

HAS CANVIAT DE COLÒNIA?

L'ESTABILITAT DELS PERFUMS



NOM: Irene
COGNOMS: Estadella Pérez
CURS I GRUP: 1K
TUTORA: Rosa M^a Melià
COTUTOR: Jordi Lladó

ÍNDIX:

1.-Has canviat de colònia?.....	pàgina 5
2.-Les preguntes.....	pàgina 6
3.-Les hipòtesis.....	pàgina 7
4. Marc teòric.....	pàgina 8
4.1.- El perfum, des dels inicis fins als nostres dies.....	pàgina 8
4.2.- El sentit de l'olfacte, la percepció de les olors.....	pàgina 10
4.2.1.- La zona olfactiva.....	pàgina 10
4.2.2.- Com es perceben les olors?.....	pàgina 11
4.3.- Teoria de l'olor.....	pàgina 12
4.3.1.- De les essències a les colònies.....	pàgina 13
4.3.2.- Estructura del perfum.....	pàgina 15
4.4.- Les essències.....	pàgina 18
4.4.1.- D' on provenen els olis essencials?.....	pàgina 19
4.5.- La composició química dels olis essencials.....	pàgina 19
4.6.- És el perfum una mescla? Les reaccions químiques a la perfumeria.....	pàgina 27
4.6.1.- Reaccions beneficioses.....	pàgina 27
4.6.2.- Reaccions nocives.....	pàgina 29
5.- Disseny experimental.....	pàgina 32
5.1.- Eines experimentals.....	pàgina 32

5.1.1.- La cromatografia de gasos.....	pàgina 32
5.1.2.- L'espectroscòpia de masses.....	pàgina 35
5.2.- Els perfums estudiats.....	pàgina 38
5.3.- Procés experimental.....	pàgina 40
5.3.1.- Purificació de les mostres.....	pàgina 41
5.3.2.- Setup del cromatògraf i injecció de la mostra.....	pàgina 42
5.3.3.- El cromatograma.....	pàgina 43
5.3.4.- Ús de llibreries i número CAS.....	pàgina 45
6.- Resultats de la recerca.....	pàgina 47
TAULA 1.....	pàgina 49
TAULA 2.....	pàgina 50
7. Conclusions i validació d'hipòtesis.....	pàgina 52
8. Propostes de continuïtat.....	pàgina 54
9. Referències.....	pàgina 55

Agraïments:

Agrair a Jordi Lladó la seva col·laboració com a cotutor del meu treball de recerca i a la Universitat Politècnica de Manresa on vaig dur a terme la part experimental.

1.-HAS CANVIAT DE COLÒNIA?

Això va ser el que em vaig preguntar quan vaig veure les mostres de perfum que tenia a casa.

Els inicis de la perfumeria es sustenten en una vessant religiosa. Actualment, però, encara que continua vigent la motivació religiosa de cremar encens en les esglésies, és l'antiga minoritària vessant profana la que sustenta un mercat de milions de persones on, en tot el món, perfumar-se és un hàbit diari. En els últims darrers anys la popularització del perfum ha anat en ascens.

Podem observar que amb el pas del temps, ja sigui per l'acció de la llum, la temperatura, l'exposició amb l'aire, la presència de metalls o el tipus de recipient, l'essència d'un perfum pot variar o canviar tant a nivell olfactiu, com per exemple una olor més àcida, com a nivell visual, com podria ser un canvi de color o l'aparició d'un precipitat.

La creació d'un perfum, per tant, no es basa en barrejar diferents essències a l'atzar, sinó que a l'hora de fer-ho s'han de tenir en compte moltes variants que poden condicionar el resultat final.

Un perfum no és una barreja simple que quelcom persona pugui fer. Moltes vegades, en realitzar un perfum, aquest es deixa evolucionar o madurar per tal de que es donin unes reaccions químiques beneficioses per augmentar-ne la qualitat. Aquestes reaccions proporcionen estabilitat al perfum i olors agradables. Amb el temps, però, hi ha reaccions que no s'aturen i comporten la pèrdua de l'estabilitat del perfum, donant lloc a olors àcides o a decoloracions en el producte final.

La meua recerca, per tant, es basarà en descriure les substàncies químiques que intervenen en la perfumeria i els components químics dels olis essencials, els elements que s'han de tenir en compte per poder realitzar un perfum, i les reaccions químiques beneficioses i perjudicials que tenen lloc en l'elaboració del perfum.

2.- LES PREGUNTES

Normalment els perfums són considerats mescles d'essències a les que hem afegit un dissolvent per diluir-les i, per tant, sembla que en la seva producció només hagin intervingut canvis físics.

Ens preguntem però, que si en un perfum hi ha una gran varietat de compostos orgànics com és que aquestes substàncies romanen inalterades al llarg del temps, independentment de les condicions de llum i temperatura a la que es trobin sotmeses.

D'altra banda si considerem que poden tenir lloc canvis químics entre els compostos orgànics presents en els perfums; com evolucionaran aquests? La indústria del perfum té en compte aquests canvis i en treu partit?

Les notes que formen part d'un perfum tenen unes propietats organolèptiques equivalents tot i no ser igualment de volàtils?

I finalment, podem garantir la millor resistència d'un perfum a la degradació en funció de la qualitat comercial del mateix?

3.- LES HIPOTESIS

Donada la dificultat que presenta l'anàlisi de la composició d'una essència a través de cromatografia de gasos i espectroscopia de masses a nivell de recerca en el batxillerat, hem formulat la nostra recerca sobre una base semiquantitativa i treballant, quasi exclusivament, els compostos majoritaris en les aigües de perfum.

L'observació simple, visual i olfactiva, ens permet concloure que hi ha hagut un canvi marcat entre les mostres d'aigua de perfum original i les que porten un temps en el mercat. Aquesta observació ens porta a formular les hipòtesis següents:

- 1. Hi ha una marcada diferència entre la composició d'una aigua de perfum comercial i la seva proposta promocional*
- 2. Una part important dels compostos olorosos corresponen a la família dels terpens, ja siguin hidrocarburs o compostos amb grup funcionals diversos*
- 3. Les aigües de perfum, com les que estem estudiant i que corresponen a propostes portables diàriament, contenen una quantitat important de compostos presents en les essències dels cítrics*
- 4. Hi ha una variació significativa en la composició d'una aigua de perfum a mida que passa el temps. Podríem dir que envelleix i que no sempre ho fa per millorar*
- 5. El deteriorament de compostos oxigenats i/o amb dobles enllaços és més significatiu que en els hidrocarburs simples*

4.- MARC TEÒRIC

4.1.- El perfum, des dels inicis fins als nostres dies

La paraula <<perfum>> deriva del llatí *per-fummun*, que significa fum, vapor. Encara que es creu que la utilització de perfums es va iniciar a la prehistòria, no és fins a la civilització de l'antic Egipte quan es troben els primers documents gràfics sobre l'ús de perfums en les seves dues principals vessants: en primer lloc, amb fins religiosos, com les ofrenes als deus i als morts; i en segon lloc, amb fins profans, per embellir i fer més atractius als vius, especialment a les dones.

En la *polis* d'Atenes, l'estatus social dels perfumistes era molt alt, i estaven considerats els àrbitres de la moda i la elegància. Els grecs associaven l'olor agradable a la profilaxis, en oposició a la pudor de les classes baixes.

A Roma, a les classes socials altes els hi agradava arreglar-se amb molta cura, i no era res estrany que a la casa d'un senador hi hagués un o més criats dedicats exclusivament a administrar els perfums i cosmètics.

Per una altra banda, la Índia, font inesgotable de matèries primeres, constituïa l'autèntica terra promesa en el que respecta als aromes i a les olors. El perfum estava estrictament relacionat amb els ritus religiosos, i era molt utilitzat per a mantenir allunyats als mals esperits, sobretot els associats amb les malalties. A l'àmbit profà, l'ús habitual dels perfums estava reservat a les castes superiors, entre les costums dels quals, cal citar la d'impregnar els cabells amb oli de nou.



Al Islam, a més de l'abundància de matèries primes, se li adjudica la invenció i el perfeccionament de la destil·lació, procés sense el qual l'elaboració de perfums resultaria actualment inconcebible. (Museu del perfum.com – Gener 2011)

En arribar a l'edat mitjana, pel que respecta a una idea generalitzada d'una falta d'higiene, s'ha d'assenyalar que el bany era una pràctica molt estesa i que es realitzava amb aigua aromatitzada amb herbes i espècies.

Al 1492, el descobriment d'Amèrica va ser un esdeveniment crucial per al desenvolupament del perfum en Europa, al posar a disposició del perfumista noves substàncies, com la vainilla, el cacau i el bàlsam del Perú, entre altres.

En el segle XVII França assumeix el lideratge en tots els àmbits relacionats al perfum i els cosmètics, lideratge que continua ostentant en l'actualitat. Amb l'arribada de la Revolució Francesa (1789) es va aturar la incessant demanda de perfums per part de

l'aristocràcia, que estava poc interessada en fer ostentació de la seva condició. Però, quan Napoleó va arribar al poder, una nova oligarquia va passar a cobrir el buit deixat per l'aristocràcia tradicional. A més, l'ús del sabó perfumat, popularitzat per Napoleó, va arribar a les classes més humils, millorant d'aquesta manera la higiene personal. (Navarro, J. i altres. 2000)

Per aquests motius, el perfum constituïa un important negoci, i molts fabricants establerts en França van obrir nous cultius en exòtiques localitzacions per reduir els costos. D'aquesta manera la fabricació de perfums es va popularitzar entre els ciutadans de París, lloc on trenta anys després s'inauguraria, en la Plaça Vendôme, el primer Institut de Bellesa del món.

Des dels seus inicis, la indústria dels perfums ha estat un sector important dins la societat. Hi ha tres avenços científics que han fet possible la socialització del perfum:

- Millora en l'obtenció d'essències, tant a nivell d'extracció natural com de síntesi
- Millora en el tractament i estudi del dissolvent
- Millora de la composició del vidre (flascó)

Gràcies als avenços científics i a la indústria química s'han pogut desenvolupar noves tècniques que han permès reduir el cost de les matèries primeres que s'utilitzen per fer perfums. El fet de poder produir substàncies sintètiques que tenen el mateix olor que els productes naturals ha permès la conservació d'espècies animals i vegetals que estaven desapareixent a causa de la seva olor, molt valorada dins de la indústria del perfum.

Per una altra banda, la substitució de l'oli d'oliva per l'alcohol etílic com a dissolvent, ha produït una millora en la qualitat del perfum, ja que l'etanol té una olor lleugera, és inert als soluts, incolor i no irrita la pell humana.

Finalment, la millora de la composició del vidre pel simple fet de poder guardar i conservar el perfum, ha permès que la major part de la societat pugui gaudir de les olors més exòtiques i capritxoses.

També cal destacar que amb el temps la utilització de les essències no només s'ha reduït al camp dels perfums. Compostos amb capacitat olfactiva s'incorporen a diverses bases amb motius diversos. Hem de recordar que entenem com a base mesclades, compostos i substàncies que necessiten ser percebuts amb una olor determinada:

1. Aliments i productes alimentaris que associem a un aroma determinat. Tenim essències com les del rom o anís que poden ser d'origen sintètic.
2. Productes cosmètics. Els sabons, els xampús, les llets hidratants, tònicos, etc. són considerats bases a les que s'afegeix una essència o perfum determinat que els identifica com a productes d'una marca determinada.
3. Productes de neteja. Constitueixen bases molt agressives que tenen que ser perfumades per fer-les agradables al consumidor. Els perfums o essències que s'afegeixen a aquest tipus de bases han de ser capaços de resistir unes condicions força agressives.
4. Productes perillosos que podem identificar per l'olor. Per exemple, el gas natural no té cap olor determinada però hem d'incorporar una essència a fi de poder detectar un escapament per l'olor.

5. Substàncies i mesclades en general a les que una olor determinada fa més agradables o identificables. Per exemple, el producte que més utilitza essències és la gasolina.

4.2.- El sentit de l'olfacte, la percepció de les olors

La paraula <<perfum>> deriva del llatí per – fumum, que significa fum, vapor. Des d'un punt de vista perceptiu, el perfum es pot descriure com <<una barreja de materials odorífers amb identitat pròpia, única i estèticament adequada>>. És a dir, una combinació equilibrada de matèries primeres, en la que cada una desenvolupa un paper important en el resultat final.

Des de les primeres passes evolutives de la vida en el planeta, l'olor ha desenvolupat un paper determinant en la comunicació.

En l'home, en canvi, el sentit de l'olfacte va anar perdent eficiència mentre que els sentits de la vista i l'oïda s'anaven perfeccionant donant lloc al llenguatge oral i a l'elaboració dels conceptes.

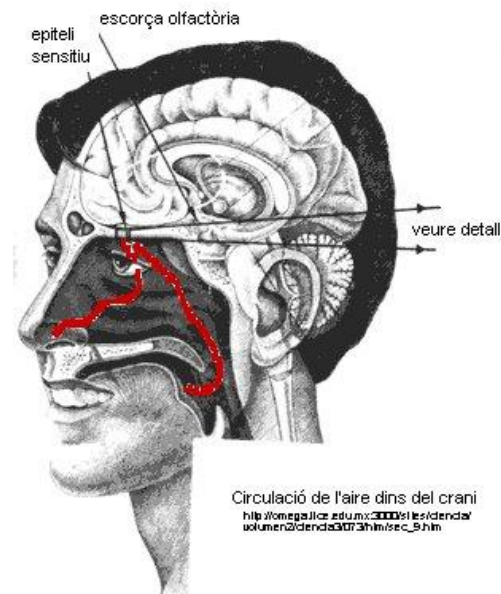
Per alguns investigadors, el moment crucial fou quan l'homínid va desenvolupar el bipedisme, ampliant així el seu camp visual i canviant els seus hàbits. Malgrat això, les sensacions olfactivas han seguit exercint un paper significatiu en la conducta afectiva i en les reaccions davant l'entorn.

4.2.1.- La zona olfactiva

La zona olfactiva es troba situada en l'àrea superior i posterior de la cavitat nasal de cada una de les aletes del nas. La superfície de la zona olfactiva es sustenta en un suport ossi revestit per una mucosa que alhora està recoberta per cèl·lules nervioses i de suport. Les cèl·lules nervioses de la zona olfactiva es perllonguen en filaments o cilis.

En la part superior dels conductes nasals, en una regió situada entre els ulls, es troba l'epiteli olfatori. Les molècules oloroses entren pel nas i interaccionen amb els receptors situats en l'epiteli sensitiu. També quan mengem ens podem trobar que en el interior de la boca es desprenguin substàncies oloroses que circulin fins al epiteli olfatiu a través dels conductes situats en el fons de la boca.

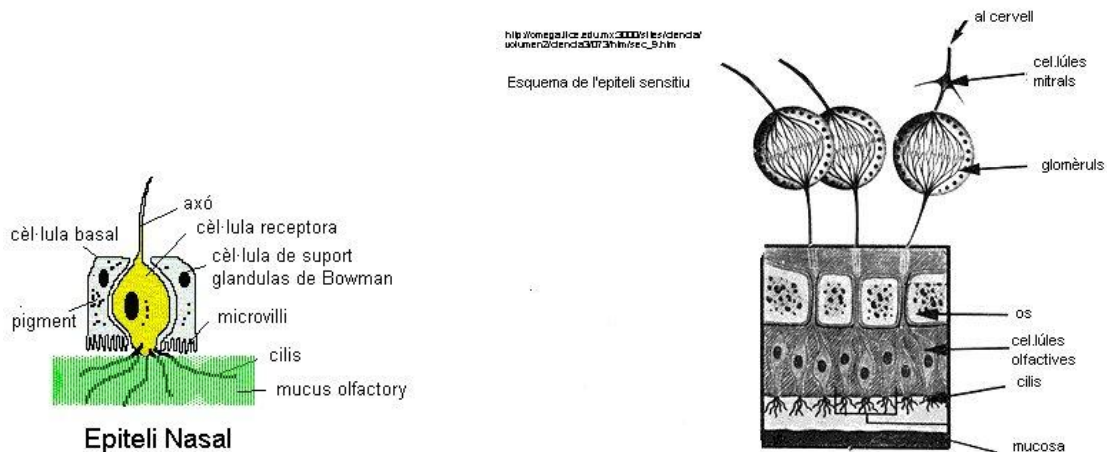
En l'epiteli olfatiu hi trobem les cèl·lules olfactivas. Són cèl·lules ciliades i les fibres arriben fins als glomèruls del bulb olfatiu situat dins de l'os cranial. Aquest cilis es troben envoltats d'una substància gelatinosa. De l'altre extrem dels glomèruls surten les cèl·lules mitrals, les terminals nervioses de les quals porten la informació fins el cervell.



4.2.2.- Com es perceben les olors?

La sensació olfactiva que experimenta una persona és el resultat d'un procés que s'inicia quan una olor o senyal té el seu origen en el nas. Quan la molècula odorífera es portada per l'aire de la respiració fins als filaments o cilis i s'allotja en els seus alvèols o receptors, es produeix una reacció química que excita les cèl·lules nervioses, les quals a través dels seus conductes aferents, envien una senyal al cervell. Els filaments nerviosos es concentren en el nas formant un feix que, després de travessar l'os cranial que separa les fosses nasals de la cavitat cerebral (etmoides), penetra en el cervell fins arribar al bulb olfactiu.

