.....	226
Tabla IV. 3.17.- Imágenes de la desintegración del no tejido de cáñamo. a) Tejido original; b) A los 0 días; c) A los 36 días; d) A los 43 días; e) A los 51 días.....	227
Tabla IV. 3.18.- Imágenes de la desintegración del no tejido de sarmiento. a) Tejido original; b) A los 0 días; c) A los 36 días; d) A los 43 días; e) A los 51 días; f) A los 65 días; g) A los 76 días y h) A los 81 días.....	228
Tabla IV. 4.1.- Resultados del ensayo de Columna de agua.....	230
Tabla IV. 4.2.- Resultados del ensayo de rociado.....	231
Tabla IV. 4.3.- Masa antes y después de la exposición a la intemperie.....	242
Tabla IV. 4.4.- Reducción de la actividad antimicrobiana de los prototipos de no tejidos funcionalizados.....	247