



14 a 17 de setembro de 2008 - Mar Hotel - Recife/PE

---

[Cod. Trabalho: 667]

# APRESENTAÇÃO ORAL

## Engenharia de Materiais

### MICROENCAPSULATION OF LIMONENE OIL FOR TEXTILE APPLICATION

SOFIA NOGUEIRA RODRIGUES; ISABEL FERNANDES; VERA MATA; FILOMENA BARREIRO; ALIRIO RODRIGUES.

LSRE-FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO, PORTO - AC - PORTUGAL

**Palavras-chave:** microencapsulation;interfacial polymerisation;fragrance

#### Resumo

#### Abstract

Microencapsulation it is a technology that describes several processes to cover an active agent with a protective wall material. Encapsulation of oils has been attempted and commercialized using many techniques such as spray drying, coacervation and interfacial polymerisation. The microencapsulation of oils with textile application has as objective the incorporation in the fabric, during its conception, of micrometric particles that contains one definitive perfume. The impermeability of these particles and its adhesion to the textile allow that this perfume is liberated gradually and kept during some laundings. These microcapsules settled to the textile material must have mechanical resistance enough to support multiple laundings and a permeability such that assures the maintenance of the perfume (constituted of species with very diverse volatilities) during long periods. The project concerned with the production of microcapsules and characterization, and the process was adjusted to industrial reality. Interfacial polymerisation was used to produce polyurethane-urea microcapsules with limonene oil as active agent. The characterisation of the microcapsules include particle size distribution, optical microscopy, scanning electron microscopy, Fourier transform infra-red and GC-headspace.

Microcapsules were produced in a basic IKA® Miniplant laboratory reactor, in order to produce microcapsules with controlled parameters. The production of polyurethane-urea microcapsules using the interfacial polymerization technology was performed. In this formulation, limonene, a fragrant chemical characteristic of the lemon oil - was microencapsulated, because lemon oil is the most used oil in perfumery. It resulted in m. The  $\mu$ microcapsules with bimodal distribution and average size equal to 10  $\mu$ m. GC-Headspace analysis allows us to verify that limonene was present inside the microcapsules, and also the fragrance presented on the textile. In this case, the limonene was higher on textile impregnated with this microcapsules than the textile impregnated with commercial microcapsules. Using scanning electron microscopy it is visible the presence of well defined microcapsules on the woven.

This project is funded by AdI – Agência de Inovação, in the aim of the "Ideia - Apoio à Investigação e Desenvolvimento Empresarial Aplicado" Projects.

[Clique aqui para baixar o artigo completo](#)

## MICROENCAPSULAÇÃO DE LIMONENO PARA APLICAÇÃO TÊXTIL

S. N. Rodrigues<sup>1</sup>; I. Fernandes<sup>2</sup>; V. G. Mata<sup>1</sup>; F. Barreiro<sup>2</sup>; A. E. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LSRE-Laboratório de Processos de Separação e Reacção, Departamento de Engenharia Química – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Rua Dr Roberto Frias s/n – 4200-465 Porto – Portugal

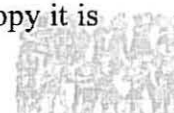
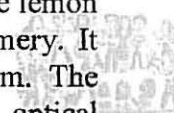
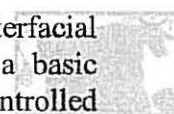
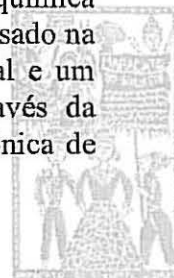
Telefone: (00-351) 225081578 – Fax: (00-351) 225081674 – Email: [csofia@fe.up.pt](mailto:csofia@fe.up.pt)

<sup>2</sup> LSRE - Laboratory of Separation and Reaction Engineering, Braganca Polytechnic Institute – Campus Santa Apolónia Ap 1134 – 5301-857 Bragança – Portugal

**RESUMO** – A produção de microcápsulas de poliuretano-ureia usando a tecnologia de polimerização interfacial foi realizada. As microcápsulas foram produzidas num reactor de laboratório IKA® Miniplant, de modo a que a produção das microcápsulas fosse com os parâmetros controlados. Nesta formulação, o limoneno, uma fragrância química característica do óleo de limoneno – foi encapsulado, porque este óleo é o mais usado na indústria de perfumaria. Foram obtidas microcápsulas com distribuição bimodal e um tamanho médio de 10µm. A caracterização das microcápsulas foi feita através da distribuição de tamanho de partículas, microscopia óptica e microscopia electrónica de varrimento.