L'epiteli olfactiu, que conté les neurones olfactives, pot ocupar una superfície considerable en determinats animals com el gat o el gos, mentre que en els humans està reduïda a uns 5 cm². Aquest epiteli, a més de les neurones, conté les anomenades glàndules de Bowman que produeixen una secreció que cobreix els receptors. Aquesta secreció aquosa conte mucopolisacàrids, immunoglobulines, proteïnes i diversos enzims. També s'ha estudiat que la intensitat del color d'aquest epiteli està en relació directa amb la capacitat olfactiva (d'un color groc suau en els humans i marronós en els gossos). Hi ha la teoria de que el pigment actua absorbint algun tipus de radiació, com podria ser la infraroja.



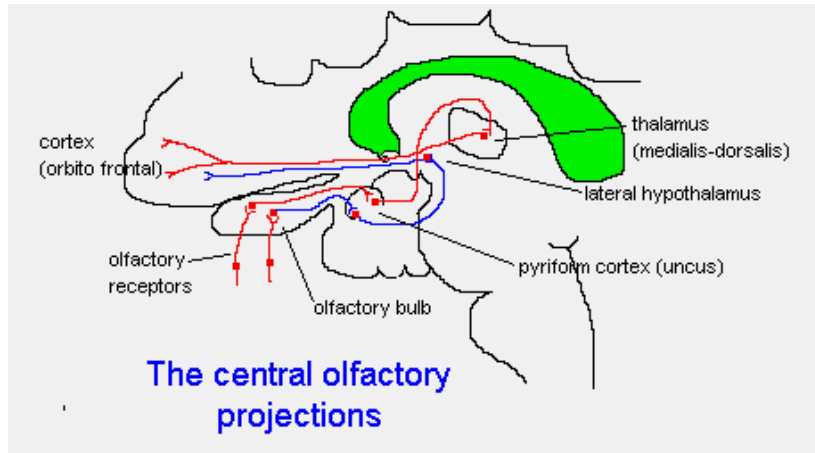
El nombre de receptors de l'epiteli és d'uns 10 milions en els humans i significativament més gran en animals com gats i gossos. Les cèl·lules receptores acaben amb uns cilis (de 8 a 20) que no tenen moviment però que projectat a l'exterior de la superfície epitelial contenen els receptors de les olors.

En el bulb olfactiu, situat al sistema límbic, on es troben els sentiments i afectes, té lloc la primera "lectura" del missatge olfactiu. Del bulb olfactiu neix el tub olfactiu encarregat de canalitzar la informació primària a través del trígon olfactiu. Els ramals del trígon olfactiu es dirigeixen cap al tàlem, el hipotàlem i les amígdales. La més important d'aquestes és d'hipotàlem, ja que les seves neurones indueixen i regulen el comportament i les emocions del individu segons les estimulacions rebudes i l'estat i funcionament del seu organisme.

Estructures del sistema límbic, com l'amígdala i el hipocamp, regions del cervell relacionades amb la motivació, l'emoció i alguns tipus de memòria. El nucli septal i

l'amígdala contenen regions conegudes com el centre del plaer. El hipocamp, per la seva part, està relacionat amb la memòria emocional. També envien informació al tàlem i al còrtex frontal per reconeixent de l'olor. (Ortuño, M.Fco. 2006)

Recordem que hi ha moltes interconnexions cerebrals.



4.3.- Teoria de l'olor

Segons els estudis de Linda Buck y Richard Axel, durant els anys 90, els mecanismes de l'olfacte estan regulats per una superfamília d'uns 1000 gens. Es va establir l'anomenada teoria de la clau i el cademat segons la qual, cada receptor responia a unes poques substàncies olfactiva.

Això lligaria amb les anomenades set olors fonamentals associades a determinades substàncies químiques amb característiques olfactiva molt diferents.

Així, segons la teoria de l'olor, existeixen set olors anomenades primàries. Aquestes olors són: olor camforada, moscada, floral, mentolada, etèria, picant i pútrida. Altres olors se'ls pot considerar derivats i combinats d'aquest. Per exemple, l'olor afruitada és la combinació de l'olor floral, mentolada i etèria. Les substàncies representatives de cadascuna d'aquestes set olors fonamentals són les següents:

OLOR	SUBSTÀNCIA REPRESENTATIVA
Etèria	Dietilèter
Mentolada	Mentol
Floral	Geraniol
Camforada	Càmfora
Mescada	Muscona
Picant	Àcid fòrmic
Pútrida	Sulfur d'hidrogen

En 2001, Zozulya y cols. publiquen un estudi en la revista *Genome Biology* en la que descriuen que encara que existeixin més de 1000 gens només s'expressen unes 347 proteïnes receptores en l'olfacte.

Però en 1998, l'investigador Luca Turin va publicar un article on presentava la hipòtesi vibratòria de l'olfacte com a contrapartida a la teoria de l'encaix molècula – receptor oficial. Segons aquesta teoria, els receptor olfactius no responien a una forma determinada sinó a una vibració concreta de la molècula olfactiva

Finalment la concessió del Nobel de Medicina i Fisiologia de l'any 2004 als pioners del descobriment de la famílies de gens que codifiquen els receptor olfactoris, Linda Buck y Richard Axel, va mostrar el camí de les posteriors investigacions. Tot i això, queda molt per investigar fins que no es pugui determinar com amb menys de 400 receptor som capaços de reconèixer més de 10.000 olors diferents i com és que una olor que no podem identificar ens recorda situacions personals i desperta determinades emocions en els éssers vius.

4.3.1.- De les essències a les colònies

Bàsicament, un perfum o colònia, en les seves diferents variants, es compon principalment d'un dissolvent, les substàncies aromàtiques (que poden ser essències naturals, essències sintètiques, extractes), fixador de l'aroma, colorant, conservant i antioxidant. El conjunt de substàncies aromàtiques, naturals o sintètiques, és el que anomenarem “perfum” o base¹ d'essències que incorporarem a un dissolvent fins a la dilució adient i a una base que volem perfumar.

Les colònies o perfums s'identifiquen per les essències que els donen l'olor característica però varia la seva intensitat en funció de la quantitat de dissolvent:

PRODUCTE	PERCENTATGE DE SUBSTÀNCIES AROMÀTIQUES	ALCOHOL ETÍLIC
	% v/v	% v/v
Perfum concentrat	15-30	90-95
Aigua de Perfum	8-14	80-89
Aigua de tocador	4-7	80
Aigua de colònia	2-5	70-80
Colònia infantil	1-1.5	60

Concentració d'aromes i alcohols en perfums i colònies

Per preparar una colònia o perfum a partir de les essències necessitarem el dissolvent, algun antioxidant que actuï com estabilitzant i, si és adient, un colorant. A més, també és necessària la presència d'un fixador encara que normalment aquest ja està incorporat en la barreja que constitueix el perfum mateix.

- **El dissolvent:** és la base sobre la que es barregen les substàncies aromàtiques que formen el perfum junt amb la resta de components. El dissolvent és el component majoritari i en tots els perfums comercials està format per alcohol etílic i una petita quantitat d'aigua. En els productes habituals la concentració de substàncies aromàtiques és del 3-10%.

L'alcohol metílic no s'utilitza ja que és tòxic i, per altra banda, l'olor pròpia d'aquest alcohol molesta en l'elaboració dels perfums. L'alcohol isopropílic no s'ha

¹ En perfumeria entenem per base dos conceptes diferents: a) La matriu que rep l'olor i el color (xampú, sabó, suavitzant, detergent, ambientador...) o b) Pre- barreja

d'utilitzar per motius sanitaris, encara que el trobem en alguns productes cosmètics donant bons resultats. De tota manera, els alcohols emprats han de tenir un grau de puresa molt elevat; això comporta tractaments especials que encareixen aquest producte.

També podem trobar perfums que no continguin alcohol: són els anomenats *Water Perfume* o *Without Alcohol*.

Per evitar l'envelliment del perfum s'afegeix un 0,2% d'àcid salicílic.

- **L'antioxidant:** són productes que ajuden a inhibir les reaccions d'oxidació. Els antioxidants solen afegir-se als olis cítrics, a alguns compostos o al producte final per allargar la seva vida en el magatzem.

- **El colorant:** el colorant és opcional i normalment es tracta dels mateixos colorants orgànics que estan aprovats per alimentació o cosmètica.

- **El fixador:** el fixador, és una substància poc volàtil que representa un petit percentatge del total del perfum, però desenvolupa una funció molt important, ja que al tenir un elevat poder de dissolució disminueix la volatilitat global de la barreja, de forma que l'aroma del perfum romangui més temps sobre la pell o la roba i s'evapori lentament a l'atmosfera.

El fixador pot tenir olor pròpia, com el mesc, o ser pràcticament inodora o de poca olor, com el benzoat de benzil i l'èster de l'àcid ftàlic. Existeixen diverses substàncies que s'utilitzen com a fixador en la fabricació de perfums, que es poden classificar tenint en compte el seu origen en:

Vegetals: extractes d'exsudat de plantes com els bàlsams, resines i derivats constitueixen els anomenats "resinoides".

Alguns olis essencials, com l'oli essencial de la fusta d'amyris, presenten efecte fixador a més de proporcionar el seu propi aroma, amb el que s'utilitzen en composicions on la olor sigui compatible.

Animals: són les substàncies més antigues que es van utilitzar com a fixadors en l'elaboració dels perfums. A causa de la seva escassetat i elevat preu, actualment només s'utilitzen en perfums d'alta gama i sempre en una petita proporció. Alguns exemples de fixadors animals són: àmbar gris, castoret, mesc, civeta, cera d'abelles i esqualè.

Sintètics: generalment són substàncies químiques orgàniques amb diferents estructures moleculars, la majoria inodores, que presenten un gran efecte fixador de l'aroma dels perfums. A causa del seu preu no molt elevat, disponibilitat, qualitat estàndard i bones qualitats, són àmpliament utilitzats.

Entre els fixadors sintètics més utilitzats es troben les substàncies orgàniques tipus ester com el benzoat de benzil, la triacetina i el citrat de trietil. Tots són incolors, quasi inodors i solubles en barreges etanol/aigua amb una alta proporció d'etanol. Presenten un alt punt d'ebullició.

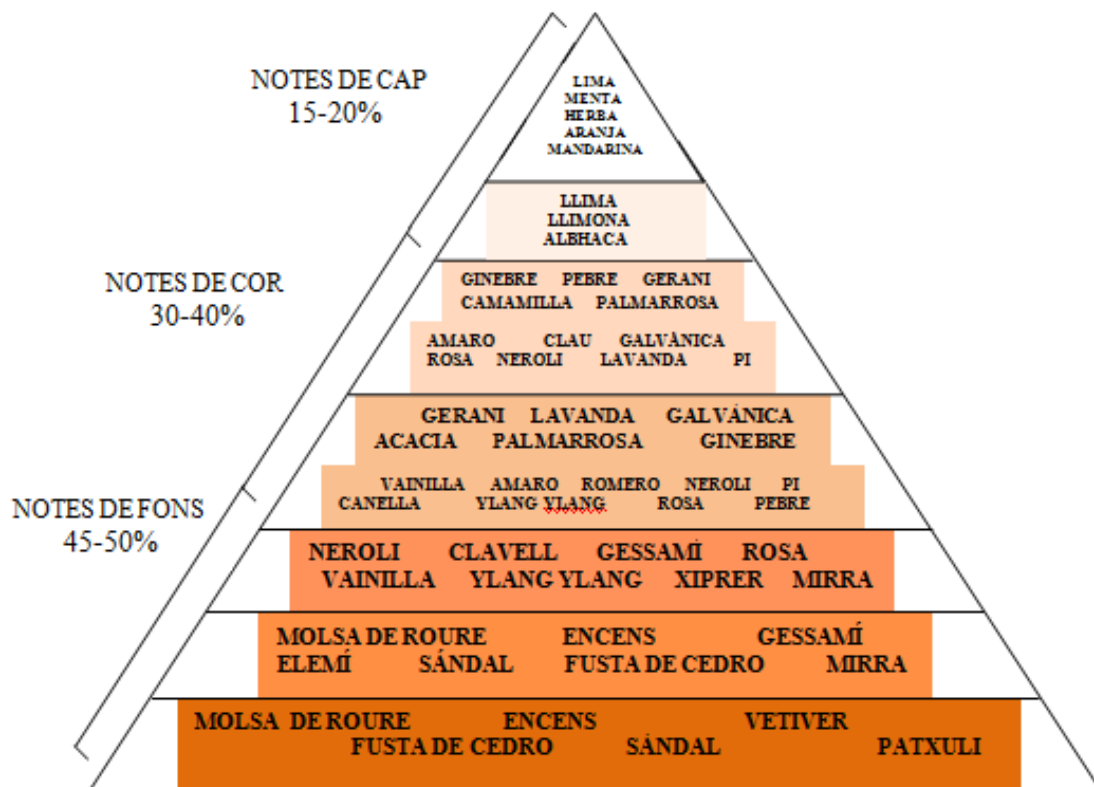
Normalment, no es sol utilitzar un únic fixador en un perfum sinó que molt sovint es tracta d'una barreja de diversos fixadors, fins i tot de diferents tipus, per aconseguir un efecte complementari i sinèrgic que produeixi la fixació buscada amb la mínima quantitat de fixadors, buscant el menor cost econòmic. És habitual la utilització de fixadors sintètics junt amb petites proporcions de fixadors naturals, a més de fixadors amb aroma compatible amb el perfum que es desenvolupa i dissolvents amb efecte fixador. (Larbalétrier. A. 2009)

4.3.2.- Estructura del perfum

Normalment, per desenvolupar un perfum, es comença fent proves en petits recipients i, després, el perfum es dilueix amb el dissolvent fins a la concentració desitjada. Segons el *Brief* que demana el client el perfumista proposa una mescla d'essències de fons (base), cor (cos) i cap, sempre seguint el criteri de semblança de les essències de diversa volatilitat perquè al llarg de tot el procés d'evaporació no variï substancialment l'olor.

Es comença per les notes de cor a les que s'afegeixen les més volàtils o només de cap. En aquest moment s'ha d'olorar el perfum i assegurar-se que el producte sigui el desitjat. S'agita la barreja i es comprova la seva olor amb l'ajut d'un petit tros de paper de filtre, paper secant o bastonet de cotó; en cas contrari, s'ha de modificar la composició de les notes de cor i de cap. Aquest és el moment adient per afegir les notes de fons i comprovar el resultat final. Si el resultat final és el desitjat estem en disposició d'afegir un fixador (si aquest no formava part de les notes de fons).

Les notes de cap, les notes de cor i les notes de fons:

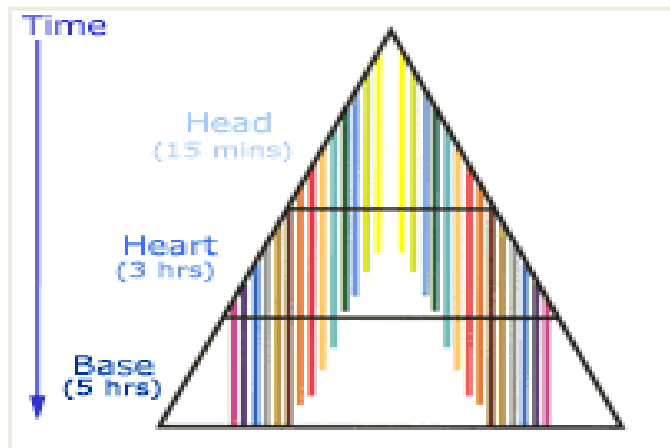


Normalment, els perfums contenen olis essencials de tota l'escala de notes aromàtiques: de cap, de cor i de fons. Com a regla general del total d'aromes d'un perfum entre el 15 i el 25% són notes de cap, que són les més volàtils i les que sentim primer en olorar un perfum, entre un 30-40% són notes de cor, que són menys volàtils que les notes de cap i, per tant, les sentim al cap d'un cert temps, (és per això que les anomenen l'ànima del perfum) i entre el 45 i el 50% són notes de fons, que són les menys volàtils, i alhora, actuen com a fixador.

A l'hora de fer un perfum s'ha d'evitar que hi hagi una separació molt marcada entre l'olor d'un oli essencial i un altre, ja que la composició del perfum ha de tenir un aroma conjunt, de manera que l'evaporació dels components més volàtils desemmascari l'aroma dels menys volàtils i així successivament fins arribar a les notes de fons, però sempre de forma harmoniosa sense que es produeixin salts que ens recordin als olis essencials individuals que componen el perfum.

Per aconseguir aquest efecte, alguns olis essencials aproximen l'aroma d'olis menys volàtils al dels més volàtils i viceversa, és a dir, aproxima les notes de fons a les notes de cor o des de les notes de cap a les notes de cor.

No tots els olis essencials formen part del perfum en la mateixa proporció, n'hi ha que només s'utilitzen en una petita concentració, ja que en cas contrari el seu intens aroma faria malbé l'olor del perfum al notar-se excessivament aquell oli en particular per sobre de la resta.



Fins i tot, a l'hora d'utilitzar els olis i anar barrejant-los per donar forma al perfum, molts d'ells s'han de diluir prèviament a diferents concentracions.

És el moment d'afegir el colorant i els antioxidants i estabilitzants i realitzar la dilució. Si s'utilitza una barreja alcohòlica amb poca aigua, el perfum s'evaporarà més ràpid, encara que també el seu aroma serà més intens, i a més ressecarà més la pell. Si el contingut en aigua és elevat (20% o més) es corre el risc de que alguns olis essencials o tots es dissolguin i es separin dues fases. En casos on hi ha dificultat de dissolució és preferible utilitzar alcohol el més concentrat possible, afegir els olis essencials i després poc a poc la quantitat d'aigua requerida.

