SAT-CR-P-2-CT(R)-03

MICROENCAPSULATION OF ROSE OIL BY A SELF-ASSEMBLY METHOD

Assist. Prof. Stanislav Bayryamov, PhD
Department of Repairing, Reliability, Mechanisms, Machines, Logistic and Chemical Technologies,
"Angel Kanchev" Univesity of Ruse
E-mail: sbayryamov@uni-ruse.bg

Assoc. Prof. Maria Nikolova, PhD
Department of Material Science and Technology,
University of Ruse "Angel Kanchev", Bulgaria
E-mail: mpnikolova@uni-ruse.bg

Abstract: *Every biologically active compound shows activity in its suitable native form. Unfortunately, the most of them are unstable, due to their partial degradation under environmental conditions. The stability of these products could be increased by microencapsulation which is a process of compound packing (called core material) with shell material as a result of physical-, physico-chemical or chemical interactions. The prepared particles including the desired product as core material, have size around several microns, preserve it from unfavorable ambient conditions (to be stable for a long period of time) and allow the compound to have prolonged effect by its gradually permeation through the microcapsule shell.*

In this paper, the authors describe the synthesis of rose oil microcapsules through a self-assembly precipitation process of calcium carbonate used as shell material. The procedure inclided a combination of TWEEN 20 and SPAN 80 as surfactants (nonionic detergents, used as emulsifying agents). Due to their closely spaced uncharged free functional hydroxyl groups, TWEEN 20 and SPAN 80 could interact with calcium ions on the droplet surface, obtaining mixed micelles with positive charges on their surface. The self-assembly process of calcium carbonate microcapsule shell preparation was initiated by subsequent dropwise addition of sodium carbonate to the previously prepared positive charged micelles. The results are in accordance with the publications of other authors, who describe the microcapsules preparation with $CaCO_3$ *as shell material by the self-assembly process, using TWEEN 80 and SPAN 80.*

Keywords: *Biopolymers, Fragrances, Microencapsulation, Self-Assembly Process, Natural Compounds, Rose Oil, Droplets, Surfactants*

ВЪВЕДЕНИЕ

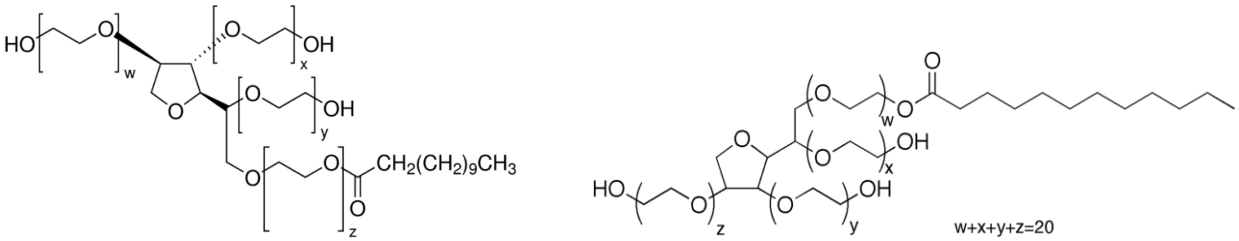
Капсулирането на различни продукти, използвано в най-разнообразни области, като фармацията, медицината, козметиката, перилната промишленост, и др., има за цел от една страна да предпази веществото от неблагоприятните въздействия на околната среда, а от друга - да позволи по-продължителното му действие, посредством постепенното му пропускане през стените на капсулата. По този начин капсулираното вещество, наречено сърцевинен материал, в твърдо, течно или газообразно състояние, се обгръща с помощта на друго вещество, наречено коров (черупков материал), като размерът на получените частици варира от няколко милиметра (миликапсули), през един микрон до стотици микрони, дори до 1 mm (1÷1000 μm, микрокапсули), до няколко десетки нанометра (нанокапсули). Съществуват различни методи за капсулиране, зависещи както от капсулираното вещество, така и от материала, изграждащ черупката на капсулата. Капсулите, чиито черупки са изградени от природни материали винаги са били актуални, поради своята екологична чистота и безопасност за здравето на организмите. Shiyu Yu и сътр. (Shiyu Yu, Xiaodong Wang, & Dezhen Wu. 2014) и Tingyu Wang и сътр,. (Tingyu Wang, Shuangfeng Wang, Ruilian Luo, Chunyu Zhu, Tomohiro Akiyama, & Zhengguo Zhang., 2016) получават сравнително нов вид микрокапсули, обгръщащи фазово променящите се материали, чиито стени са изградени от калциев карбонат ($CaCO_3$), прилагайки т. нар.

метод на самосглобяване на карбонатните частици във водно-маслена емулсионна среда. За целта те използват комбинация от TWEEN 80 и SPAN 80 като нейонни ПАВ, необходими за успешното комплексообразуване на калциевите йони. С настоящата работа представяме процедура за капсулиране на розово масло с $CaCO_3$, използвайки комбинация от TWEEN 20 и SPAN 80 като нейонни сърфактанти. Резултатите са съпоставими с тези на Shiyu Yu и сътр. и Tingyu Wang и сътр, показващи възможността за използване и на TWEEN 20, вместо TWEEN 80 поради по-голямата му достъпност на пазара.