**Key-words:** Microencapsulation, limonene oil, polyurethane-urea.

**ABSTRACT** – The production of polyurethane-urea microcapsules using the interfacial polymerization technology was performed. Microcapsules were produced in a basic IKA® Miniplant laboratory reactor, in order to produce microcapsules with controlled parameters. In this formulation, limonene, a fragrant chemical characteristic of the lemon oil - was microencapsulated, because lemon oil is the most used oil in perfumery. It resulted in microcapsules with bimodal distribution and average size equal to 10µm. The characterisation of the microcapsules includes particle size distribution, optical microscopy and scanning electron microscopy. Using scanning electron microscopy it is visible the presence of well defined microcapsules on the woven.



## 1. INTRODUÇÃO.

As microcápsulas são utilizadas sempre que se pretende (i) que um determinado composto activo seja libertado de uma forma controlada ou esteja protegido contra os efeitos da atmosfera, (ii) diminuir o efeito tóxico (pesticidas ou medicamentos), (iii) mascarar sabores ou odores e (iv) separar componentes incompatíveis. Por exemplo, o papel químico que deve ser libertado sobre a pressão da caneta, os pesticidas na agricultura que precisam actuar durante longos períodos a baixas concentrações, colas com dois componentes que apenas pode entrar em contacto no momento em que interessa fazer a adesão, medicamentos que fornecem ao organismo concentrações constantes em vez de picos ou que devem ser libertados em locais específicos. Os processos mais importantes para produzir microcápsulas são: coacervação (Burtin et al, Sophie et al, Soper et al e Llorens et al), "spray drying", polimerização interfacial e processo de evaporação do solvente (Kvitnitsky et al, Orsolini et al, Weisser et al).

O método designado por polimerização interfacial corresponde à formação inicial de partículas a partir dos elementos a microencapsular e de um ou vários reagentes. Estes últimos, por reacção e num processo de polimerização interfacial, dão origem à parede da microcápsula. Estes materiais poliméricos podem ser poliuretanos, poliureias, poliacrilatos, poliésteres, amino/formaldeído, entre outros. A multiplicidade de polímeros possíveis permite diversificar as propriedades da parede da microcápsula, nomeadamente permeabilidade, resistência e adesão a substratos. Analisando as patentes publicadas, a maior aplicação da polimerização interfacial corresponde à microencapsulação de material sólido ou totalmente insolúvel em água como aditivos das tintas, fertilizantes, pesticidas e medicamentos.

A polimerização interfacial resulta por vezes em deficiências nas paredes das microcápsulas. A estrutura polimérica formada depende da composição da partícula e esta é estabelecida logo no momento em que se forma a gota bastando que elas não estejam iguais para criar fortes diferenças. Este processo pode também estar comprometido caso os monómeros reajam com o material a encapsular.

A opção pelos poliuretanos obriga a encontrar uma solução para ultrapassar o facto de os componentes de um perfume reagirem com os isocianatos e portanto não ser possível recorrer a um processo de polimerização interfacial. Tal como é conhecido na literatura (Oertel et al) os poliuretanos podem ser sintetizados num processo de polimerização interfacial.