Desenvolupar un perfum de certa qualitat és un procés lent que és necessari realitzar amb tranquil·litat, prenen notes acurades de tots els components utilitzats, els percentatges de cada un d'ells en les diferents formulacions, així com les valoracions que es van fent per corregir la formulació. El procés es continuarà fins aconseguir un resultat satisfactori.

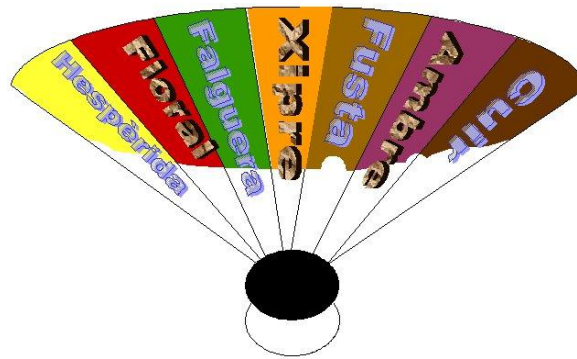
Els perfumistes professionals van afegint a la barreja que forma el perfum petites quantitats d'olis essencials en el interior d'un petit recipient situat sobre una balança de precisió. D'aquesta forma van controlant en tot moment les proporcions dels ingredients que s'afegeixen i, quan consideren que està acabat poden calcular els percentatges dels components. (Ortuño, M. Fco. 2005)

La “maduració” d'un perfum és també una important etapa del procés de fabricació. Una vegada s'han barrejat els components del perfum, s'envasa hermèticament i es situa en un lloc fresc o inclús refrigerat (4-6 °C) i en absència de llum, durant un temps variable, segons el cas, per a que els components de la barreja s'estabilitzin i precipitin en el fons les substàncies insolubles. Després es filtra i s'omplen els envasos definitius. Durant la maduració poden tenir lloc entre els components del perfum reaccions químiques, com per exemple la formació d'esters a partir dels àcids i alcohols presents. El perfum madur ofereix una composició més estable i un aroma més assentat.

En el procés industrial de fabricació d'un perfum es segueix un procediment lleugerament diferent a l'empleat en el desenvolupament del perfum. En aquest cas, primer es fabrica el concertat, que després del seu repòs, maduració i filtració, es dilueix en alcohol i aigua en la proporció necessària que tindrà el perfum o colònia que sortirà al mercat.

El mercat ha classificat el perfums en set famílies d'olor:

- **Hespèrida:** aquests perfums estan constituïts bàsicament per olis essencials obtinguts en espremer la pell dels cítrics: fruits com la bergamota, la llimona, la taronja o la mandarina, i en general associats als productes del taronger.
- **Floral:** aquesta família agrupa a tots els perfums on l'aroma ens recorda al de les flors, ja sigui una flor en concret com la rosa, o un aroma floral produït per una combinació de flors.
- **Falguera:** aquest terme no es refereix a l'olor de les falgueres. És un acord realitzat generalment amb notes de lavanda, fusta, molsa de roure, cumarina i bergamota. Ens recorda el bosc obac. Aquest tipus de perfums és característic de la perfumeria masculina.
- **Xipre:** prové del cèlebre Xipre que és un perfum creat per Françoise Coute. Aquest terme agrupa perfums basats principalment en acords de molsa de roure, làdanum, cistus, estepa, pàtxuli i bergamota. Olfactòriament els associem a olors de resines dels arbres.
- **Fusta:** agrupa perfums constituïts per notes càlides o opulentes com el sàndal i el pàtxuli, de vegades seques com el cedre i el vetiver. La sortida està constituïda molt sovint per notes de lavanda i hespèrids, i el cor i fons són notes de fustes aromàtiques.
- **Ambre (oriental):** agrupa perfums amb notes suaus, empolvorades o vainillades com cistus, làdanum o notes animals molt marcades. Les notes indispensables per un perfum oriental són la nota animal, nota especiada i nota dolça.
- **Cuir:** és una formulació amb notes seques o molt seques, tractant de reproduir l'olor característica de la pell: fumats, bedoll, fusta cremada, tabac i notes de cap amb inflexions florals.



4.4.- Les essències

Hi ha dos factors bàsics per a una substància olorosa: la seva volatilitat que vindrà afectada per la base que s'utilitzi, ja sigui en funció de la polaritat de l'estructura que la farà més soluble i, per tant, menys volàtil, o per la capacitat de difondre que és inversament proporcional al quadrat de la massa molecular.

Cada oli essencial, depenent dels seus components, presenta una determinada temperatura d'ebullició a pressió atmosfèrica. Això fa que hi hagi components més volàtils que altres, el que comporta una diferent volatilitat per a cada oli essencial.

Si utilitzem olis essencials molt volàtils per fabricar un perfum, el resultat olorarà intensament però només durant un breu temps, ja que els components d'aquests olis s'evaporaran ràpidament. Si apliquem aquest perfum sobre la pell, poc duraria l'aroma.

És per aquest motiu que els perfums es realitzen combinant olis essencials molt volàtils amb altres menys volàtils, i per tant més duradors, pel fet de que s'evaporen de forma progressiva, aconseguint que l'aroma duri més temps.

Perquè una substància natural faci olor, o sigui arribi a interaccionar amb el receptor, ha de complir una sèrie de característiques físico-químiques:

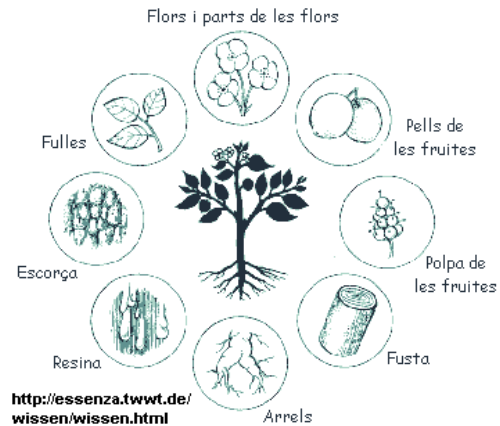
- La substància ha de ser prou volàtil, per passar fàcilment a la fase gasosa i poder arribar als receptors olfactivs.
- Ha de ser soluble en aigua; ja que de no ser així no podrà arribar a les terminacions nervioses que estan cobertes per una fina pel·lícula aquosa.
- Ha de ser soluble en lípids; ja que aquesta solubilitat li permet penetrar dins de les terminacions nervioses travessant el coixí lipídic de la membrana cel·lular.

Per una altra banda, la presència de determinats grups funcionals en una molècula, per la seva forma, càrrega i estructura general, li proporcionen una determinada olor. Aquests grups funcionals s'anomenen grups osmòfors.

4.4.1.- D' on provenen els olis essencials?

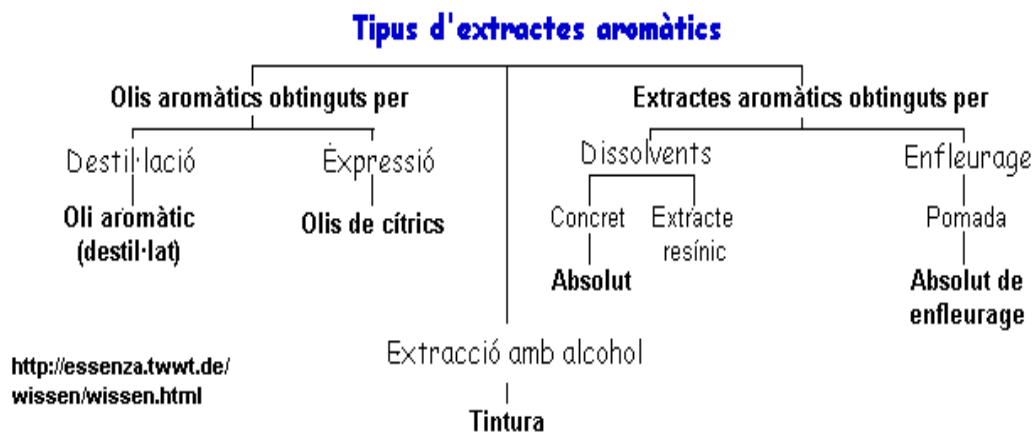
Els olis essencials i les essències que s'usen per produir els perfums provenen de plantes, d'animals o són sintètics.

Per l'extracció d'olis de les plantes hem de tenir en compte que aquests es poden trobar des de les flors i els fruits, fins a les fulles i l'escorça, passant per la pell d'alguns cítrics.



Les essències extretes dels animals són fonamentalment les que s'extreuen de les glàndules sexuals. Finalment, les essències sintètiques han representat un pas endavant en la protecció dels animals i la natura.

L'extracció d'olis essencials té lloc per mètodes diversos, des de l'expressió en els cítrics fins a l'extracció amb dissolvents per algunes essències més delicades. Per l'elecció del procés d'extracció és té en compte d' on prové l'oli essencial i la seva resistència a la temperatura. (Lladó, J. 2008)



4.5.- La composició química dels olis essencials

Els olis essencials estan constituïts per centenars de substàncies diferents. Generalment, els components majoritaris són hidrocarburs terpènics, en concentracions del 75% al 90%. Els terpens o són inodors o contribueixen molt poc a l'aroma global, per tant, simplement constitueixen la base diluent de l'oli essencial, proporcionant-li el seu caràcter volàtil i inflamable. Les responsables de l'aroma dels olis essencials solen ser substàncies que es troben en menor proporció. Són compostos orgànics que queden englobats en diferents famílies químiques com:

HIDROCARBURS	Terpens
COMPOSTOS OXIGENATS	Aldehids: aldehyd benzoic, aldehyd cinàmic, butanal, propanal Alcohols: linalol, geraniol, mentol Fenols: anetol, eugenol Esters: acetat de linalil, acetat de geranil Cetones: <i>tuyona</i>
CONPOSTOS NITROGENATS	nitroalmescs, antranilats, nitrils, quinolines i indol

Cadascuna d'aquestes substàncies, en el seu estat pur, presenta un aroma característic, que a vegades recorda al de determinades fruites o a olors peculiars, però és el conjunt de totes elles, cadascuna en la seva correcta proporció, la que determina l'aroma i les propietats més valuoses dels olis essencials.

Per tant, considerant l'oli essencial com un producte d'aroma característic i classificant la seva composició sobre la base d'aquesta propietat, podem dir que un oli essencial és una barreja de substàncies constituïda fonamentalment per una base integrada per hidrocarburs terpènics. En menor concentració es troben les substàncies químiques volàtils principalment responsables de l'aroma global del oli essencial i, finalment, hi ha una gran quantitat de substàncies en molt baixa concentració que presenten la característica de perfeccionar l'aroma global.

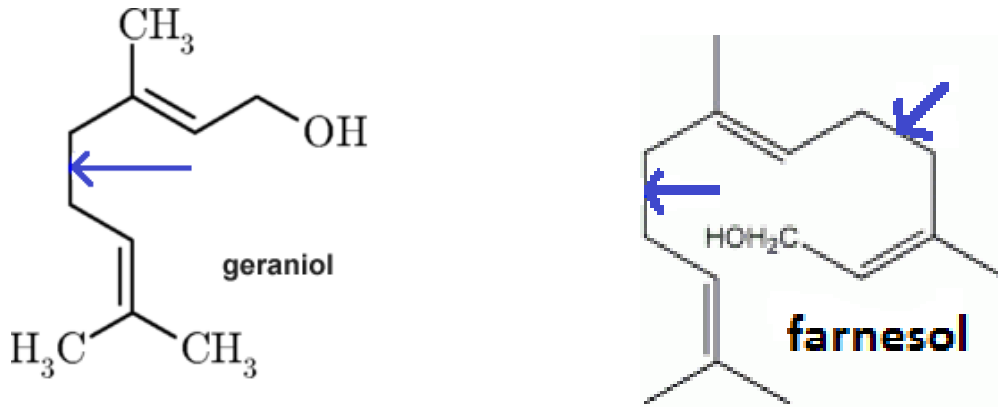
Altres components del oli essencial no estan relacionats amb el seu aroma, com les ceres o els àcids, però sí poden tenir importància per a determinades aplicacions i poden actuar com a conservants i fixadors del aroma en l'oli essencial.

- Els terpens:

Constitueix un grup important que inclou geraniol, linalol, terpineol, camfora, cedrè i derivats. Són molt freqüents a la natura i, molts cops, constitueixen el punt de partida per a la síntesi d'altres materials, com les ionones. Abans de que la seva estructura i comportament químic fossin totalment compresos, els terpens es definien com els constituents insolubles dels olis essencials.

Els terpens, són hidrocarburs que originalment es van trobar en l'oli de trementina i que estaven compostos fonamentalment per alquens, per això van rebre el nom de terpens. Posteriorment es va comprovar que no eren tots alquens, ni tan sols hidrocarburs, sinó que havia aldehids, cetones, esters...Pel que es designa a tots els derivats del terpe, funcionalitzats o no, com terpenoides.

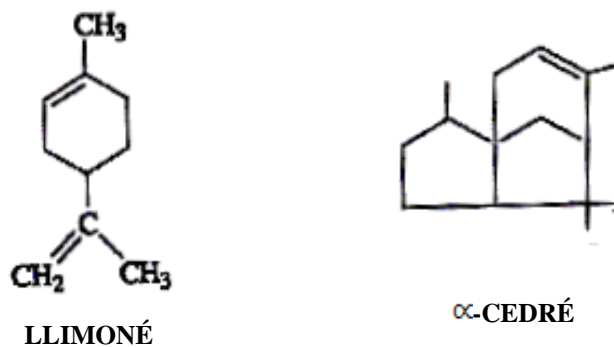
La majoria del terpens contenen deu o quinze àtoms de carboni anomenant-se aquests grups com a mono-terpens i sesqui-terpens. També es coneixen altres terpens que contenen múltiples de 5 àtoms de carboni, tant en compostos animals com en vegetals.



Tots els terpens estan formats per la unió de dos o més unitats de cinc carbonis, que originalment eren preses per molècules de isopropè, o unitats isopropèniques. Ara se sap que les cadenes estan basades en la combinació de dos materials lleugerament diferents, el fosfat de isopentenil i el pirofosfat de dimetilalil, que es combinen per formar pirofosfat de geranil. L'addició d'una nova molècula de pirofosfat de isopentil produeix pirofosfat de farnesil. Aquests dos materials, que estan directament relacionats amb el geraniol i el farnesol, són els dos punts de partida des de els que es deriven la resta de mono i sesqui terpens.

Encara que, des del punt de vista químic, tots els productes que pertanyen a aquestes dues sèries estan correctament descrits com a terpens, en perfumeria, aquesta paraula es sol utilitzar amb un sentit més restringit; només per a descriure els hidrocarburs de la sèrie. Aquests inclouen el llimoner i el terpinilè amb deu àtoms de carboni i el cedrè i cariofilè amb quinze. Els compostos amb grups funcionals que contenen oxigen són descrits dins d'altres grups (alcohols terpènics, aldehids, etc.).

La gran majoria de terpens, com el llimoner i el cedrè, són estructures anulars formades per la redistribució de molècules de cadena recta.

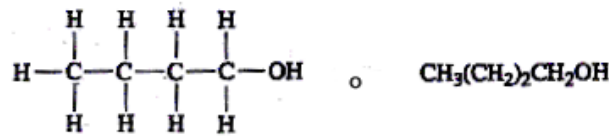


- Isomeria:

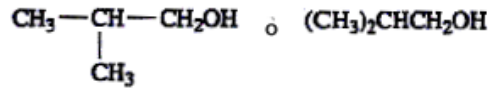
Dos o més compostos constituïts per el mateix nombre i tipus d'àtom però amb diferents estructures químiques reben el nom de isòmers.

Es coneixen els isòmers en cadena, que es diferencien en els esquelets de carboni, i els isòmers de posició, en que el "grup funcional" està localitzat en un lloc diferent del esquelet de carboni.

Isòmers de cadena:

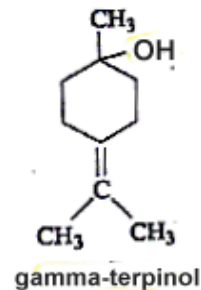
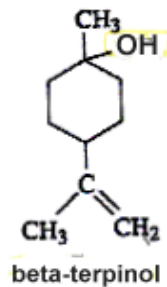
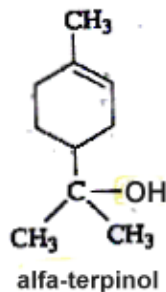


alcohol n-butílic

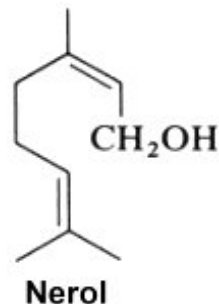
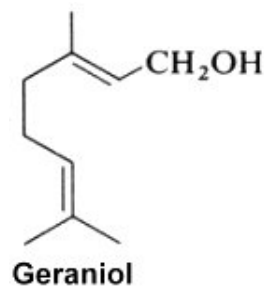


alcohol isobutílic

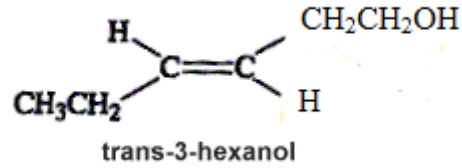
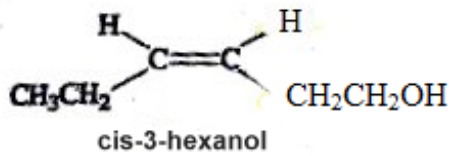
Isòmers de posició:



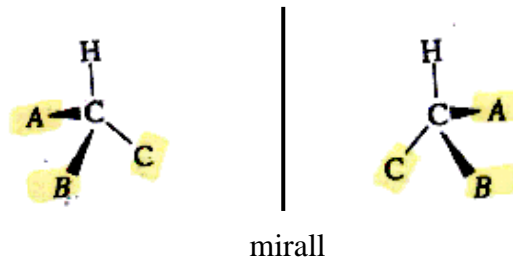
Un altre tipus de isomeria és la estereoisomeria que està causada per la distribució d'àtoms al voltant d'un enllaç doble. Totes les connexions són iguals, però existeix una diferència en l'orientació tridimensional. Quan es produeix un enllaç doble entre dos àtoms de carboni, els dos àtoms no tenen llibertat per rotar a voltat del seu eix comú. Aquesta forma d'isomeria es produeix entre el geraniol i el nerol que, en cas contrari, serien idèntics:



Els materials que en la seva denominació inclouen els sufixes *cis* i *trans* són també exemples de estereoisomeria. El prefix *cis* significa "en el mateix costat" i el prefix *trans* significa "a través de". Les formes *cis* són més comuns en la natura que les *trans*, i tendeixen a tenir olors més interessants. Malgrat això, són menys estables químicament a causa d'una tensió desigual exercida sobre l'enllaç doble pels dos grans grups que estan al mateix costat de la molècula.



