



Agustina Gaitán  
Sofía G. Brignone  
Soledad Ravetti  
Santiago D. Palma

## Desafíos y oportunidades en la microencapsulación de aceites esenciales: desde la ciencia hasta la aplicación

Agustina Gaitán\* (a), Sofía G. Brignone (b), Soledad Ravetti (a,d), Santiago D. Palma (b)

a) Centro de Investigaciones y Transferencia de Villa María (CIT VM) - CONICET - Villa María - Córdoba

b) Unidad de Investigación y Desarrollo en Tecnología Farmacéutica (UNITEFA) - CONICET - Córdoba

c) Departamento de Ciencias Farmacéuticas - FCQ - UNC - Córdoba

d) Instituto Académico Pedagógico de Ciencias Humanas - UNVM - Villa María - Córdoba

\*agaitan@unvm.edu.ar

Los aceites esenciales (AEs) son mezclas complejas de sustancias aromáticas presentes en los vegetales. Son metabolitos secundarios de las plantas, encargados de protegerlas y garantizar su propagación, además de definir su aroma característico. Químicamente están constituidos por dos tipos principales de compuestos: terpénicos y fenilpropanoides, siendo la familia de los terpenos la más predominante.

Las variaciones en la concentración y volatilidad de los componentes es lo que define los diferentes aromas <sup>1</sup>.

Estos compuestos presentan una amplia gama de propiedades que les otorgan a los AEs diversas actividades biológicas, tales como, propiedades antisépticas, antibacterianas, antioxidantes, antiinflamatorias, anticancerígenas <sup>2,3</sup>.

Los AEs son líquidos a temperatura ambiente e hidrófobos. Se caracterizan por ser altamente volátiles e inestables, susceptibles a la humedad, a altas temperaturas, al oxígeno y a la luz. Debido a la naturaleza de sus propiedades, son sustancias de mucho interés para su aplicabilidad en diversos campos como el alimenticio, farmacéutico y cosmético, entre otros. Sin embargo, debido a la inestabilidad fisicoquímica inherente a los AEs, su aplicación se ve limitada, resultando necesario fijarlos a un transportador que les proporcione una adecuada estabilidad y asegure su vida útil. Una de las mejores alternativas para llevar a cabo esto es mediante la tecnología de microencapsulación <sup>4,5</sup>.

Además de proteger a los AEs, la microencapsulación aumenta la solubilidad en agua de los mismos, facilitando su incorporación a diversas matrices <sup>6</sup>.

La microencapsulación es una tecnología que se basa en el recubrimiento de sólidos, líquidos e incluso gases con materiales de distinta naturaleza. El material encapsulado se denomina núcleo y el material que forma el recubrimiento es el agente encapsulante. Este último puede ser un polímero natural, sintético o semisintético.

Con este procedimiento se aísla completamente el material de interés del entorno externo, dando lugar a partículas de tamaño micrométrico (generalmente, de 3 a 800  $\mu\text{m}$ ) denominadas micropartículas <sup>1,7</sup>.

En el contexto de estas partículas a escala microscópica, es posible generar estructuras como microcápsulas o microesferas. Las microcápsulas son sistemas de tipo reservorio, constituidas por un núcleo (líquido, semisólido o sólido) donde se encuentra la sustancia activa, rodeado por una cubierta externa que lo envuelve y protege <sup>6</sup>.

REVISTA

Pharmaceutical  
Technology  
Líder en Latinoamérica



#185

Lea GRATIS  
on-line

Pharmaceutical Technology  
SUDAMERICA

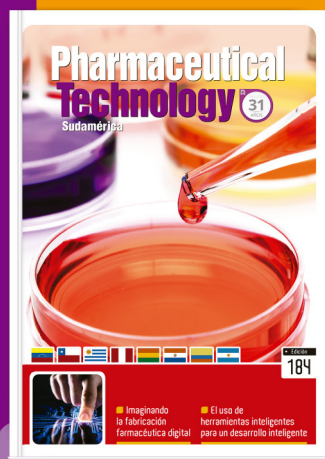


EDICIONES VR

EDICIONES VR S.A.:

(+54 9 11) 4424 2885

info@edicionesvr.com



#184

Lea GRATIS  
on-linePharmaceutical Technology  
SUDAMERICA

EDICIONES VR

EDICIONES VR S.A.:

(+54 9 11) 4424 2885

info@edicionesvr.com

Por el contrario, en las microesferas, la sustancia de interés se dispersa en un sistema matricial <sup>1</sup>.