Geralmente, na produção de microcápsulas a dispersão em água é feita com a ajuda de um surfactante. Esta ideia de microencapsular com poliisocianatos funcionalizados já foi testada (Liang et al, Walter et al) mas para outro tipo de material a microencapsular.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Limoneno (Aldrich, Ref.183164), Diisocianato de hexametileno – HMDI (Bayer, Desmodur W), Dilaurato de Dibutilestanho-DBTDL (Fluka, Ref.34930), Polietilenoglicol – PEG400 (Merk, Ref.8074851), Etanodiamina – EDA (Panreac, Ref.121869) e hidrazina – HYD (Fluka, REF.53850), Álcool polivinílico – PVA (Celanese Chemicals, Celvol 840) e Triton CA (Dow Company).

No presente trabalho optou-se pela síntese de microcápsulas do tipo uretano-ureia utilizando um processo de polimerização interfacial. Este processo tem como base a formação do polímero numa interface formada por dois líquidos imiscíveis, devendo cada uma das fases conter

um dos monómeros necessários à formação do material.

**Formação da emulsão óleo-água:** A emulsão óleo-água é formada pela mistura de uma fase orgânica (FO) e de uma fase aquosa (FA1). A FO contém o limoneno e o HMDI. A FA1 é constituída por água e PVA. Esta emulsão é preparada num goblé e a agitação promovida com um ultraturrax (IKA modelo T25 Basic). Seguidamente é transferida para um reactor IKA de vidro dotado com um sistema de aquecimento e agitação. Tipicamente, a emulsão é colocada a 80 °C e a agitação regulada para 100 rpm.

**Formação da fase uretano:** Corresponde à adição da fase aquosa FA2 (água, PEG 400 e DBTDL) à emulsão formada no passo anterior. Esta fase tem a duração típica de uma hora.

**Formação da fase ureia:** Após a fase de formação do uretano adiciona-se a fase aquosa FA3 (água e EDA). Depois adiciona-se a fase aquosa FA4 (água e HYD). Esta fase tem a duração típica de duas horas (uma hora para cada amina).

**Separação e lavagem:** separação, lavagem com solução de etanol (30% v/v), separação, lavagem com água e separação. Numa etapa final é adicionada uma solução aquosa contendo um emulsionante externo. A adição deste emulsionante destina-se a melhorar a compatibilidade das microcápsulas com a água para posterior armazenagem.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Distribuição do tamanho da partícula

A distribuição de tamanho de partícula foi obtida através da dispersão laser. A Figura 1 mostra a distribuição de partículas de microcápsulas de poliuretano-ureia contendo limoneno. O tamanho médio de partícula, baseado na distribuição em volume, é de 10 µm.

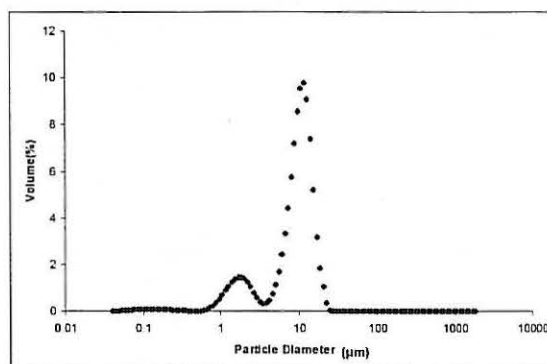


Figura 1. Distribuição de tamanho de partículas de microcápsulas de poliuretano-ureia contendo limoneno.

#### 3.2 Microscopia óptica

A microscopia óptica mostrou importantes dados sobre a forma das microcápsulas produzidas. Na figura 2 é visível o aspecto das microcápsulas de limoneno, é possível confirmar a pequena dimensão dos produtos obtidos, a sua forma esférica e a ausência de aglomerados.

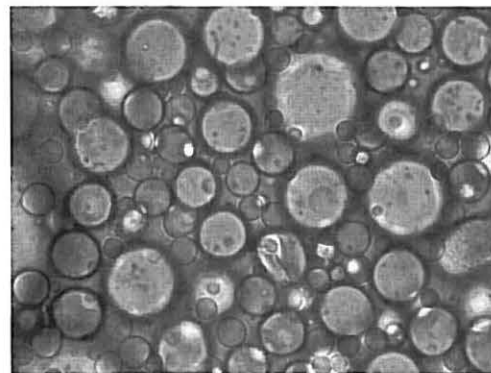


Figura 2. Microscopia óptica de solução de microcápsulas (100x).