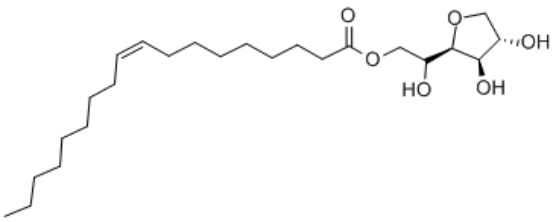
ИЗЛОЖЕНИЕ

Кратко изложение на TWEEN 20 и SPAN 80

TWEEN 20, наричан още Polysorbate 20 (Фиг. 1) е нейонен сърфактант, широко използван в химическата промишленост за получаване на стабилни емулсии и суспензии, поради своята стабилност и нетоксичност. Освен това, като детергент, той намира приложение в биохимията, за извличане на периферни мембранни протеини, чрез предварителна екстракция на клетъчни мембрани. Той се получава чрез предварително етоксилиране на монозахарида сорбитан (Фиг. 1), след което полученото съединение се кондензира с лауринова киселина за получаване на крайния продукт.



Фиг. 1. Структурна формула на TWEEN 20



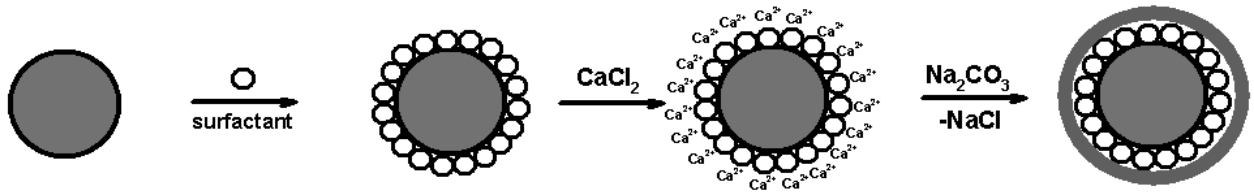
Фиг. 2. Структурна формула на SPAN 80

От своя страна, SPAN 80 е широко използван сърфактант, намиращ приложение в козметичната индустрия, за получаването на емулсии както от типа вода/олио, така и олио/вода,

Освен като емулсификатор, SPAN 80 се използва и като стабилизатор и омекотител в хранително-вкусовата и козметична промишленост, за получаване на пластмаси, покрития и продукти за бита. В текстилната индустрия SPAN 80 се използва като лубрикант при нишките и омекотител. Това широко приложение на този емулсификатор се дължи на неговата по-голяма полярност от TWEEN 80 и TWEEN 20, което го прави неразтворим, но дисперсируем във вода, а също така разтворим в етилов алкохол, диетилов етер и изопропилов алкохол.

Поради наличието на свободни вицинални хидроксилни групи при TWEEN 20 и SPAN 80, се позволява комплексирането на калциевите катиони около тях с образуване на заредена обвивка около микрокапчиците капсулирано вещество и слоя сърфактант, която

впоследствие се превръща в карбонатна, при реакцията на самосглобяване с карбонатните аниони: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$.



Фиг. 3. Схематично представяне на микрокапсулирането на розово масло с обвивка от $CaCO_3$ чрез метод на самосглобяване на карбонатните частици.

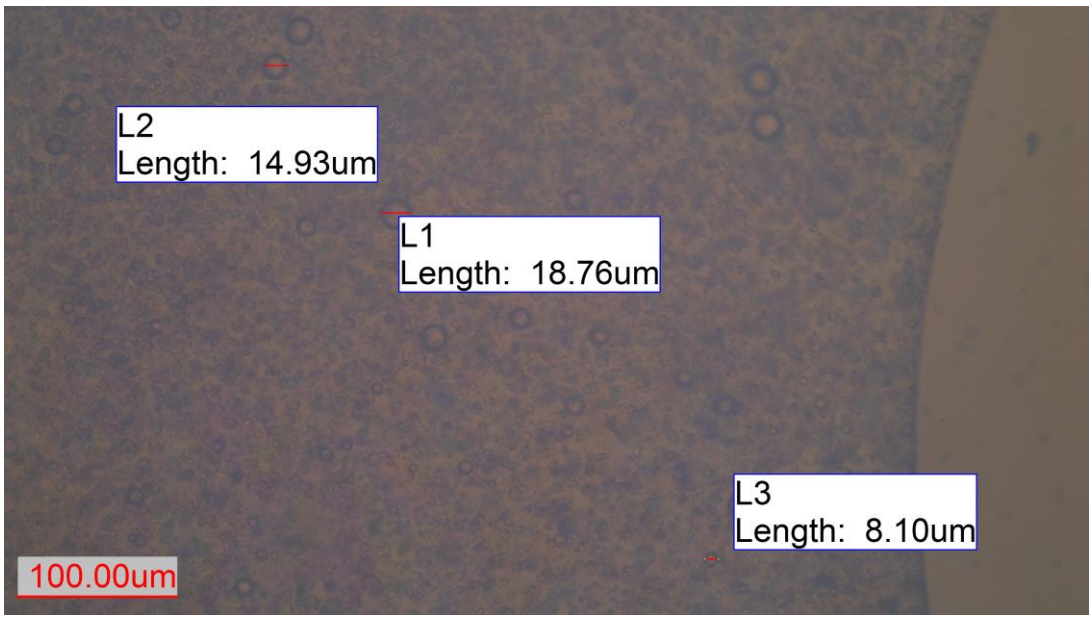
Експериментална процедура за получаване на микрокапсули по метода на самосглобяването на частиците