En el caso de los AEs, se da preferencia a los sistemas microencapsulados debido a su tendencia a exhibir una mayor resistencia frente a condiciones ambientales adversas, tales como un pH ácido y elevadas temperaturas. A través de esta tecnología, es posible garantizar la estabilidad de dichas sustancias, lo que a su vez permite aprovechar de manera efectiva sus propiedades biológicas intrínsecas <sup>8</sup>.

Son diversos los métodos que están disponibles para microencapsular AEs. Sin embargo, la selección de la técnica de encapsulación depende de la aplicación final del producto, considerando la estabilidad física y química, la concentración, el tamaño de partícula requerido, el mecanismo de liberación y los costos de fabricación.

Asimismo, se sugiere optar por un método que minimice la volatilización y sus consiguientes pérdidas <sup>9</sup>.

El primer paso en la microencapsulación consiste en mezclar el AEs con el material encapsulante, formando una emulsión. Este sistema emulsionado puede ser utilizado directamente como líquido o secarse para formar polvos <sup>1</sup>.

En el caso de los AEs las técnicas mayormente empleadas son secado por aspersion (spray drying), secado por pulverización y enfriamiento, gelificación iónica, liofilización, y coacervación.

A continuación, se describen brevemente las mismas <sup>4,10</sup>.

### Secado por aspersion

El proceso de microencapsulación por secado por aspersion consiste en transformar una solución, suspensión o emulsión a un sólido a través de la evaporación del solvente, mediante la pulverización de la muestra en una cámara que contiene aire caliente a una temperatura superior que la temperatura de evaporación del solvente. De esta manera se forma una capa protectora que rodea el material de interés <sup>11</sup>.

De manera general, el proceso se fundamenta en la formulación de una emulsión inicial formada por la mezcla

entre el material del núcleo, en este caso un AEs y el material de la pared, que previamente se disuelve en agua.

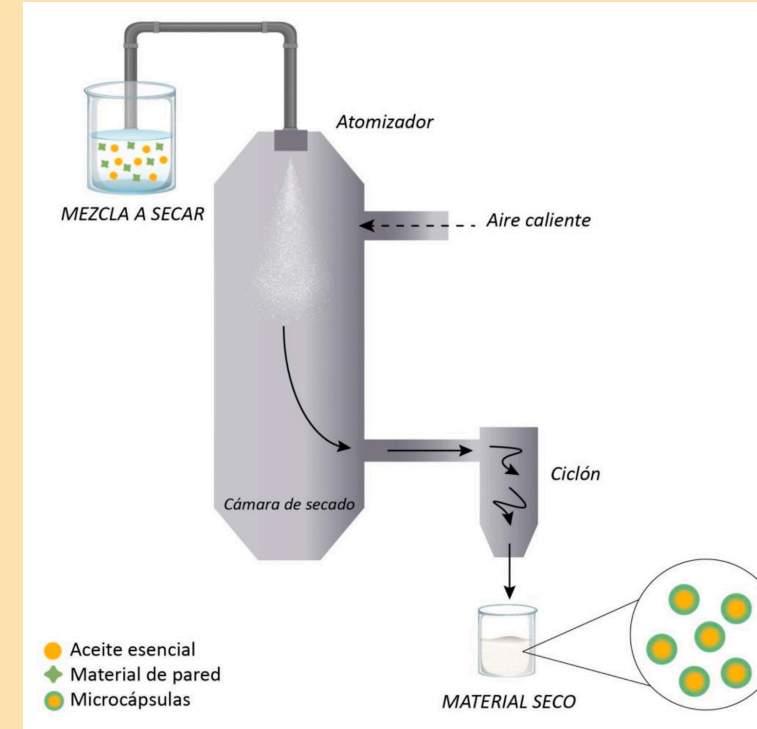
Luego, la emulsión se homogeniza y se envía al secador por pulverización. Allí, el agua se evapora intercambiando calor con el aire caliente que pasa a través de la cámara de secado. El tamaño de las partículas formadas puede variar generalmente de 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  <sup>12</sup>.