### 3.3. Microscopia electrónica de varrimento

Analisou-se por microscopia electrónica de varrimento (MEV) o tecido impregnado com microcápsulas de limoneno. Como se pode observar na Figura 3, a fotografia de MEV revela uma presença significativa de microcápsulas no tecido impregnado. Pode-se verificar a forma esférica das microcápsulas assim como a morfologia da sua superfície.

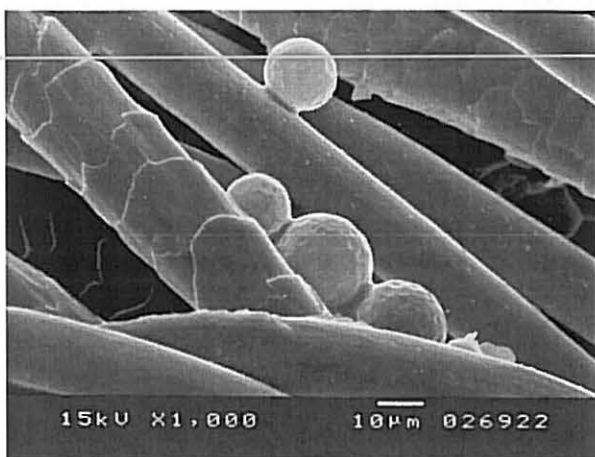


Figura 3. Fotografia de microscopia electrónica de varrimento de uma amostra de tecido impregnada com microcápsulas de limoneno.

### 4. CONCLUSÕES

Neste estudo foram produzidas microcápsulas de poliuretano-ureia contendo limoneno com sucesso.

A distribuição de tamanho de partícula foi obtida usando dispersão laser. Observamos uma distribuição bimodal em volume e o tamanho médio de partícula obtido foi 10µm. A observação das microcápsulas através de microscópio óptico confirmou a forma esférica,

os diferentes tamanhos e a ausência de aglomerados.

Através de MEV foi possível observar a boa adesão das microcápsulas ao tecido textil, confirmar a sua forma esférica, morfologia da superfície das paredes e o tamanho de partícula.

### 5. REFERÊNCIA

REDJ, D.; DIETLIN, F. New method of encapsulation of volatile substances and phyto-aromatic compositions thereby obtained. FR2570604, 1984.

LAPIDUS, O.; BRAULT, D.; LOGNONE, V.; RICHARD, J.; BENOIT J.; MORTEAU, S. Textile or clothing article, toiletries or body care product, bearing microcapsules, and methods for making same. WO 0005446, 2000.

SOPER, J. C. Method of encapsulating food or flavor particles using warm water fish gelatin, and capsules produced therefrom. US patent 5603952, 1997.

JULIA FERRES, M. R.; SERRABASA, P. E.; LIRÓN, I. M.; LLORENS, A.A. Procedure for the preparation of capsules and encapsulation of substances. ES2112150, 1998

BABTSOV, V.; SHAPIRO, Y.; KVNITNITSKY E.. A method of encapsulation. WO 0135933 A3, 2001.

VUARIDEL, E.; ORSOLINI, P. Microparticles of biodegradable polymer encapsulating a biologically active substance. WO 02058672 A3, 2000.



KLEBAN, M.; KLUG, G.; WEISSER, J.  
Leather equipped with microcapsules  
containing perfume. US Patent 0198392  
A1, 2002.

OERTEL, G. *Polyurethane handbook*.  
Munich: Ed., Carl Hanser Verlag, 1985.

CHEN, D.; KOVACS, K.; THOMAS, M.  
T.; LIANG, C. Method of making  
microcapsules having an improved pre-  
wall, US Patent 5112540, 1991.

SCHER, H. B.; CHEN, J.; MAZEAUD,  
I.; KANNE, D. B.; SHIRLEY, I. M.;  
WADE, P.; PADGET, J. C.; WALLER A.  
Novel microcapsules, US Patent 0136773  
A1, 2002.