Finalment, tenim la isomeria òptica, en que s'observa que dos materials poden existir de dues formes: una que rota el pla de la llum polaritzada cap a la dreta i altra que rota cap a l'esquerre. Són coneguts com formes *dextro* i *levo*. L'explicació a aquest fenomen està en el fet de que les molècules poden existir tant en una configuració orientada a la dreta com a l'esquerra.



Les dues molècules són idèntiques en tots els aspectes, amb excepció de que una és la imatge especular de l'altra.

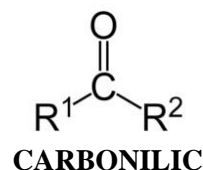
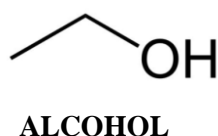
Les diferències de l'olor entre tals isòmers són molt grans. Per exemple, la dextro-carvona és el principal constituent odorífer de l'oli d'alcaravea, mentre que el seu isòmer òptic, la levo-carvona és típic de la menta.

- Grups funcionals:

Un grup funcional és un conjunt d'àtoms que formen part d'una molècula més gran i que els seus enllaços tenen un comportament químic característic. La classificació de les substàncies químiques està basada en els grups funcionals que contenen.

Des de el punt de vista del perfumista, aquesta classificació pot resultar molt instructiva, ja que no només proporciona informació sobre l'estabilitat probable dels materials en diferents tipus de productes, sinó que també recolza la comprensió de les seves característiques odoríferes. Encara que sembli que l'olor d'una substància determinada està determinada per la seves configuració general i estructura, la presència d'un grup funcional modifica l'olor i aporta el seu propi caràcter. El grau en que un grup funcional pot influir depèn de la mida, l'estructura i les característiques odoríferes de la molècula, i de la posició que ocupa el grup funcional en ella.

- Alcohols i aldehids:



Alcohols: sensació de frescor i olor menys potent que els corresponents aldehids. És un material dèbil que manca virtualment d'olor. La intensitat olorosa augmenta amb la longitud de la cadena.

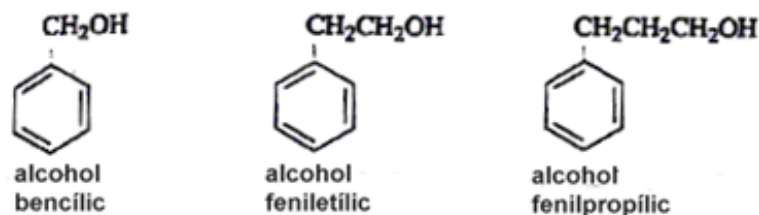
Aldehids: caràcter més intens i agressiu, amb unes notes més verdoses. Els aldehids són, generalment, més forts que els seus alcohols corresponents. Un cas en que es compleix és el de l'aldehid C12 làuric quan es compara amb el seu alcohol corresponent. Malgrat això, el grau fins que el que aquestes diferències es manifesten varia d'un parell aldehid-alcohol a un altre.

A mida que augmenta la mida de la molècula, la diferència entre les notes oloroses d'alcohol i aldehid es fan cada vegada menys apreciables.

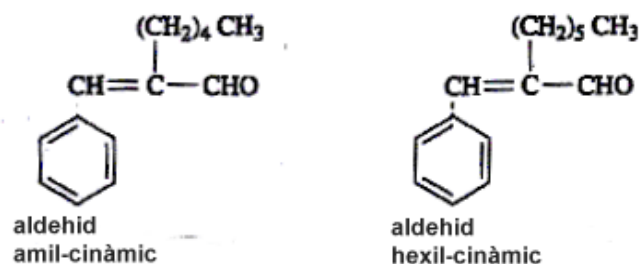
EXEMPLE:

En el cas de l'alcohol benzílic i el benzaldehyd, la mida de la molècula és relativament petita al contenir 7 àtoms de carboni. En aquest cas, la substitució del grup alcohol per un grup aldehid té uns efectes bastant dramàtics.

Si comparem la sèrie estructural de l'alcohol feniletílic, que té un àtom de carboni més i una bona olor, encara que no massa forta, l'aldehid corresponent, el fenilacetaldehyd, encara que és molt més agressiu i "verd" en la seva olor, encara manté part del caràcter rosat de l'alcohol. En el cas de l'alcohol fenilpropílic, que té 9 àtoms de carboni i un olor molt més potent, la diferència respecte l'aldehid de fenilpropil és més d'intensitat, que no pas, de tipus d'olor.

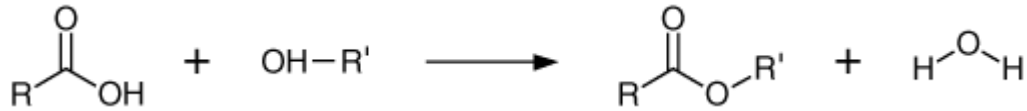


L'alcohol amil-cinàmic i el seu aldehid corresponent, l'aldehid amil-cinàmic, són molècules relativament grans que contenen 14 àtoms de carboni i, per tant, les seves olors són relativament similars en tipus, encara que existeix una gran diferència en la força. En aquest cas la característica nota aldehydica tot just pot detectar-se en l'aldehid, la qual cosa pot ser a causa de la influència protectora de la cadena lateral. En l'aldehid hexil-cinàmic, que té un àtom de carboni més en la cadena lateral, la nota aldehydica és pràcticament inapreciable.



- Esters:

Els esters són el resultat de la reacció d'esterificació entre un àcid orgànic i un alcohol, amb pèrdua d'una molècula d'aigua.



L'olor dels esters, entre floral i afruitada, resulta de la combinació de les olors de les seves dues unitats estructurals: l'àcid i l'alcohol. Les relacions de dominació entre les parts de la molècula depenen de les seves mides relatives i de les forces de l'olor. A continuació hi ha alguns exemples sobre l'aplicació d'aquestes relacions:

EXEMPLE 1:

L'acetat d'etil, que és una molècula relativament petita, té el típic caràcter afruitat associat a tots els esters més petits, i un equilibri més o menys similar entre la influència de les dues unitats estructurals, derivades de l'alcohol etílic i de l'àcid acètic. L'acetat de linalil i l'acetat de geranil, però, encara que retenen el caràcter típic dels acetats tenen molt menys del caràcter afruitat dels esters i estan més relacionats, de forma més propera, amb els seus alcohols corresponents, el linalol i el geraniol. El domini de l'alcohol sembla ser encara més gran en l'acetat de finiletíl i en l'acetat de paracresil.

EXEMPLE 2:

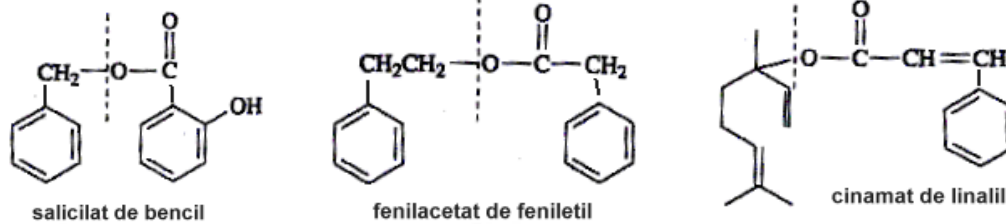
Al contrari que en el cas dels esters d'etil, en els que el radical de l'alcohol derivat és relativament petit, en els membres més grans d'aquesta sèrie, com el benzoat, el cinamat, el fenilacetat i el salicilat, és la part àcida de la molècula la que domina. Molts d'aquests alts radicals esters són molt dominants en caràcter i donen lloc a l'aparició de sèries molt emparentades.

EXEMPLE 3:

Els esters derivats de materials d'olor dèbil, com l'alcohol bezílic, estan molt més emparentats entre sí que els derivats d'alcohols més forts com el linalol, geraniol, paracresol, o fins hi tot, l'alcohol feniletílic. Els més alts esters de l'alcohol benzílic, en particular semblen deure molt poc del seu caràcter al alcohol.

EXEMPLE 4:

En els esters on les dues parts de la molècula són relativament grans, es perd gairebé per complet el típic caràcter afruitat com, per exemple, en el silicat de benzil, el fenilacetat de feniletíl i el cinamat de linalil.



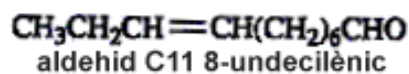
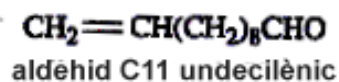
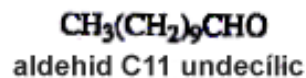
- Dobles enllaços:

La presència de dobles enllaços pot tenir una influència significativa sobre la força i la olor de la molècula completa i, fins hi tot, pot arribar a modificar substancialment les característiques oloroses dels diversos grups funcionals.

L'efecte d'un enllaç doble en la olor d'una molècula depèn, en molts cops, de la seva posició.

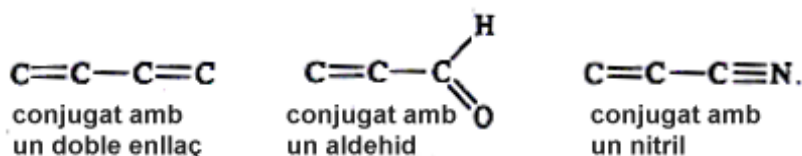
EXEMPLE 1:

La introducció d'un enllaç doble en l'aldehid undecílic per aconseguir la forma undecilènica provoca un canvi significatiu tant en el caràcter com en la força. Si traslladem l'enllaç fins a una posició entre els carbonis tercer i quart contant des del final de la cadena obtenim l'aldehid intra C11, que manté una olor molt similar però la força s'incrementa molt. La força de l'enllaç doble en aquesta posició relativa al final de la cadena és bastant característica.

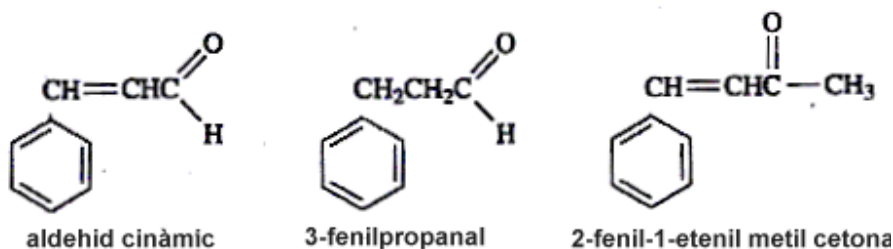


EXEMPLE 2:

Quan dos enllaços dobles estan situats a cada costat d'un enllaç senzill, es diu que els enllaços dobles estan conjugats. Això pot succeir en un cert nombre de diferents tipus de molècules, donant lloc al triple enllaç conjugat d'un nitril o a grups com els aldehids conjugats, que tendeixen a una olor més dolça i profunda, si els comparem els seus parents que no presenten conjugació com, per exemple, l'aldehid cinàmic i el 3-fenilpropanal.



En la molècula cinàmica hi ha un efecte conjugat addicional entre l'enllaç doble de la cadena lateral i l'anell insaturat de benzè. La forma saturada, l'alcohol fenilpropílic torna a ser de caràcter més acerb.



Un doble enllaç conjugat amb un grup carbonil (C=O), com en un aldehyd, pot provocar greus efectes adversos al incrementar considerablement la capacitat del material per produir irritació a la pell o sensibilitzar-la. És l'efecte característic de substàncies com el citral, l'aldehyd cinàmic i el trans-2-hexanal. La 2-feniletetil metil cetona no pot ser utilitzada en perfumeria per aquest motiu.

4.6.- És el perfum una mescla? Les reaccions químiques a la perfumeria

Tot i que inicialment es prepara un perfum nou com una mescla d'olis essencials i bases i, en funció de les qualitats aromàtiques de la mescla es decideix sobre la conveniència del nou producte, aquest no és el final del producte en si. La mescla aromàtica conté una sèrie de compostos químics que inicien reaccions entre ells donant lloc a noves substàncies amb qualitats aromàtiques com les bases de Schiff i els hemiacetats.

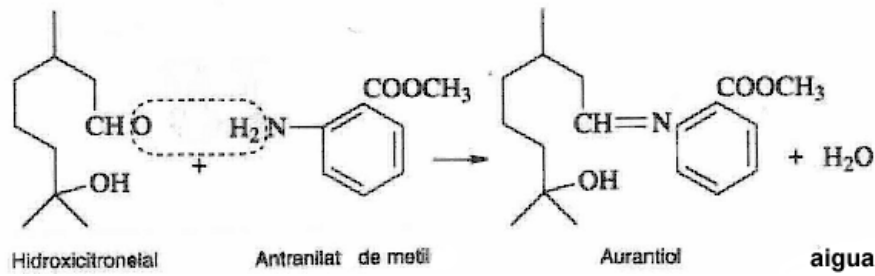
Tot i això les possibles reaccions no tenen un inici i un final clar sinó que continuen reaccionant donant lloc a substàncies no desitjades com els acetals. A aquest fet es sumen les possibles oxidacions que tenen lloc per efecte de la temperatura i la llum i la possible hidròlisis dels esters i altres compostos.

Aquest conjunt de reaccions nocives són les que fan que un perfum es deteriori en el temps i, per tant, tingui el que en podríem dir data de caducitat.

4.6.1.- Reaccions beneficioses

Bases de Schiff:

Estan formades per la combinació d'un aldehyd i una amina (-NH₂). És una reacció de condensació en la que es produeix aigua.



Una de les característiques que presenten algunes bases de Schiff és un color groc molt intens, cosa que ens permet la seva identificació.

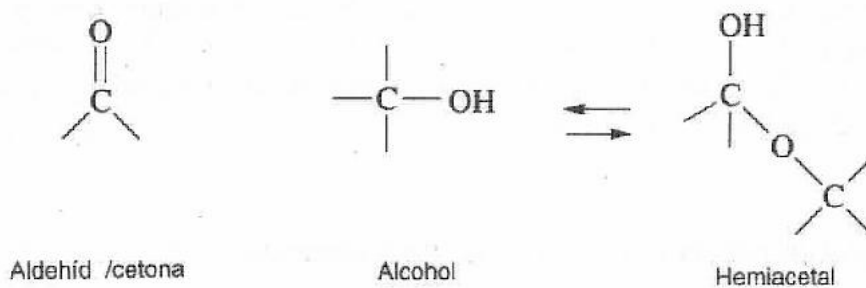
Encara que les bases de Schiff tenen un espectre molt extens com a matèries primes de formulació, es sol utilitzar també com a ingredient recte en la combinació amb aldehids i cetones. Les bases de Schiff que s'han format amb aquest mètode solen proporcionar millors resultats que només incloure-les en la fórmula. Un exemple, en perfumeria, de la utilització d'aquesta tècnica és la creació dels perfums de nard.

La dilució té un efecte significatiu en la reducció del índex de reacció, i la formació de les bases de Schiff es relentza quan es dilueix el compost en alcohol, encara que no queda paralitzada.

Hemiacetals:

És una reacció química que es produeix quan els aldehids i les cetones reaccionen amb els alcohols per formar molècules poc cohesionades.

Es tracta d'una reacció reversible, que depenent de les condicions, arriba a un equilibri en el que tant l'aldehyd lliure com l'alcohol es produeixen al temps del hemiacetal. És una reacció molt complicada, en la que es produeixen productes intermedis.



Una part dels aldehids més acerbs es conserven en una dissolució alcohòlica per aprofitar la suavitat de la formació de hemiacetals, abans de que siguin incorporats al compost.

La majoria de la maduració inicial d'un comportament perfumístic, depèn de la formació de hemiacetals i, quan està diluït en alcohol, requereix un període de temps addicional perquè es formin els hemiacetals entre els ingredients del compost i de la base.

Quan es produeixen aromes de qualitat, es sol allargar aquest procés durant setmanes, abans de refredar-ho i filtrar-ho. L'extensió d'aquest període de temps té una gran importància significativa sobre la qualitat i persistència del producte final.

4.6.2.- Reaccions nocives

La major part de les reaccions que es poden trobar als perfumistes alhora de fer un perfum tendeixen a ser més destructives que beneficioses per als compostos. Els perfums, per tant, són complicades barreges de materials susceptibles de canvi en algunes condicions i de reacció entre elles o amb els productes que s'afegeixen. L'exposició a l'aire, al calor i a la llum poder ser perjudicials per a l'estabilitat, així com la presència de metalls. Per tant, moltes vegades els perfums han de ser dissenyats per a bases hostils que poden ser molt àcides o alcalines.