La Figura 1 esquematiza el proceso de secado por aspersion.

Dependiendo de la sustancia a encapsular y las características deseadas del producto final, es posible emplear una variedad de materiales de recubrimiento. Éstos pueden incluir derivados del almidón, como maltodextrina y ciclodextrina; derivados de la celulosa tales como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, e hidroxipropilcelulosa; gomas, como goma arábica y goma tragacanto; polisacáridos como pectinas, alginato, quitosano, dextrano; proteínas, gelatina, y polímeros como polivinilpirrolidona, polietileno, poliéster <sup>13,14</sup>.

Las ventajas del secado por aspersion son su producción continua, facilidad de operación, bajo costo, amplia variedad de materiales encapsulantes y equipos disponibles <sup>15</sup>. Sin embargo,

FIGURA 1 Representación del proceso de secado por aspersion.





#183

Lea GRATIS  
on-linePharmaceutical Technology  
SUDAMERICA

EDICIONES VR

EDICIONES VR S.A.:

(+54 9 11) 4424 2885

info@edicionesvr.com

una de las precauciones a considerar al aplicar esta técnica a AEs es que, debido a su naturaleza volátil, puede haber una pérdida parcial de los mismos durante el proceso <sup>16</sup>.

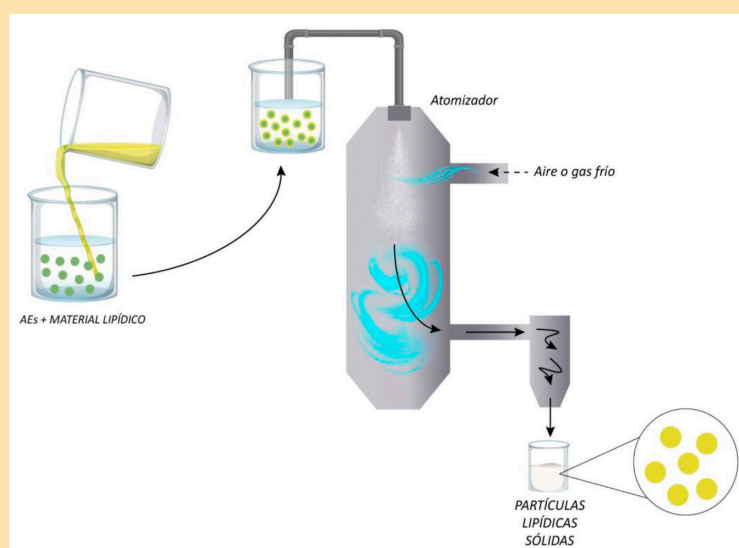
Es una técnica ampliamente utilizada en la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética <sup>11</sup>.

### Secado por pulverización y enfriamiento

El método de microencapsulación mediante secado por pulverización y enfriamiento, guarda similitudes con el proceso de secado por aspersion, con la diferencia de que el material utilizado para crear la cubierta primero atraviesa una fase de fusión, y luego es pulverizado en una cámara que está expuesta a una corriente de aire frío o gas previamente enfriado <sup>6</sup>.

El procedimiento consiste en dos etapas, como se describe en la Figura 2. En primer lugar, se realiza la encapsulación del compuesto en una matriz lipídica, generalmente es una emulsión de agua en aceite (w/o). En segundo lugar, la mezcla se pulveriza mediante una boquilla de atomización calentada, para mantener la temperatura adecuada y evitar la recristalización de los compuestos lipídicos. Cuando el material pulverizado entra en contacto con el ambiente frío de la cámara se solidifica la matriz y resulta en la formación de partículas lipídicas sólidas <sup>11</sup>.

FIGURA 2 Representación del proceso de secado por pulverización y enfriamiento.



Esta metodología ofrece la ventaja de ser un proceso rápido y sencillo. Permite la encapsulación de sustancias activas tanto solubles como insolubles en agua, utilizando una amplia variedad de polímeros. Además, puede emplearse para compuestos que son termolábiles. El principal inconveniente radica en su costo elevado <sup>11</sup>.

FIGURA 3 Representación del proceso de gelificación iónica.

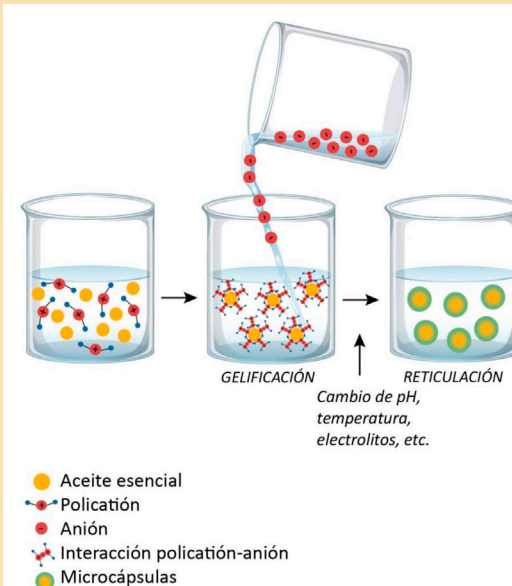
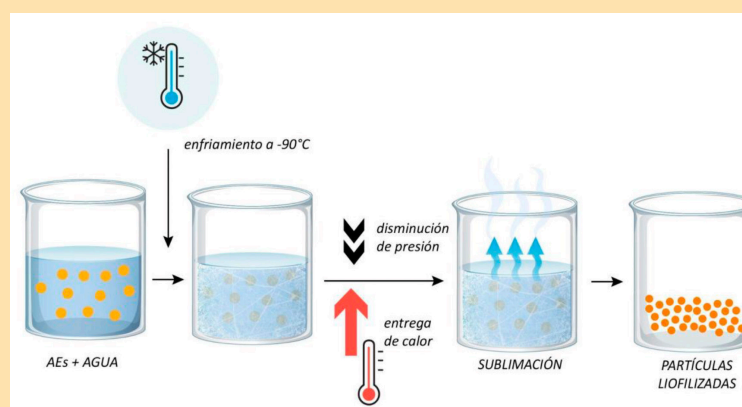


FIGURA 4 Representación del proceso de liofilización.



### Gelificación iónica

La gelificación iónica es una técnica que se fundamenta en las interacciones iónicas entre polímeros que tienen cargas eléctricas opuestas, o entre un polímero y un polication o polianión. Este procedimiento se lleva a cabo al dispersar el compuesto de interés en una solución acuosa que contiene dicho polímero.

Posteriormente, a esta mezcla dispersa se le incorpora una solución acuosa que contiene iones de carga opuesta, a través de agitación controlada. Cuando el polímero entra en contacto con el ion se produce la gelificación y formación definitiva de las microcápsulas (Figura 3). Esta estrategia se destaca por su enfoque sencillo, que se desarrolla en condiciones suaves. Esta cualidad resulta beneficiosa para la encapsulación de sustancias sensibles a temperaturas elevadas, tal como ocurre con los AEs. Asimismo, esta técnica es especialmente recomendable para compuestos que exhiben características hidrófobas <sup>6,17</sup>.

### Liofilización

La liofilización, es un proceso que se suele recomendar para el secado de materiales sensibles al calor <sup>1</sup>. Por lo tanto, es un método muy recomendado para la microencapsulación de AEs, ya que evita pérdidas por volatilización <sup>7</sup>.

La metodología consiste en la deshidratación de sustancias, siendo la sublimación el principal proceso involucrado.

Para iniciar el proceso, en primer lugar, el aceite se combina con agua y se somete a congelación a temperaturas que oscilan entre  $-90^{\circ}\text{C}$  y  $-40^{\circ}\text{C}$ . Luego, se reduce la presión circundante y se entrega calor para que el agua congelada sublime (Figura 4) <sup>13</sup>.