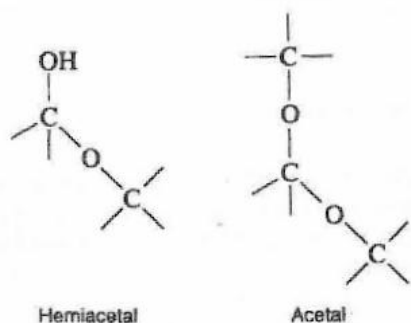
L'estabilitat dels aldehids i les cetones:

Els aldehids i les cetones són materials relativament reactius que poden causar molts problemes de inestabilitat en els compostos perfumístics.

Dos tipus de reacció més importants, específiques d'aquests materials, són la formació d'acetals amb alcohols i la reacció aldol, en la que dues molècules del mateix aldehyd o cetona es combinen per formar una molècula més gran.

Formació d'acetals:

Com hem dit anteriorment, la formació de hemiacetals és una reacció beneficiosa, però si aquests arriben a un estat més avançat, formen acetals en condicions àcides.



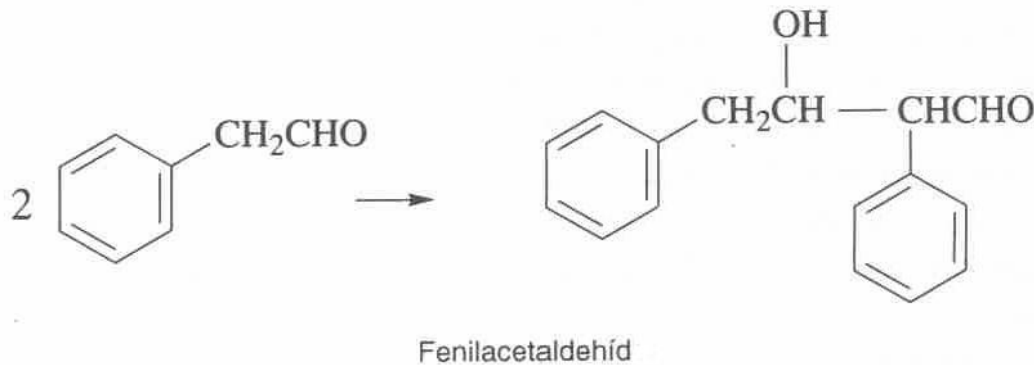
L'alliberació d'àcids és característica de la descomposició d'ester en presència d'aigua.

Aquesta acidesa, en els aromes alcohòlics, pot provocar la formació d'acetals entre l'etanol i qualsevol aldehyd que hi hagi en el perfum. Encara que en un principi aquesta reacció és reversible, si hi ha una gran proporció d'alcohol en el producte en relació amb els aldehids, aquests poden perdre's, causant un efecte catastròfic per a l'olor.

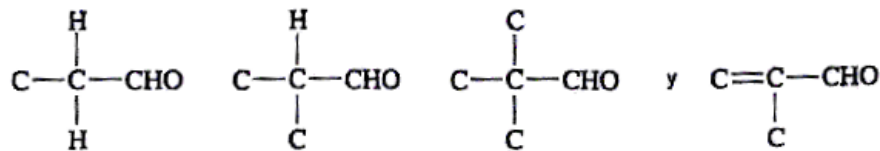
Quan examinen un aroma alcohòlic d'una mostra antiga mitjançant una cromatografia de gasos, és molt habitual trobar grans quantitats d'aquest tipus d'acetal, que mai van estar presents en la fórmula original i que mai haguessin aparegut en una mostra fresca. La presència de grans quantitats de glicols en medi àcid també pot conduir a la formació d'acetals de diglicol. Aquests solen ser

inodors en comparació amb els aldehids originals, i de la seva formació, pot derivar-se una pèrdua total del que hauria sigut la part més important del aroma.

La reacció aldol:



És una reacció química que es forma per la unió d'un aldehyd i alcohol. Aquesta reacció es dona especialment en presència d'òxids, és reversible, restant un equilibri entre molècules simples i compostes.



Cal dir que no tots els aldehids es comporten igual en aquestes condicions, ja que depèn de a quin d'aquests tres tipus pertany.

Químicament se'ls descriu com a acetaldehids mono-, di- i tri- substituïts.

Dit això, en condicions lleugerament més extremes, durant un període de temps determinat, els productes de la reacció aldol poden evolucionar per formar materials més complexos. Com a resultat, és possible que l'aldehyd original desaparegui completament. Una part dels productes finals formats per aquest mode tenen colors molt intensos i poden, per tant, causar decoloracions en el producte final.

Aquestes reaccions poden tenir un efecte considerable sobre l'estabilitat dels aldehids i les cetones de bases suament alcalines.

També es dona una reacció similar entre els aldehids, cetones i lactones amb l'acetoacetat d'etil. Aquest material s'utilitza algun cop en desodorants industrials i agents emmascaradors, gràcies a la seva capacitat per reaccionar amb els aldehids d'olor

desagradable i altres materials reactius als que ha de cobrir. L'acetoacetat d'etil s'utilitza en la perfumeria d'alta qualitat, encara que generalment en quantitats tan petites que l'efecte de la dilució redueix el risc de reaccions importants. (Calkin, R i Jellinek, J. S. 1994)

Oxidació:

La gran majoria del compostos utilitzats en l'àmbit perfumístic, que contenen olis essencials, es deterioren per l'exposició a l'aire, donant lloc a un cert nombre de reaccions diferents, anomenades oxidació (presència d'oxigen). Molts dels mono terpens insaturats, que solen estar presents en els olis essencials de les llavors, coníferes i cítrics, són especialment proclius a l'oxidació, formant primer peròxids per addició d'oxigen a través d'enllaços dobles.

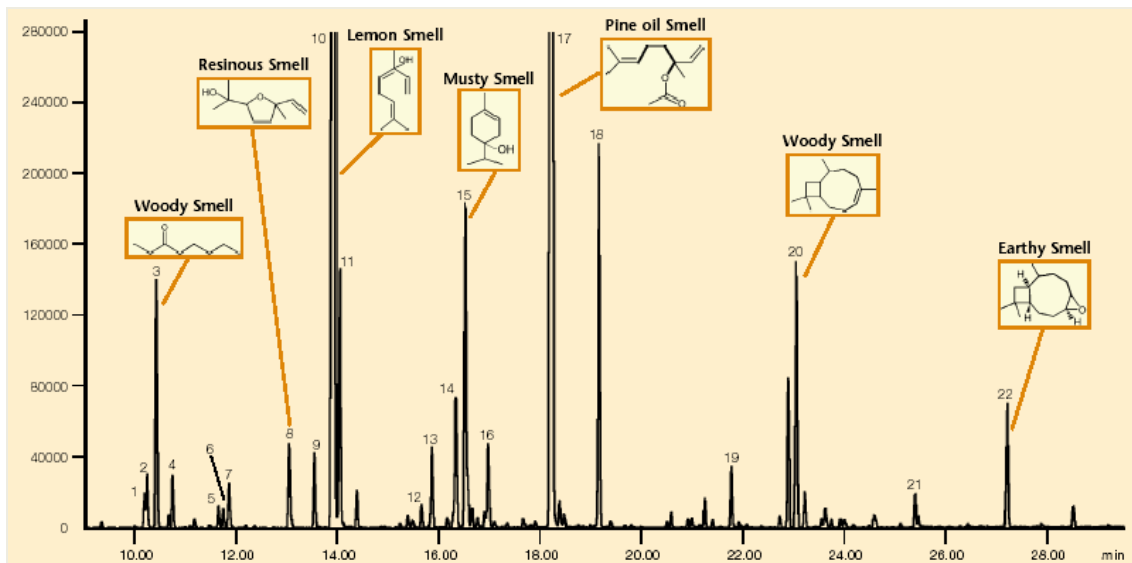
Els compostos que estan directament en contacte amb l'aire després d'haver sigut afegits al producte final, tenen un risc d'oxidació extrem i, per tant, en l'espai de cap per sobre del producte podem trobar productes resultants de l'oxidació. És per això que els envasos tenen una gran proporció de "zona de respir" de manera que permeti deixar escapar els mals olors evitant que es reabsorbeixin en el producte.

Hi ha un gran nombre de productes, anomenats antioxidants, que ajuden a inhibir aquestes reaccions d'oxidació. Aquests antioxidants solen afegir-se als olis cítrics, a alguns compostos o al producte final, per allargar la seva vida en el magatzem. Un altre mètode per prevenir la possibilitat d'oxidació es fer sortir l'aire del contenidor en el que el material ha de ser emmagatzemat amb un gas inert com el nitrogen. (Aftel, M. 2002)

5.- DISSENY DE L'ESTUDI EXPERIMENTAL

5.1.- Eines experimentals

Un pas endavant en l'estudi de les essències ha estat encapçalat per la millora d'un eina d'anàlisi com la cromatografia de gasos. La cromatografia de gasos ens permet separar amb facilitat i d'una forma relativament ràpida una gran quantitat de compostos a partir d'una mostra molt petita. Aquesta cromatografia és ideal per la separació de substàncies amb una certa volatilitat com és en la cas de les essències. Això fa que la cromatografia de gasos sigui ideal per la separació de la gran quantitat de compostos presents en els perfums i, en general, en les substàncies aromàtiques.



Cromatografia de l'oli de lavanda de Tasmània

El segon pas en l'estudi i identificació dels compostos en els perfum ve de la mà de l'espectroscòpia de masses. Aquesta tècnica permet, a través del fraccionament de les substàncies que passen per el detector i de la seva relació carrega – massa reconstruir la molècula original i identificar cadascun dels compostos separats per la cromatografia (Adams, R. 1995)

5.1.1.- La cromatografia de gasos



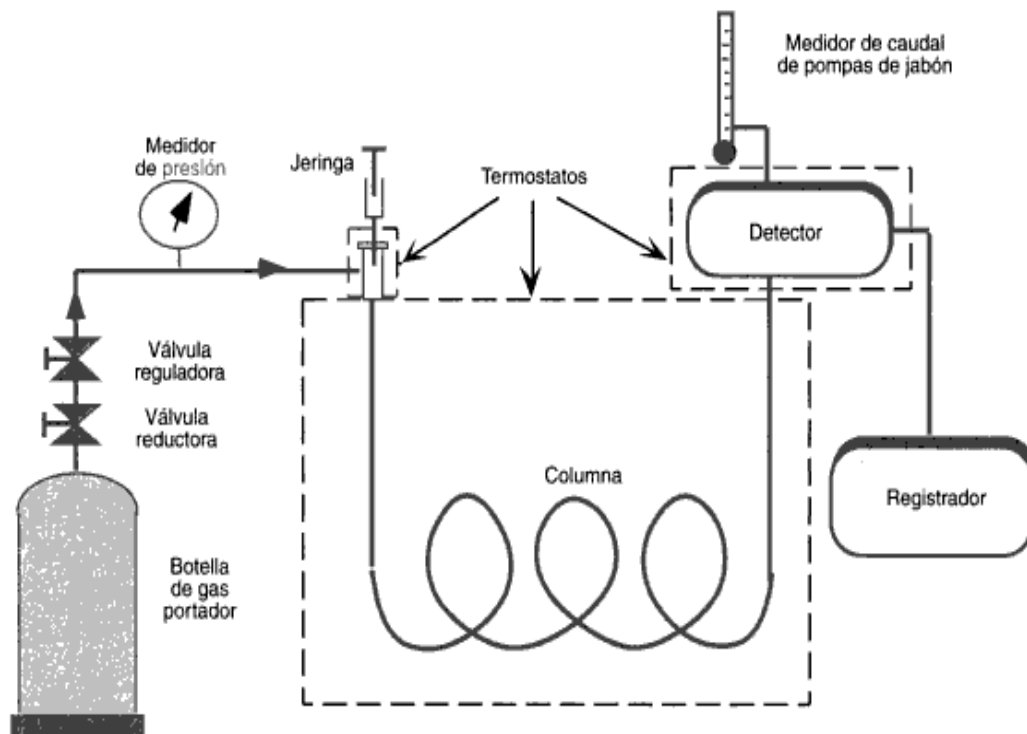
De tots els processos cromatogràfics, el més adequat per analitzar les substàncies que formen un perfum és la cromatografia de gasos, ja que ens permet analitzar, ràpidament, substàncies que tenen una alta volatilitat i que a més estan formades per una gran varietat de compostos.

La cromatografia de gasos (CG) inclou tots els sistemes cromatogràfics en els que la fase mòbil és un gas inert que arrossega els diferents components de la mostra.

Els components que formen la mostra han de ser líquids volàtils o gasos, que s'introdueixen en el circuit del instrument amb una microinjecció, la temperatura del qual permet la vaporització dels components líquids de la mescla.

Una vegada s'ha injectat la mostra, el gas portador transporta els components que la formen per la columna, generalment de vidre o sílice situada a dins d'un forn de temperatura programable. Així, la mostra avança i es van separant els diferents components que la componen segons la seva volatilitat.

Aquests components, seran identificats pel detector, i a mesura que reconegui les substàncies, aquestes es registraran en el registrador en forma de pics. (Prichard, E. 2003)



**Cromatògraf de gasos
(gas-líquid)**

- Preparació de la mostra:

La preparació d'una mostra és el procés de transformació d'una substància en una forma adequada per ser analitzada. La clau per analitzar una mostra mitjançant una cromatografia de gasos és la seva purificació abans d'introduir-la en la columna. Si no es purifiquen les mostres, els cromatògrafs podrien presentar pics sense resoldre, i les substàncies no volàtils inutilitzarien la columna cromatogràfica.

Els requisits d'una bona mostra són els següents:

- 1) No s'ha de descompondre per la calor de la temperatura de la separació.
- 2) No han de ser descomponibles o absorbibles pel suport sòlid de la columna.
- 3) Han de ser detectables a la sortida.

- La detecció:

El detector és la part del cromatògraf que s'encarrega de determinar quan ha sortit l'analit pel final de la columna. És l'encarregat de detectar les substàncies que s'han obtingut i transmetre-les al registrador en forma de pics.

Característiques dels detectors:

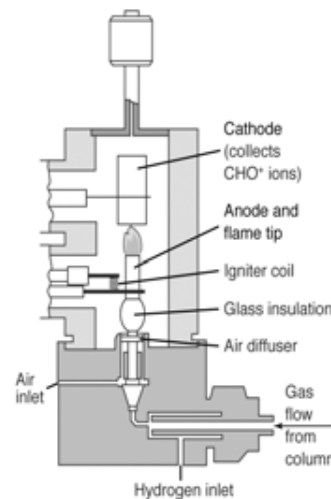
- 1) Sensibilitat: cal que pugui determinar amb precisió quan surt l'analit i quan surt el gas portador.
- 2) Resposta lineal a l'analit amb un rang de diversos ordres de magnitud.
- 3) Temps de resposta curt, independent al cabal de sortida.
- 4) Interval de temperatura ampli (des de la temperatura ambient fins a la temperatura de treball).
- 5) Estabilitat i reproductibilitat (a quantitats iguals d'analit ha de donar sortides de senyals iguals).
- 6) Alta fiabilitat i maneig senzill.
- 7) Resposta semblant per a tots els analits o resposta selectiva i altament predictable per a un reduït nombre d'analits.

Varietats de detectors:

- Detector de ionització de flama (FID).
- Detector de conductivitat tèrmica (TCD).
- Detector termoiònic (TID).
- Detector de captura d'electrons (ECD).
- Detector d'emissió atòmica (AED).

- Detector de ionització de flama (FID):

És un cremador d' hidrogen/oxigen, on es barreja l'efluent de la columna (gas portador i analit) amb hidrogen. Aquesta barreja de gas s'encén mitjançant una guspira elèctrica, produint-se una flama d'alta temperatura. La majoria dels compostos orgànics quan es sotmeten a altes temperatures pirolitzen i es produeixen ions i electrons, que són conductors elèctrics. El procés d'ionització es resumeix a el nombre d'ions produïts al nombre d'àtoms de carboni transformats en la flama. Aquest fet fa possible que sigui un detector més sensible a la massa (al nombre d'àtoms de carboni que surten de la columna) que a la concentració, per tant, no li afecten els canvis en el flux de sortida.



Hi ha alguns grups funcionals que no donen resposta a aquest detector, com el carbonil, l'alcohol, l'halogen o amina, i tampoc responen gasos no inflamables com el diòxid de carboni (CO₂), l'òxid sulfurós (SO₂), l'aigua i els òxids de nitrogen.

Característiques:

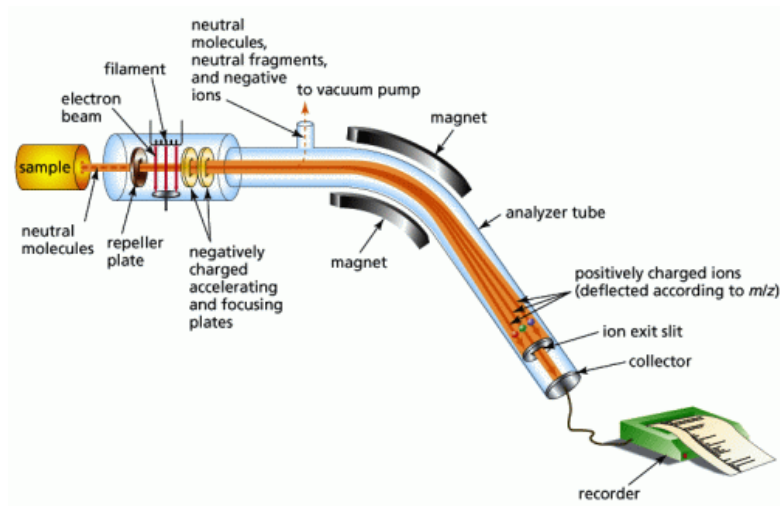
- Els compostos orgànics es pirolitzen en flama de H₂/Aire, produint ions i electrons que condueixen l'electricitat a través de la flama.
- La senyal depèn del número d'àtoms de C que entra per unitat de temps. És un detector sensible a la massa.
- S'aplica a compostos orgànics.
- És poc sensible als grups carbonil, amina i alcohol.
- Elevada sensibilitat.
- Gran interval lineal.
- Destructiu de la mostra.