La liofilización permite retener compuestos volátiles, es simple y fácil de operar. Una de las limitaciones que se puede señalar es su alto consumo energético, lo cual contribuye a que esta técnica sea costosa en términos económicos <sup>13</sup>.

### Coacervación

La coacervación es una técnica de microencapsulación que consiste en la dispersión de la sustancia a encapsular en una solución que contiene el o los polímeros que formarán la cubierta. El proceso de coacervación implica un sistema coloidal en el que existe una fase oleosa que contiene el polímero que formará la cubierta, conocida como coacervado, y una fase acuosa en la que se encuentra la sustancia a encapsular <sup>18</sup>.

Comprende tres etapas principales: la

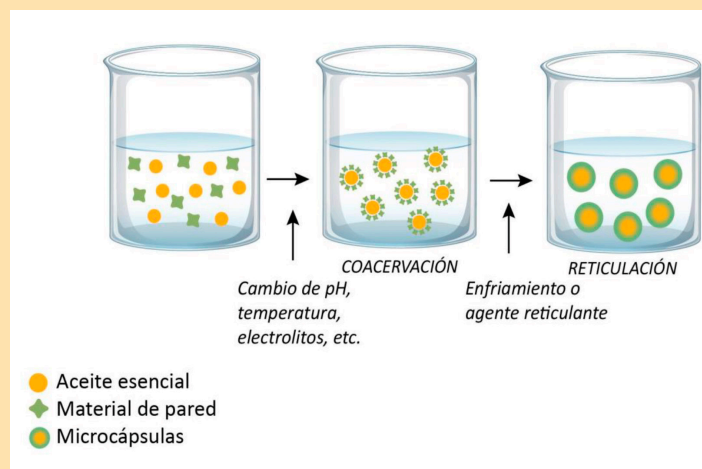
formación de una emulsión aceite en agua (o/w), la formación del recubrimiento donde el material polimérico envolverá el material del núcleo y, finalmente, la estabilización y endurecimiento de la microcápsula. Esta última etapa del proceso, puede ocurrir mediante enfriamiento o aplicación de un agente reticulante. Luego, las microcápsulas son aisladas por centrifugación o filtración <sup>6,16</sup>.

Las técnicas de coacervación, se pueden dividir en acuosas y orgánicas. La coacervación en fase acuosa se emplea exclusivamente para encapsular sustancias que son insolubles en agua. En cambio, la coacervación en fase orgánica permite la encapsulación de materiales hidrosolubles. A su vez, la coacervación en fase acuosa se subdivide en coacervación simple y coacervación compleja <sup>16</sup>.

En la coacervación simple se emplea un único polímero junto con algún agente desencadenante, como electrolitos, que modifican las fuerzas iónicas del polímero, solventes miscibles en agua, variaciones de pH o de temperatura. Por otro lado, en el caso de la coacervación compleja, se

utilizan dos o más polímeros de carga opuesta, lo que induce el proceso debido a las atracciones generadas por sus fuerzas electrostáticas y los ajustes de pH <sup>6,16,18</sup>. Ambas técnicas se representan en las Figuras 5 y 6, respectivamente. Teniendo en cuenta las dos metodologías, la coacervación compleja es la más utilizada debido a sus múltiples venta-

FIGURA 5 Representación del proceso de coacervación simple.



jas con respecto a la coacervación simple. Logra tasas de encapsulación que superan el 90% y las microcápsulas resultantes mantienen su estabilidad incluso a elevadas temperaturas. Asimismo, posibilita una liberación controlada de los componentes <sup>10</sup>. Sin embargo, es un proceso costoso.

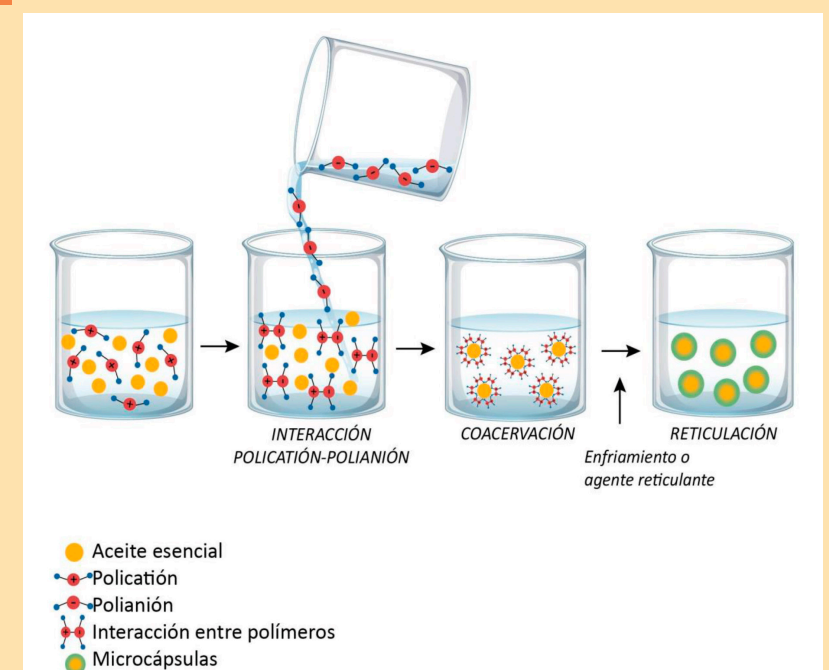
### Áreas de aplicación de la microencapsulación de AEs

Con el paso de los años, el uso de AEs ha experimentado una expansión significativa, debido a su amplio espectro de propiedades. La incorporación de estos aceites en diferentes campos, conduce a la generación de productos novedosos con un alto valor agregado. Esto ha sido factible gracias a la utilización de la tecnología de microencapsulación.

La capacidad de la microencapsulación para mejorar la estabilidad, prolongar la vida útil y permitir una liberación precisa de los compuestos aromáticos ha sido fundamental para su aplicación.

La Figura 7 resalta las áreas principales en las que los AEs encuentran aplicaciones <sup>1,16</sup>.

FIGURA 6 Representación del proceso de coacervación compleja.



## Cosmética y perfumería

La industria cosmética y todos los productos relacionados al cuidado personal, están experimentando un crecimiento notable, y se vislumbra un considerable potencial en este ámbito<sup>16</sup>. La tendencia del mercado cosmético actual se inclina hacia el consumo de productos de origen natural. Debido a ello, los AEs se incorporan a este tipo de productos mediante microencapsulación. Los AEs se utilizan en esta área como ingredientes activos, ya que inducen beneficios para la piel. Además, debido a sus propiedades antimicrobianas frente a una amplia gama de cepas bacterianas, se utilizan como conservantes naturales<sup>19,20</sup>. Por otro lado, las microcápsulas de AEs en productos cosméticos permiten una liberación controlada de los mismos, aumentando así, por ejemplo, la duración de la fragancia<sup>1</sup>.

## Alimentos

En el ámbito de los alimentos, los AEs son incorporados para aportar aromas y también como conservantes para prolongar la vida útil de los mismos. Tal es el caso del AE de orégano, que contiene una gran cantidad de carvacrol, el cual posee actividad antimicrobiana. Por lo que se ha utilizado como conservante en una amplia variedad de alimentos<sup>1</sup>. Adicionalmente, en este contexto se han creado materiales específicos para la elaboración de envases destinados a alimentos, incorporando microcápsulas que contienen AEs. Este enfoque ha resultado en la obtención exitosa de envases biodegradables que poseen la capacidad de liberar los AEs de manera sostenida. Estos envases ofrecen un alto nivel de estabilidad, lo que contribuye a la preservación eficaz de alimentos frescos<sup>21</sup>.

## Agrícola

La presencia de plagas en los cultivos agrícolas, conduce a un bajo rendimiento y pérdidas económicas considerables. Para combatir este problema, se recurre al empleo de pesticidas químicos. A pesar de ser altamente eficaces, su uso excesivo ha causado que varias especies de insectos desarrollen resistencia. Por lo cual, el uso de AEs ha surgido como una alternativa prometedora. Se ha demostrado que son altamente eficaces para el control de plagas, a la vez que

no causan toxicidad para el ser humano y son amigables con el medio ambiente. La tecnología de microencapsulación se utiliza para producir estos pesticidas naturales protegiendo a los AEs de la degradación<sup>1</sup>.