5.1.2.- L' espectroscòpia de masses

L'espectròmetre de masses pot ser utilitzat per trobar les masses relatives dels isòtops i l'abundància en que es troben en una mostra d'un element. Quan l'utilitzem per fer una cromatografia de gasos ens troba l'estructura molecular d'un component, cosa que facilita l'estudi de molècules orgàniques. (Ugr.es – Febrer 2011)

Etales del procés de l'espectrometria de masses :

1. Ionització de la mostra.
2. Acceleració dels ions per un camp elèctric.
3. Dispersió dels ions segons la seva massa-càrrega.
4. Detecció dels ions i producció de la corresponent senyal elèctrica.



Esquema espectròmetre de masses

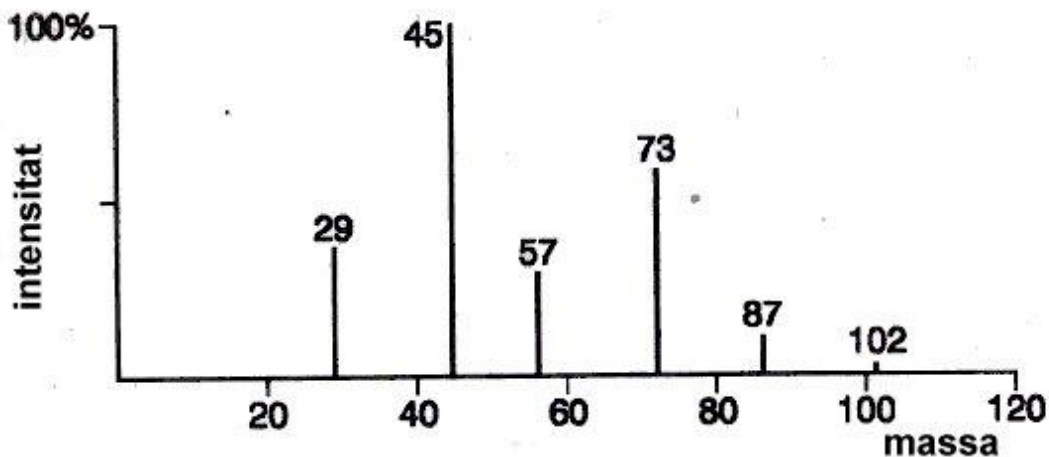
- Obtenció i anàlisi d'un espectrograma de masses:

Quan observem l'espectre d'un component orgànic, com per exemple el de 2-etoxibutà, veurem que el ió més pesat ($M=102$) és el que correspon a la molècula d'etoxibutà, al que només li hem tret un electró (la massa de l'electró és negligible), i que per tant, s'ha quedat en forma de catió. Aquest no és l'únic ió que s'ha detectat. La resta d'ions són el resultat de la fragmentació de l'etoxibutà en cations més petits.

El catió més abundant és el que dona la senyal d'intensitat més forta i, se li assigna el valor 100 de l'espectre (és un valor relatiu). A partir d'aquest pic, la resta d'intensitats es referencien a partir d'aquest i s'expressen en tant per cent referent a aquest valor.

És poc inusual, però es pot donar el cas, de que un ió sigui tan dèbil que no sigui reconegut. (Geissman, T.A. 1974)

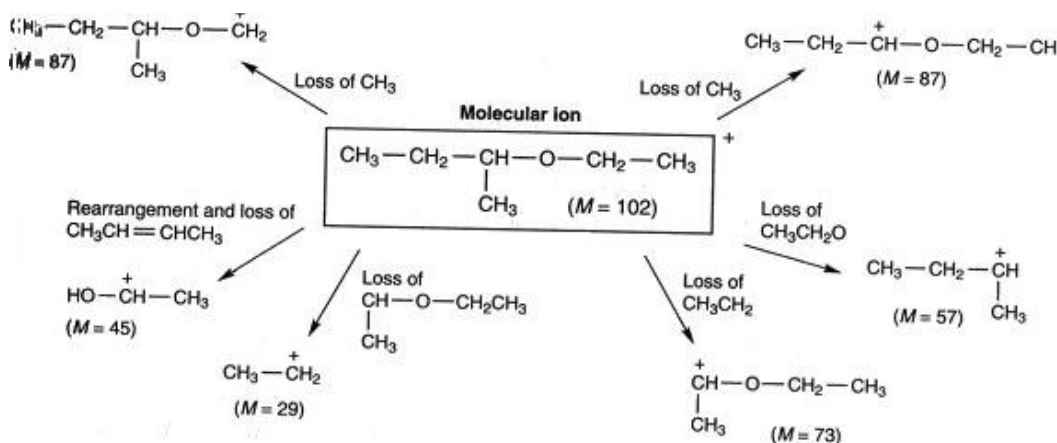
L'espectre obtingut consisteix en fragments que s'han obtingut d'una molècula més gran:



Fragmentació:

Els cations formats a partir d'un espectròmetre de masses poden ser el resultat d'alguna reacció química complicada, una mica diferent de les reaccions habituals que es fan al laboratori, per tant, l'espectre pot ser difícil d'interpretar. Malgrat això, algunes idees bàsiques poden ser suficients per entendre que ha passat i poder identificar, d'aquesta manera, la substància que hem posat a la mostra.

Si imaginem les molècules del 2- etoxibutà, per estar fetes com un model de "Lego", les podem separar de diverses formes.



Per cada fragmentació, un dels productes manté la càrrega positiva. Això significa que hi ha dues possibilitats.

Normalment, el fragment que dóna més estabilitat al catió és el que es formarà, però es donen casos en que podem veure en l'espectre productes amb les dues possibilitats.

L'anàlisi de la diferència de masses entre pics (restant les masses moleculars relatives) ens pot donar idea de la mida del ió trencat. Per exemple, en el cas del 2- etoxibutà, els pics 102 i 87 es diferencien de 15, el que correspon a la pèrdua d'un metil (CH₃). Aquest procés és molt comú en l'espectrometria de masses i ens serveix per identificar les molècules que formen part d'una molècula més gran, en aquest cas, hem sabut que el 2- etoxibutà té un metil.

Diferència de massa	Grup que suggereixen
15	CH ₃
17	OH
28	C=O o C ₂ H ₄
29	C ₂ H ₅
43	COCH ₃
45	COOH
77	C ₆ H ₅

Diferència de masses comuns i els grups que suggereixen

- Pics dels isòtops:

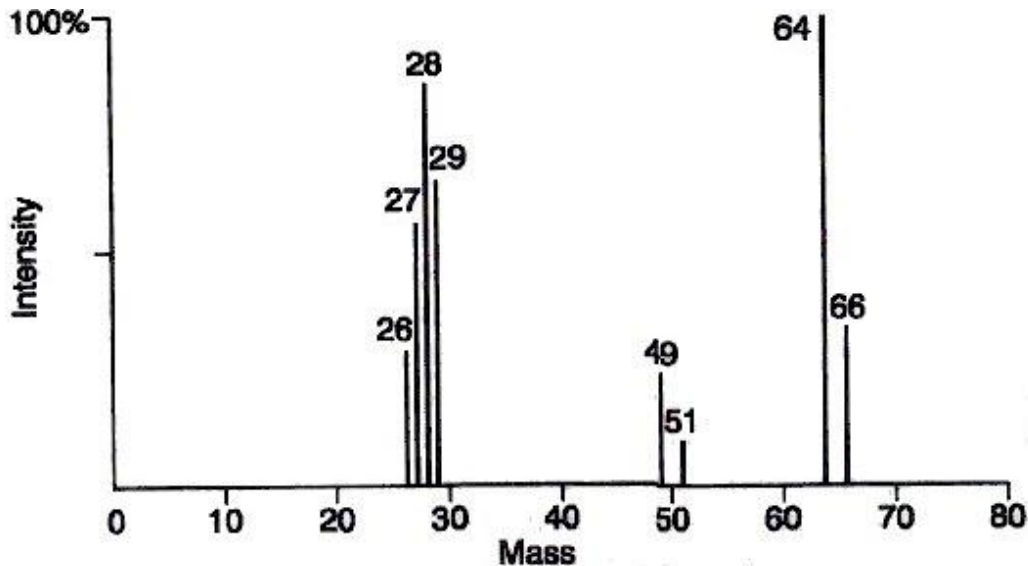
Hi ha molts elements que tenen més d'un isòtop estable, com és el cas del Clor. El clor natural està format pels isòtops ³⁵Cl i ³⁷Cl en la proporció del 75% i 25%, respectivament.

Si suposem el cas d'una molècula que conté un àtom de clor hi pot haver dos ions; obtindrem un 75% dels ions amb una massa M (corresponent al ³⁵Cl) i un 25 % dels ions amb una massa M + 2 (corresponent al ³⁷Cl). Així la diferència de 2 unitats entre dos pics ens dóna la certesa de que hi ha la presència d'un Clor.

(Douglas A. S, F. J. i Stanley R. 2008)

Per exemple, si observem l'espectre de masses del cloroetà (C₂H₅Cl), veurem dos parells de pics que es troben en la proporció 3:1 :

- 64 [C₂H₅³⁵Cl]⁺ i 66 [C₂H₅³⁷Cl]⁺ que són els cations.
- 49 [CH₂³⁵Cl]⁺ i 51 [CH₂³⁷Cl]⁺ que són els cations menys un metil (CH₃).



5.2.- Els perfums estudiats

El nostre treball es centrarà en l'estudi del perfum conegut com a Halloween, analitzant tres mostres diferents, una de promocional i dues de comercials però amb data de producció diferent. La simple observació dels mateixos ens porta a concloure que algun canvi, més enllà d'un simple canvi físic, ha tingut lloc. Completarem aquest estudi amb l'estudi de un segon perfum, Intuition, del que es disposa de mostres amb diferent data de producció.

Halloween, la dualitat dels sentits:

Halloween és un perfum creat per Max Gavarri i presentat el 1997. Va ser dedicat a una dona seductora i misteriosa fetillera, amb ànima de vampiressa i cor infantil i lúdic. És la dualitat dels sentits, el retorn de la feminitat, la barreja de la innocència i la sofisticació. L'ampolla està disponible en 30, 50 i 100 ml. *Perfumes y diseños* és la casa comercial que va treballar i treballa en la creació, desenvolupament i comercialització internacional de la fragància Halloween. (Fragrantica. com – Març 2011)

La piràmide olfactiva:

NOTES DE CAP	NOTES DE COR	NOTES DE FONTS
- Violetes	- Magnòlies	- Sàndal
- Mars d'Alaska	- Violetes	- Encens
- Llima verda	- Muguets	- Mirra
- Banana	- Pebre	- Vanil·lina

- Notes de cap:

- Violetes: Els components volàtils de les fulles de violeta han sigut extrets amb 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretà i hexà i analitzats mitjançant una cromatografia de gasos.

Dels més de 100 compostos que van ser separats, 23 es van identificar. Aquests

compostos representen el 95% del total; alguns són: 1-dodecanol, pentadeca-5,10-dien-1-ol, pentadec-5-en-1-ol, 1-octadecene, 1-eicosene i l'àcid octadeca-9,12-dienoic identificats com a compostos volàtils de les fulles de violeta.

- Llima verda: Els components dels olis essencials dels fruits de la llima verda es van analitzar per cromatografia de gasos i es van identificar 19 components. Alguns components aromàtics importants són: geranials (7,8%), geraniol (7,3%) i citronelol (1,2%). Durant la maduració dels fruits, hi ha una disminució de monoterpens oxigenats i un augment de monoterpens d'hidrocarburs. La closca de fruits de madurs és rica en components oxigenats (29,7%). (Essentialoils. Co.za - Març 2011)

- **Notes de cor:**

- Magnòlia: Els components dels olis essencials de la magnòlia estan formats principalment per: Linalol, B-elemenol, B-cariofil·lè
- Tuberoses: Diversos estudis han demostrat que les tuberoses contenen molts components químics; els més importants són: Z)-5-descentralització-4-oilde, (Z, Z) -6,9-dodecadien-4-oilde, (Z) -6-dodecadien-4-oilde, eugenol, farnesol, geraniol hecogenina, benzoat de metil, methylvanillin, Nerolol, (Z)-6-nonen-4-olorada, (Z)-5-octen-4-oilde, piperonal, tuberoholósida i tuberolida.
- Pebre: Els principals components que formen els olis essencials del pebre junt amb les seves respectives proporcions són: - A-tuyonas (0,22-3,59%), A-pinè (1,11-16,20%), canfè (0,23-1,44%), sabinè (0,14-13,78%), B-pinè (4,92 - 14 a 33%), A-felandreno (0,46-27,37%), mirceno (1,66-2,53%), llimonè (16,41-24,36%), ariofil·lè (9,39 - 30,94%), B-farnesè (0,03-3,26%), B-bisaboleno (0,09-5,18%), linalol (0,04 - 0,25%), terpineno-4-ol (0,01-0,18%).

- **Notes de fons:**

- Fusta de sàndal: El 90% de l'oli essencial de la fusta de sàndal es presenta com una barreja de dos isòmers que són els responsables de les característiques odoríferes i propietats medicinals de l'oli de sàndal, l'A santalol i B-santalol. Altres components que formen aquest oli essencial són: hidrocarburs, B-santalenes, teresantalol, aldehids, àcid teresantalic i àcids beta-Santalices.
- Vainilla: La composició química de l'oli essencial de vainilla està format principalment per àcid caproic, àcid acètic, alcohol etílic, cinamat, eugenol, furfural i àcid etil vanillil.

Intuition, rosa double delight:

Perfum creat l'any 2000 per Alberto Morillas. Intuition, inventa una nova família olfactiva, ja que aquest perfum és el primer que conté rosa "Double delight". Intuition és la autèntica essència d'una dona que escolta la seva veu interior i avança seguint el camí que li marca la seva intuïció. L'ampolla està disponible en 30, 50 i 100 ml.

La piràmide olfactiva:

NOTES DE CAP	NOTES DE COR	NOTES DE FONTS
- Mandarina - Bergamota - Aranja	- Gardènia - Neret - Freesia - Rosa "Double delight"	- Àmbar mineral

- Notes de cap:

- Mandarina: L'essència de mandarina es caracteritza per la seva concentració en: p-cymè (5,7%), β -myrcè (5,6%) i β -pinè (4,9%). Malgrat això, els terpens més abundants a més del llimoner són: γ -terpinè (23,4%) i α -pinè (12,2%)
- Bergamota: L'oli essencial de bergamota es compon de diversos components químics que inclouen α -pinè, llimonè, bergaptè, β -bisabolenol, linalol, acetat de linalil, nerola, acetat de neryl, acetat de geraniol, geraniol i terpineol.
- Aranja: Els components químics principals l'essència d'arajana són: α -pinè, sabinè, mircè, llimonè, terpinè geraniol, linalol, acetat de citronela, decils, acetat i neryl-4-ol.

- Notes de cor:

- Gardènia: Els principals components químics que constitueixen l'oli essencial de gardènia són: els flavonoides (crocina, chlorogenin, gardenin), iridoides, sitosterol, àcid ursolà, manitol i tanins.
- Neret: L'oli essencial de neret va ser analitzat per cromatografia de gasos i disset compostos van ser identificats; els més característics són: d'hidrocarburs monoterpens (76,1%), principalment α -pinè (37,4%), seguit de β -pinè (16,1%), limonè (13,3%), i el sesquiterpens, δ -cadinè (9,1 %).
- Freesia: L'oli essencial de freesia està format per un gran nombre de substàncies, entre les quals destaquen: linalol (78%), cis 3-hexenilbutanal (0,2%), α -terpinol (4%), geraniol (0,2%) i β -ciclocitral (0,1%).

- Notes de fons:

- Àmbar mineral: La composició d'una varietat d'àmbar mineral és: hidrocarburs oxigenats (67-87% de carboni, 8,5-11% d'hidrogen, 15% d'oxigen, 0-0,46% de sofre)

5.3.- Procés experimental

La nostra recerca es centra en l'anàlisi de tres mostres de l'aigua de perfum Halloween que etiquetarem com:

HALLOWEEN-O: una mostra d'aigua de perfum original i que, per tant, considerarem en perfectes condicions.

HALLOWEEN-T: una mostra d'aigua de perfum amb més de dos anys que ha adquirit un color ataronjat i ha canviat la seva olor.

HALLOWEEN-P: una mostra d'aigua de perfum (segurament la composició no és la mateixa) promocional que ha perdut la coloració i en la que s'ha generat un precipitat blanquinós.

Completarem la recerca dels possibles canvis nocius produït en les aigües de perfum amb un anàlisi de tres mostres de l'aigua de perfum Intuition:

INTUITION-1: una mostra de l'aigua de perfum original

INTUITION-2: una mostra amb més d'una any d'existència

INTUITION-3: una mostra molt antiga

Seguirem un procés que comportarà una purificació i dilució de les mostres (bàsicament dilució donat que usem mostres comercials i no extractes naturals), el setup del cromatògraf amb una seqüenciació de temps i temperatura adient, la injecció de les mostres i l'evolució de la cromatografia i l'anàlisi mitjançant espectroscòpia de masses dels compostos separats.