## Industria farmacéutica

La industria farmacéutica ha tenido un creciente interés en estos compuestos, motivado por la diversidad de efectos biológicos que presentan. A partir de los AEs, es posible la obtención de principios activos para aplicación clínica. Algunas de las moléculas activas derivadas de los mismos, incluyen terpenos como el eugenol, mentol, linalol, carvacrol, timol, las cuales manifiestan múltiples actividades beneficiosas<sup>22,23,24</sup>. Además, en esta área, los AEs se emplean como excipientes y aromatizantes en varias formas farmacéuticas con el fin de mejorar sus características organolépticas<sup>1,25</sup>.

## Bibliografía

- Sousa, V. I., Parente, J. F., Marques, J. F., Forte, M. A., & Tavares, C. J. (2022). Microencapsulation of essential oils: A review. *Polymers*, 14(9), 1730. <https://doi.org/10.3390/polym14091730>
- Pandey, A.K.; Kumar, P.; Saxena, M.J.; Maurya, P. Distribution of aromatic plants in the world and their properties. In *Feed Additives*; Florou-Paneri, P., Christaki, E., Giannenas, I., Eds.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2020; Chapter 6; pp. 89–114.
- Sosa, L., Espinoza, L. C., Valarezo, E., Bozal, N., Calpena, A., Fábrega, M.-J., Baldomà, L., Rincón, M., & Mallandrich, M. (2023). Therapeutic applications of essential oils from native and cultivated Ecuadorian plants: Cutaneous candidiasis and dermal anti-inflammatory activity. *Molecules*, 28(15), 5903. <https://doi.org/10.3390/molecules28155903>
- Matiz Melo, G. E., Fuentes López, K., & León Méndez, G. (2015). Microencapsulación de aceite esencial de tomillo (*Thymus vulgaris*) en matrices poliméricas de almidón de ñame (*Dioscorea rotundata*) modificado. *Revista Colombiana de Ciencias Químico Farmacéuticas*, 44(2), 189–207. <https://doi.org/10.15446/rcqif.v44n2.56293>
- Botrel, D. A., Fernandes, R. V. de B., & Borges, S. V. (2015). Microencapsulation of essential oils using spray drying technology. In *Microencapsulation and Microspheres for Food Applications* (pp. 235–251). <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-800350-3.00013-3>
- Fadel, H. H. M., El-Ghorab, A. H., Hussein, A. M. S., El-Massry, K. F., Lotfy, S. N., Sayed Ahmed, M. Y., & Soliman, T. N. (2020). Correlation between chemical composition and radical scavenging activity of 10 commercial essential oils: Impact of microencapsulation on functional properties of essential oils. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(8), 6815–6827. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.034>
- Brignone, S. G., Ravetti, S., & Palma, S. D. (2020). Microencapsulación/recubrimiento de sistemas particulados de uso farmacéutico. *Pharmaceutical Technology Sudamérica*, 165, 34–43. <https://www.edicionesvtr.com/descargas/ed165/56/index.html>
- Araújo, J. S. F., de Souza, E. L., Oliveira, J. R., Gomes, A. C. A., Kotzebue, L. R.

V., da Silva Agostini, D. L., de Oliveira, D. L. V., Mazzetto, S. E., da Silva, A. L., & Cavalcanti, M. T. (2020). Microencapsulation of sweet orange essential oil (*Citrus aurantium* var. *dulcis*) by lyophilization using maltodextrin and maltodextrin/gelatin mixtures: Preparation, characterization, antimicrobial and antioxidant activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 143, 991–999. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.160>