Amb tot això obtindrem un cromatograma que ens permetrà l'anàlisi de cada pic amb l'ajuda de les llibreries de compostos adients.

El nostre objectiu es comprovar les diferències entre els compostos presents en les diferents mostres i detectar la presència d'un nou compost en les aigües de perfum més antigues o bé la desaparició d'algun component. Avaluarem els resultats de forma qualitativa o bé semiquantitativa, deixant per posteriors recerques l'estudi quantitatiu acurat dels canvis produïts.

5.3.1.- Purificació de les mostres

Les nostres mostres no poden ser introduïdes directament en la columna cromatogràfica, ja que pot haver-hi impureses que malmetin la columna. Per evitar això, hem de purificar les mostres, tot i que en el nostre cas, en tractar-se de preparacions comercials, aquest fet no es dona i podem evitar aquest procés previ.



El que sí que es necessari es realitzar la corresponent dilució per les que emprarem vas dels precipitats, matràs aforat i una xeringa de 10 µl. La sensibilitat del mètode usat ens obliga a que els instruments estiguin nets, perquè qualsevol resta que hagi quedat d'un altre ús, pot provocar alteracions en la mostra. Per fer-ho utilitzarem, primer acetona i, posteriorment hexà per netejar la xeringa; passarem ambdós productes unes quaranta vegades per l'esmentada xeringa.

Una vegada tenim tot el material net i calculada la quantitat de mostra que utilitzarem, diluïrem 1/1000. Així en introduir 10 µL (volum de la xeringa) al cromatògraf estarem introduint uns 0,01 µL de l'aigua de perfum original.

$$\frac{1}{1000} = \frac{x}{10} \qquad \frac{10}{1000} = 0,01 \text{ ml} \qquad 0,01 \text{ ml} \times \frac{1000 \mu\text{l}}{1 \text{ ml}} = 10 \mu\text{l}$$

Ara que ja sabem la quantitat de mostra que necessitem i hem netejat la xeringa, agafem 10 µl de la primera mostra amb la xeringa i els posem, després, en el matràs aforat. A continuació, amb la pipeta agafem 10 mL d'hexà del vas dels precipitats i ho afegim al matràs aforat (fins a la línia d'aforament). Tot seguit ho remenem i tapem el matràs, per tal d'evitar que l'hexà s'evapori (és molt volàtil).

Per purificar la mostra i assegurar-nos que no hi queda cap impuresa farem un filtratge en una pipeta *Pasteur*. Introduïrem en la pipeta i en l'ordre següent:

- Llana de vidre: és semblant al silicagel però reté menys compostos orgànics i amb molta massa molecular. Dóna consistència.
- Sulfat de sodi (Na₂SO₄): seca i reté la humitat.
- Silicagel: reté compostos orgànics i amb molta massa molecular.

Una vegada hem preparat totes les pipetes, les subjectem amb l'ajuda d'una pinça i les utilitzem com a columna de filtratge on introduïm per la part superior de la pipeta la solució del matràs aforat i recollint el filtrat en un recipient de vidre opac que puguem tancar hermèticament. Després referenciarem cada recipient amb el nom de la mostra (ex: Halloween-O, per fer referència a la mostra original). Així tindrem la mostra purificada i diluïda, llesta per a ser injectada en el cromatògraf. Repetim aquest procés amb la resta de mostres.

5.3.2.- Setup del cromatògraf i injecció de la mostra

Abans de poder injectar la mostra, hem de tenir en compte una sèrie de paràmetres, que introduïrem a l'ordinador, per tal que el cromatògraf segueixi una temporització i un procés d'escalfament de la columna adient.

Un dels factors que hem de tenir en compte és la temperatura. En el nostre cas la temperatura màxima era de 250 °C. Vam configurar el programa, per tal que a partir d'una temperatura inicial de 40 °C aquesta anés augmentant 10 °C cada minut, fins arribar a 250 °C. D'aquesta manera, degut a que un perfum està format per un gran nombre de substàncies, aquestes passen a gas progressivament, segons la seva volatilitat.

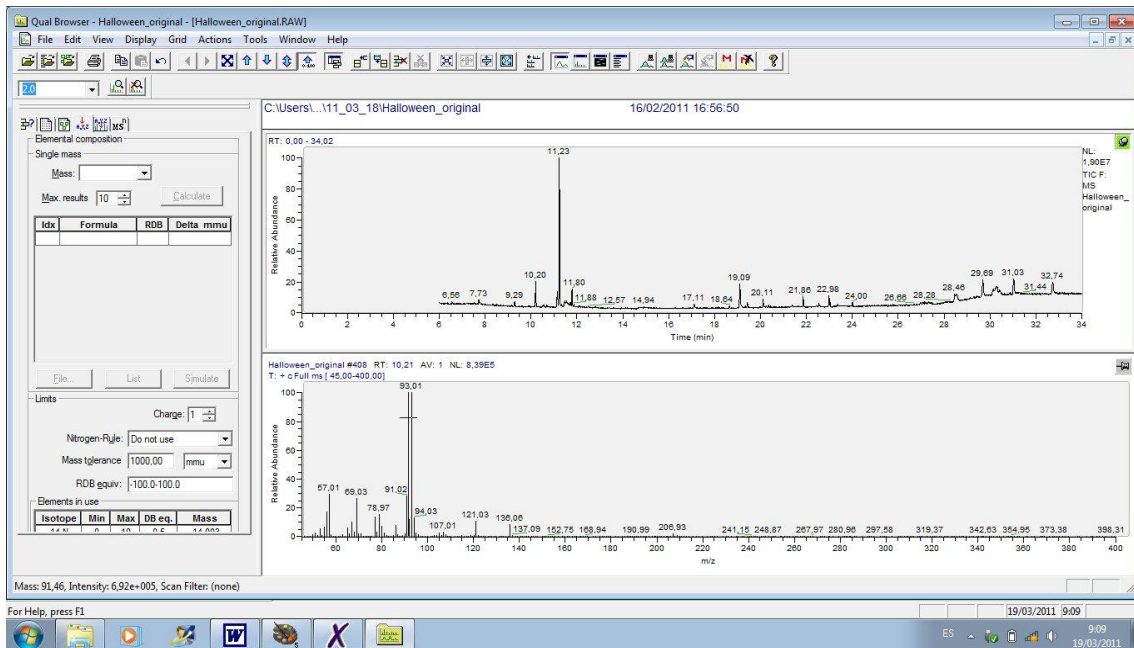


En la nostra cromatografia, el gas portador serà l'heli i utilitzarem una columna del tipus DBS. La injecció de la mostra serà "split", és a dir, agafarem amb la xeringa entre 1 i 2 μl de mostra purificada (després d'haver netejat la xeringa amb hexà) i després una mica d'aire. Abans d'injectar la mostra, tindrem la xeringa introduïda uns segons, perquè s'escalfi. Finalment, amb un cop sec (no a poc a poc), injectarem la mostra.



5.3.3.- El cromatograma

Tenint en compte que al principi, l'únic que percep el cromatògraf és soroll, i que per tant, els primers pics correspondran a aquest fenomen, configurem el programa per tal que comenci a identificar el que percep a partir d'un cert temps, en el nostre cas, 5 minuts.



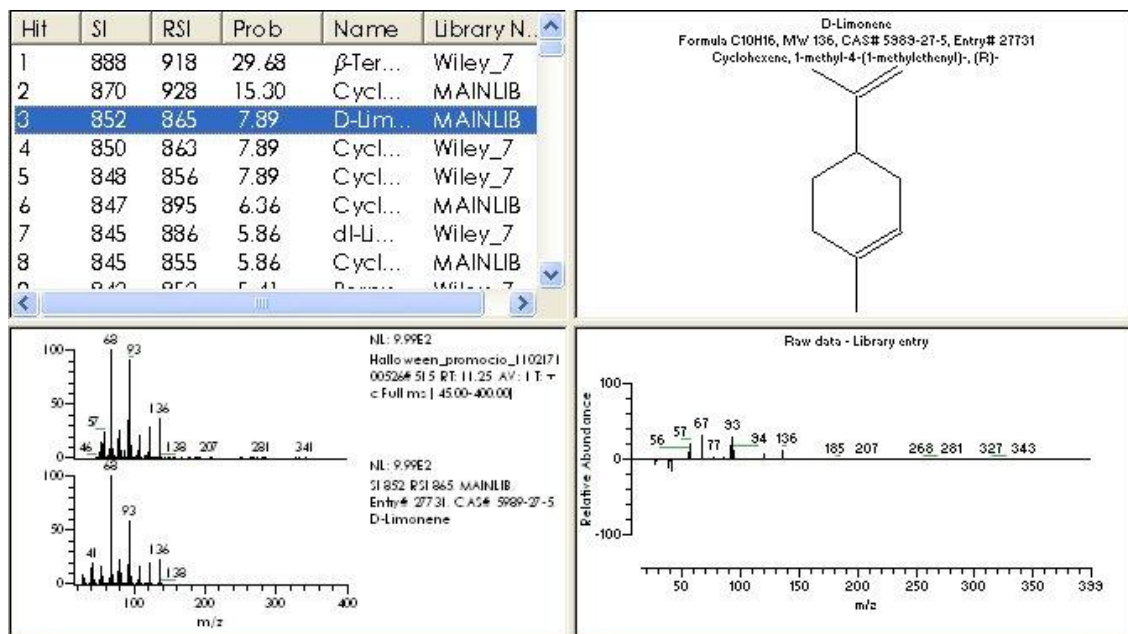
Cromatograma (Hal) Halloween - O

També podem observar que a partir d'un temps de retenció de 13 ens comencen a sortir compostos que corresponen als silicats que es desprenen de la columna cromatogràfica a altes temperatures.

En la cromatografia el programa ens dona la cromatografia amb una sèrie de pics² (part superior) que corresponen a cadascuna de les substàncies separades. Seleccionant cadascun del pics podem observar a la par inferior l'espectre de masses corresponen a aquest pic.

Usant les llibreries que incorpora el programa podem identificar cadascuna de les substàncies que genera un pic en el cromatograma a través de la comparació del seu espectre de masses amb el que hi ha a la llibreria. La llibreria ens donarà informació corresponent al compost inclòs el número CAS que ens permetrà ampliar la informació.

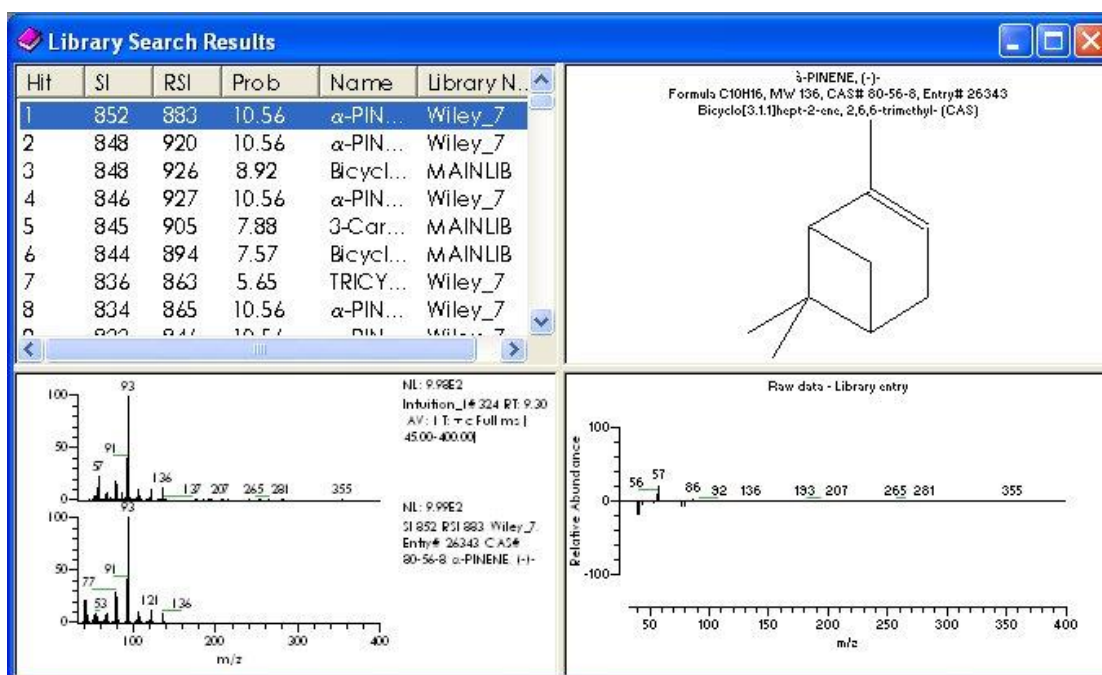
² Com es pot veure en la imatge, es veuen dos gràfics: el primer correspon a tots els pics identificats (poden ser o no components del perfum) i el segon és l'espectre de masses.



D'altre banda l'anàlisi dels pics del cromatograma, alçada i superfície, ens permetran iniciar un estudi semiquantitatiu.

5.3.4.- Ús de llibreries i número CAS

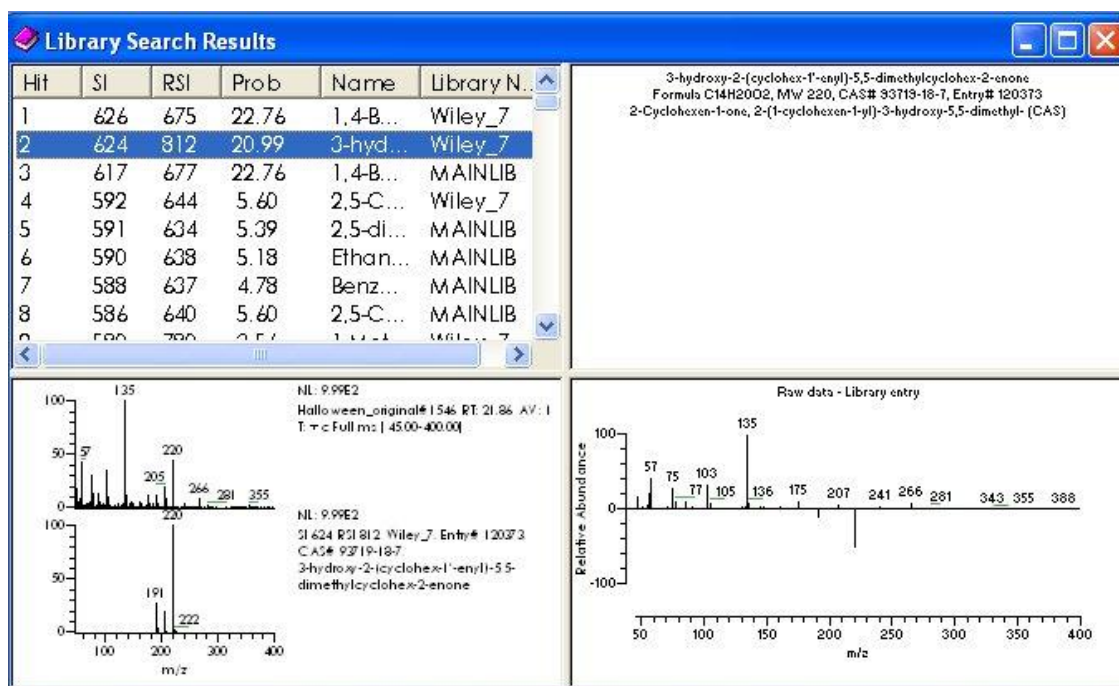
A l'hora d'esbrinar quin és el compost que representa cada pic utilitzem una llibreria que ens proposa diferents compostos que poden encaixar amb les característiques que presenta el pic. Nosaltres basarem l'elecció del compost tenint en compte si són orgànics i si són típics en la perfumeria.



Exemple de la cerca d'un compost (β -pinè) en la llibreria

En la cerca d'un compost, el temps de retenció del qual és 10.20 ens surten diferents opcions, la primera de les quals (la que és més probable) és el β -pinè. No sempre la primera opció és la correcta, doncs en una cromatografia de gasos no només s'analitzen els components d'un perfum sinó de qualsevol substància líquida o gasosa. Per tant, amb els nostres coneixements hem de saber descartar aquells components que no són típics dels perfums i triar el més probable.

Com podem veure a la imatge de la llibreria, els quadres inferiors ens mostren l'espectre del compost. Als quadres superiors, quan seleccionem un possible compost (quadre superior esquerre) apareix al costat la fórmula i la representació gràfica d'aquest. A vegades no ens surt la representació del compost, però si que hi apareix un número, anomenat, CAS, que és una identificació numèrica única per als compostos químics (Hill, R. Jr i Finster, D. 2010). A partir d'aquest número podem cercar en la xarxa, en el *NIST's Chemistry book*, quin és aquest compost, introduint en un cercador el número CAS que ens ha indicat la llibreria. La intenció d'aquest cercador és mantenir una base de dades unificada dels compostos químics, ja que moltes vegades s'assignen diferents noms a un mateix compost.

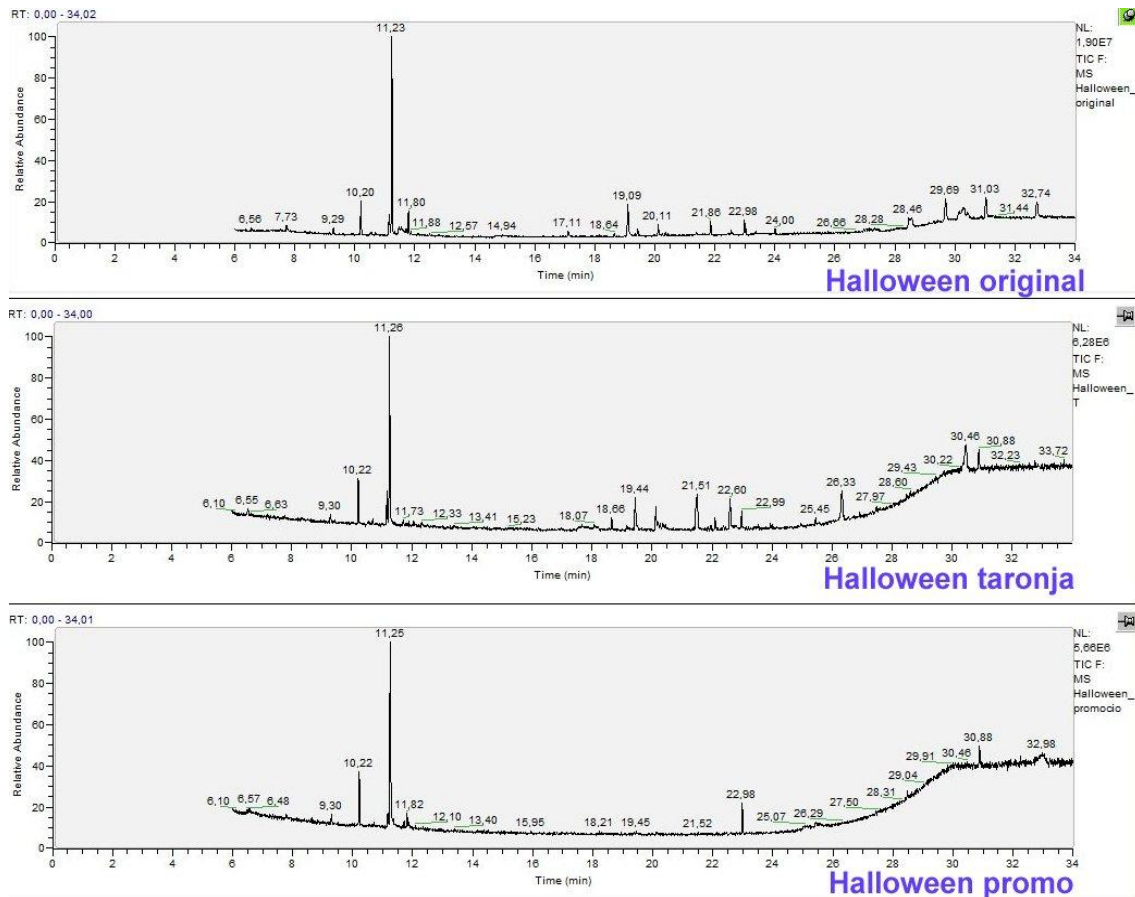


Exemple de la cerca d'un compost (no hi ha representació gràfica) en la llibreria

Si prenem com exemple la imatge de dalt, veurem que el compost més probable és el dimetilciclohexenona (cetona), però no ens apareix la seva estructura; només la fórmula i el número CAS (93719187). Si volem saber com és la seva representació només cal que introduïm en el cercador del *NIST's Chemistry book* aquest número i ens apareixerà.

6.- RESULTATS DE LA RECERCA

Els cromatogrames obtinguts en fer la cromatografia de gasos ens han proporcionat pocs pics, cosa rara en un perfum que està format per una gran quantitat de substàncies. Malgrat això, sí que han pogut ser identificats compostos típics en l'ús de l'elaboració de perfums com el d-llimonè (pic més abundant) i el 2- β -pinè, i també hem apreciat l'aparició de nous compostos, com el ciclopropà o l'heptadecinol, en els perfums on hi havíem observat una variació de color, un canvi d'olor o la formació d'un precipitat.



L'eix vertical del gràfic és l'abundància relativa, és a dir la quantitat que hi ha de cada compost en el perfum a partir del compost majoritari, al qual se li assigna el valor 100. L'eix horitzontal és el temps de retenció, és a dir, el temps que ha estat el compost retingut en la columna, o dit d'una altra manera, el temps que ha trigat en sortir (depèn de la volatilitat de compost). Els temps de retenció d'un compost són sempre el mateix o molt propers. Per exemple, en els cromatogrames que hem obtingut el temps de retenció del d-llimonè es troben al voltant de 11.25 (11 minuts 25 segons).

Si volem saber quina és la quantitat que hi ha d'un compost en el perfum i comparar-la amb la d'un altre podem calcular l'àrea del seu pic o observar el NL, que és la concentració del compost.

A continuació presentem els resultats obtinguts en forma de taula.

En la taula 1 veurem algunes diferències entre les diverses mostres de la mateixa aigua de perfum i entre les diverses aigües de perfum. Son significatives les següents diferències en l'aigua de perfum Halloween:

- a) La desaparició del gamma terpiné, del helional, de la dimetilciclohexanona i de la diterbutildiendiona en el compost Halloween deteriorat.
- b) La manca dels compostos menys volàtils en la mostra promocional de Halloween que ens indica que no s'usen compostos més persistents i segurament més costosos en les mostres promocionals.
- c) L'aparició de compostos com el ciclopropà, la isohumulona i l'heptadecenol en la mostra deteriorada.
- d) La disminució relativa de compostos com el 2-beta-piné, el m-cymè i el jasmanonat en la mostra deteriorada.

Respecte a l'aigua de perfum Intuition hem observat:

- e) La presència de més compostos hidrocarbonats com el p-xilè i alfa-pinè en l'aigua de perfum Intuition respecte a Halloween.
- f) La desaparició del m-cymè i del gamma-terpinè en les mostres deteriorades.
- g) L'aparició del dimetilester en la mostra deteriorada, i la disminució relativa del d-limonè.
- h) La disminució relativa del alfa-pinè i la pràctica desaparició del p-xilè.

En la taula 2 podrem observar un esquema de l'abundància relativa d'alguns compostos en l'aigua de perfum Halloween.

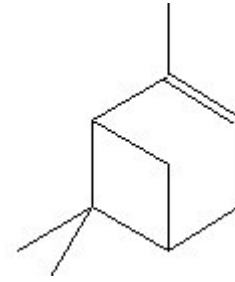
TAULA 1:

CAS	COMPOST	RT	HALLOWEEN- O	HALLOWEEN- T	HALLOWEEN- P	INTUITION- 1	INTUITION- 2	INTUITION- 3
	p-xilè	7.75	-	-	-	$1,79 \times 10^6$	$2,31 \times 10^6$	-
	α -pinè	9.30	-	-	-	$9,37 \times 10^5$	$3,3 \times 10^5$	$2,13 \times 10^5$
	2- β -pinè	10.20	$1,08 \times 10^6$	$1,82 \times 10^5$	$5,28 \times 10^5$	$3,85 \times 10^6$	$1,12 \times 10^6$	$8,2 \times 10^5$
108895- 65-4	Dimetilester	10.71	-	-	-	-	3×10^5	$1,94 \times 10^5$
	m-cymè	11.18	$3,18 \times 10^5$	$4,55 \times 10^5$	$1,80 \times 10^5$	$1,30 \times 10^6$	$1,68 \times 10^5$	-
	d-llimonè	11.26	$2,94 \times 10^6$	$9,75 \times 10^5$	$8,36 \times 10^5$	$8,06 \times 10^6$	$2,58 \times 10^5$	$1,43 \times 10^5$
	γ -terpienè	11.82	$5,04 \times 10^5$	-	$1,32 \times 10^5$	$9,76 \times 10^5$	$1,37 \times 10^5$	-
	Silicat	13.41	-	-	-	$1,15 \times 10^7$	$2,35 \times 10^5$	$4,17 \times 10^5$
	Silicat	15.96	-	-	-	$6,08 \times 10^6$	-	-
	Silicat	18.23	-	-	-	$2,62 \times 10^6$	-	-
	Helional	19.09	$1,21 \times 10^6$	-	-	-	-	-
	Etilftalat	19.43	$1,89 \times 10^5$	$3,56 \times 10^5$	-	-	-	-
	Jasmanonate	20.11	$2,52 \times 10^5$	$1,34 \times 10^5$	-	-	-	-
	Silicat	20.25	$1,79 \times 10^6$	-	-	-	-	-
139378- 14-6	Ciclopropà	21.51	-	$7,67 \times 10^4$	-	-	$3,14 \times 10^5$	$7,09 \times 10^4$
93719187	dimetilciloheptona	21.86	$2,76 \times 10^5$	-	-	-	-	-
31319- 12-7	Isohumulona	22.10	-	$6,9 \times 10^4$	-	-	-	-
	Benzil salicilat	22.54	$2,83 \times 10^5$	-	-	-	-	-
	Heptadecinol	22.60	-	$1,56 \times 10^5$	-	-	$1,75 \times 10^5$	-
82304- 66-3	Diterbutil dien diona	22.99	$1,35 \times 10^5$	-	$9,08 \times 10^4$	$6,6 \times 10^6$	-	$1,36 \times 10^6$

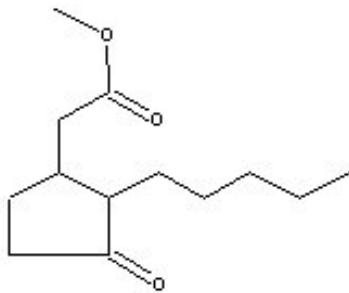
TAULA 2:

COMPOST		HALLOWEEN – O	HALLOWEEN - T	HALLOWEEN - P
2-β-pinè	Abundància relativa	20	30	37
	Àrea			
d-limonè	Abundància relativa	100	100	100
	Àrea			
Etilftalat	Abundància relativa	10	25	-
	Àrea			
Ciclopropà	Abundància relativa	-	25	-
	Àrea			
Jasmanonate	Abundància relativa	15	15	-
	Àrea			
Heptadecinol	Abundància relativa	-	25	-
	Àrea			

Com podem observar en la taula 2 hi ha alguns compostos que es troben en tots els perfums, en la mateixa o diferent abundància relativa, i altres que apareixen en un perfum i en un altre no. En el cas del 2- β -pinè, observem que de la mostra original a les variants va augmentant i no disminuint. Aquest fet és dóna perquè el β -pinè és un hidrocarbur, i per tant, és difícil que es degradi.



2- β -pinè



Jasmanonate

Tot el contrari passa amb el Jasmanonate, compost oxigenat que apareix en les mostres dels perfums Halloween – O i Halloween – T, però que en canvi desapareix en la mostra Halloween – P. Com a norma general, els compostos que tenen enllaços ester o aldehids sí que es degraden. Els dobles enllaços d'aquests són un grup activador per el que es pot atacar la molècula trencant-la per on vulgui. Un ester pot donar lloc a un àcid i a un alcohol i un aldehid per oxidació pot donar lloc a un acetal.

7.- CONCLUSIONS I VALIDACIÓ DE HIPÒTESI

Tot i que els resultats experimentals ens han permès validar les nostres hipòtesis, aquests han fet que se'ns obrin nous camins de recerca que ens permetin ampliar i aprofundir en l'anàlisi quantitativa i en l'estudi de la fracció més volàtil del perfum.

Voldríem expressar que per la nostra primera recerca ens hem basat en les notes més pesades i persistents donat que buscàvem alteracions en aigües de perfum que portaven temps al mercat, i això podria suposar que una part important de les essències més volàtils ja haurien desaparegut.

- a) *Hem comprovat l'absència de compostos amb un elevat valor olfactivu com el helional i el jasmanonat en la mostra de perfum promocional.*
- b) *La presència de compostos terpènics com el p-xilè i alfa-pinè en l'aigua de perfum Intuition respecte a Halloween ens mostra la importància dels hidrocarburs terpènics alhora de distingir diverses mesclures aromàtiques.*

Tanmateix el fet de que alguns dels compostos presents en les mostres recents i absents de les mostres deteriorades com el m-cymè i el gamma-terpinè ens confirmen la importància dels compostos terpènics en el món de les essències.

- c) *La presència continuada de compostos com el d-llimoné, component de les essències cítriques, ens mostra el valor d'aquest tipus d'essències en els perfums amb un ús més diari.*
- d) *Hem comprovat una variació significativa en la composició d'una aigua de perfum a mida que passa el temps. L'envelliment dels perfums estudiats el podem concretar en:*

Aigua de Perfum Halloween:

- *La desaparició del gamma terpiné, del helional, de la dimetilciclohexanona i de la diterbutildiendiona en el compost Halloween deteriorat.*
- *L'aparició de compostos com el ciclopropà, la isohumulona i l'heptadecenol en la mostra deteriorada.*
- *La disminució relativa de compostos com el 2-beta-piné, el m-cymè i el jasmanonat en la mostra deteriorada.*

Aigua de Parfum Intuition:

- *La desaparició del m-cymè i del gamma-terpinè en les mostres deteriorades.*
- *L'aparició del dimetilester en la mostra deteriorada, i la disminució relativa del d-llimonè.*
- *La disminució relativa del alfa-pinè i la pràctica desaparició del p-xilè.*

S'ha pogut constatar el deteriorament considerable de compostos oxigenats amb grup carbonil com el Jasmanonat, en comparació amb algun hidrocarbur terpènic poc insaturat com el 2- β -pinè que resta inalterat a llarg del temps.

8.- PROPOSTES DE CONTINUÏTAT

A partir de l'observació d'un canvi de color en les mostres de perfums que tenia a casa, hem vaig preguntar quines havien sigut les causes d'aquest fet. Com sabem, un perfum no es una mescla aleatòria d'essències que quelcom pot fer, sinó que són necessaris uns coneixements de base tant a nivell químic, per poder formular els perfums, com a nivell olfatiu, per poder percebre i diferenciar les essències. Les interaccions químiques a nivell molecular entre els components que formen les essències poden donar resultats satisfactoris (bona olor i estabilitat) o tot el contrari (mala olor i poca estabilitat), amb la consegüent formació d'acetals o oxidació dels components.

A partir de l'anàlisi, mitjançant una cromatografia de gasos, del perfum original i les mostres alterades, volíem descobrir quins nous components s'havien format i quins havien desaparegut, tot associant-lo a les reaccions negatives que poden tenir lloc en un perfum. Donat que el que estàvem analitzant eren unes mostres d'un perfum, el més habitual és que en fer la cromatografia els resultats ens haguessin donats molts pics, arran de la gran quantitat de components que, suposadament, contenen. Soltadament, els cromatogrames obtinguts presentàvem pocs pics, dels quals el més abundant era el d-llimonè. Per tant, si hagués de continuar amb la meva recerca faria aquestes propostes de continuïtat:

- Fer un anàlisi dels primers 11 minuts, per tal d'evitar que l'abundància del d-llimonè redueixi a la mínima expressió la resta de pics. En el cromatograma obtingut el pic més alt seria el del 2- β -pinè i la resta de pics també serien més alts, amb la qual cosa podria ser que s'identifiquessi altres components que estan en poca quantitat en el perfum, però que a nivell olfatiu són molt característics i potents.
- Fer un segon anàlisi a partir del minut 11 amb la mateixa finalitat que el primer.
- Analitzar les substàncies obtingudes amb capacitats oloroses i veure quin és el seu nivell de percepció (no de concentració).

9.- REFERÈNCIES

Libres consultats:

ADAMS, Robert. *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy*. Allured Publishing Corporation, Illinois, USA, 1995.

AFTEL, Mandy. *Pequeña historia del perfume*. Barcelona: Ediciones Paidós Ibérica, S.A. 2002.

CALKIN, Robert i JELLINEK, J. Stephen. *La perfumeria: práctica y principios*. Editorial Acribia S.A. Saragossa, 1994.

DOUGLAS A. Skoog, F. James Holler i STANLEY R. Crouch. *Principios de análisis instrumental*. Mèxic, Cengage Learning, Inc. 2008

H. HILL, Robert Jr i FINSTER, David. *Laboratory Safety for Chemistry Students*. USA and Canada Editorial Wiley,. 2010

LARBALÉTRIER, Alberto. *Tratado práctico de jabonería y perfumería*. Espanya: Editorial Maxtor, 2009.

LLADÓ, Jordi. Projecte Final de Carrera: *Estudi i interpretació estadística per a la determinació de les condicions òptimes per a l'obtenció d'oli essencial*. Universitat Politècnica de Catalunya, convocatòria: gener 2008, nº de registre: 1657.

MARTÍN CUENCA, Eugenio: *Fundamentos de la fisiología*. Madrid: Thomson ediciones Paraninfo, S.A, 2006.

NAVARRO, Joaquin i altres. *Larousse del perfume y las esencias*. Editorial Larousse S.A. Barcelona, 2000.

ORTUÑO SÁNCHEZ, Manuel Fco: *La cara oculta de alimentos y cosméticos*. Editorial Aiyana, octubre 2005, primera edició

ORTUÑO SÁNCHEZ, Manuel Fco.: *Manual práctico de aceites esenciales, aromas y perfumes*. Espanya: Ediciones Aiyana, 2006.

PRICHARD, Elizabeth. *Gas chromatography*. Gran Bretanya. Editorial LGC. 2003

T.A. Geissman. *Principios de química orgánica*. Editorial Reverté S.A., Espanya 1973-1974. Pàg. 834

Pàgines web consultades:

ESSENTIALOILS. Co.za http://www.essentialoils.co.za/products.htm#pure_essential_oils

© Copyright Esoteric 1998 - 2011.

FRAGRANTICA. com <http://www.fragrantica.com/perfume/Jesus-Del-Pozo/Halloween-1444.html>

Copyrights © 2006-2011

MUSEU DEL PERFUM. com <http://www.museudelperfum.com/historia.php>

© 2010 Museo del Perfume

UGR.es <http://www.ugr.es/~quioered/espec/ms1.htm>

Universidad de Granada © Copyright 2002-2004