- Benavides Valenzuela, S. F. (n.d.). Desarrollo y caracterización de microesferas de alginato cargadas con aceite esencial de tomillo [Pontificia Universidad Católica de Chile]. Retrieved June 12, 2023, from <http://dx.doi.org/10.7764/tesisuc/ing/21450>
- Dima, C., Cotârlet, M., Alexe, P., & Dima, S. (2014). Microencapsulation of essential oil of pimento [*Pimenta dioica* (L.) Merr.] by chitosan/k-carrageenan complex coacervation method. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 22, 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.12.020>
- Figueiredo, J. de A., Silva, C. R. de P., Souza Oliveira, M. F., Norcino, L. B., Campelo, P. H., Botrel, D. A., & Borges, S. V. (2022). Microencapsulation by spray chilling in the food industry: Opportunities, challenges, and innovations. *Trends in Food Science & Technology*, 120, 274–287. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.12.026>
- Botrel, D. A., Fernandes, R. V. de B., & Borges, S. V. (2015). Microencapsulation of essential oils using spray drying technology. In *Microencapsulation and Microspheres for Food Applications* (pp. 235–251). <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-800350-3.00013-3>
- Bakry, A. M., Abbas, S., Ali, B., Majeed, H., Abouelwafa, M. Y., Mousa, A., & Liang, L. (2015). Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1), 143–182. doi:10.1111/1541-4337.12179
- Zuidam, N. J., & Nedovic, V. (2009). Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing. *Springer Science & Business Media*.
- Mehran, M., Masoum, S., & Memarzadeh, M. (2020). Microencapsulation of *Mentha spicata* essential oil by spray drying: Optimization, characterization, release kinetics of essential oil from microcapsules in food models. *Industrial Crops and Products*, 154, 112694. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112694>
- Martins, I. M., Barreiro, M. F., Coelho, M., & Rodrigues, A. E. (2014). Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications. *Chemical Engineering Journal*, 245, 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.024>
- Benavides, S., Cortés, P., Parada, J., & Franco, W. (2016). Development of alginate microspheres containing thyme essential oil using ionic gelation. *Food Chemistry*, 204, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.104>
- Sundar, S. K., & Parikh, J. K. (2023). Advances and trends in encapsulation of essential oils. *International Journal of Pharmaceutics*, 635, 122668. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.122668>
- Carvalho, I. T., Estevinho, B. N., & Santos, L. (2015). Application of microencapsulated essential oils in cosmetic and personal healthcare products - A review. *International Journal of Cosmetic Science*, 38(2), 109–119. <https://doi.org/10.1111/ics.12232>
- Sharmeen, J., Mahomoodally, F., Zengin, G., & Maggi, F. (2021). Essential oils as natural sources of fragrance compounds for cosmetics and cosmeceuticals. *Molecules*, 26(3), 666. <https://doi.org/10.3390/molecules26030666>
- Wang, W., Zhang, W., Li, L., Deng, W., Liu, M., & Hu, J. (2023). Biodegradable starch-based packaging films incorporated with polyurethane-encapsulated essential-oil microcapsules for sustained food preservation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 235, 123889. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123889>
- Żyżelewicz, D., Kulbat-Warycha, K., Oracz, J., & Żyżelewicz, K. (2020). Polyphenols and other bioactive compounds of sideritis plants and their potential biological activity. *Molecules*, 25(16), 3763. <https://doi.org/10.3390/molecules25163763>
- Piasecki, B., Korona-Główniak, I., Kiełtyka-Dadasiewicz, A., & Ludwiczuk, A. (2023). Composition and Anti-Helicobacter pylori Properties of Essential Oils Obtained from Selected *Mentha* Cultivars. *Molecules*, 28(15), 5690. <https://doi.org/10.3390/molecules28155690>
- Taibi, M., Elbouzidi, A., Ouahhoud, S., Loukili, E. H., Ou-Yahya, D., Ouahabi, S., Alqahtani, A. S., Noman, O. M., Addi, M., Bellaouchi, R., Asehraoui, A., Saalaoui, E., Guerrouj, B., & Chaabane, K. (2023). Evaluation of Antioxidant Activity, Cytotoxicity, and Genotoxicity of *Ptychotis verticillata* Essential Oil: Towards Novel Breast Cancer Therapeutics. *Life*, 13(7), 1586. <https://doi.org/10.3390/life13071586>
- Luegon, M. T. L. (2004). Los aceites esenciales. *Aplicaciones farmacológicas, cosméticas y alimentarias*. *Offarm*, 23(7), 88–91.

FIGURA 7

Principales áreas de aplicación de microencapsulación de AEs