Използвани са методите на Shiyu Yu и сътр. (Shiyu Yu, Xiaodong Wang, & Dezhen Wu. 2014) и на Tingyu Wang и сътр. (Tingyu Wang, Shuangfeng Wang, Ruilian Luo, Chunyu Zhu, Tomohiro Akiyama, & Zhengguo Zhang., 2016) с някой модификации, направени от нас: предварително се приготвя разтвор на сърфактантите, като в ерленмайерова колба от 250 ml, към 0,163 g TWEEN 20 се прибавят 0,087 g SPAN 80, към които се добавят 30 ml дестилирана вода. Сместа се разбърква за около 30 min., за да се получи хомогенен разтвор на сърфактантите. В отделен съд се приготвя разтвор на розово масло в хептан или октан*, който след това се добавя към разтвора на сърфактантите. След това, в отделна колба се разтварят 3,33 g (0,03 mol) $CaCl_2$ в 40 ml дестилирана вода. Полученият разтвор на $CaCl_2$ се прикапва бавно на капки към емулсията на сърфактантите и розовото масло в разтворителя, при температура 50 ^oC и скорост на разбъркване 1000 об./мин., след което сместа се разбърква за около 3,5÷4 часа при същите условия. След това, процесът на самосглобяването на частиците се инициира чрез прибавяне бавно на капки на разтвор на Na_2CO_3 (3 g сода разтворени в 45 ml дестилирана вода). След добавяне на цялото количество натриев карбонат, сместа се оставя да се разбърква за 1 час при температура 50 ^oC и скорост на разбъркване 1000 об./мин., след което получените микрокапсули се филтруват, промиват с дестилирана вода и смес от ацетон/етилов спирт и се сушат на стайна температура.

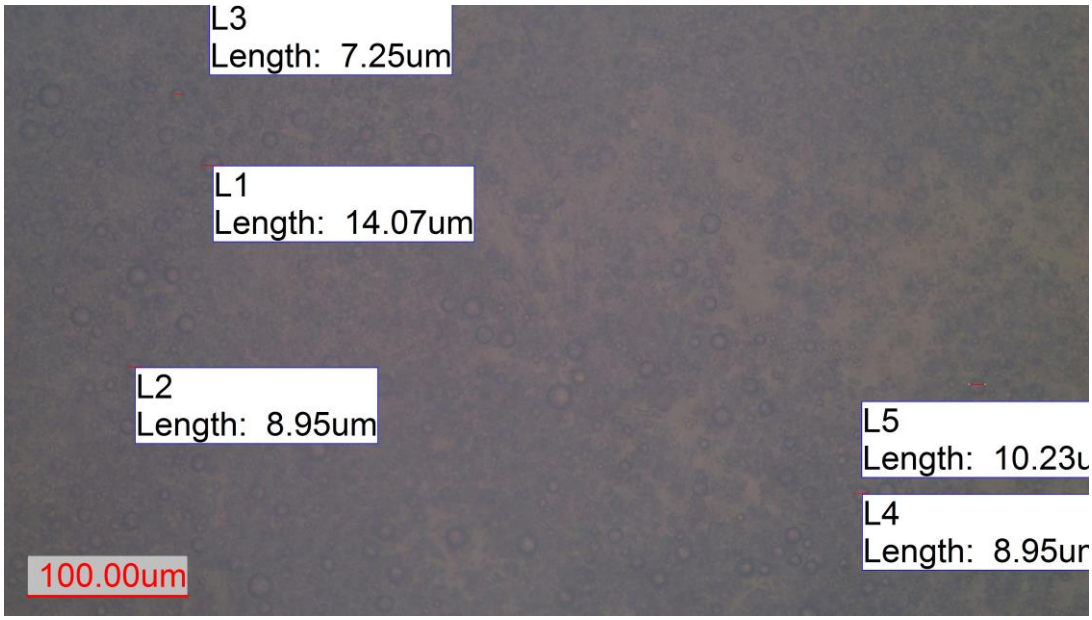
* Проучено е влиянието на разтворителя върху ефективността на микрокапсулирането, като резултатите ще бъдат публикувани на друго място.

Таблица 1. Характеристични ивици на поглъщане от (Фурие Трансформ ИЧ) FTIR-спектъра за карбонатните частици, изграждащи стената на микрокапсулата

№	Характеристична ивица на поглъщане	Групи
1	734 cm^{-1}	O-C-O
2	870 cm^{-1}	C-O
3	1418 cm^{-1}	CO_3^{2-}
4	1741 cm^{-1}	C=O



Фиг. 4. Микроскопска снимка на микрокапсули от повърхността на супернатантата (надутаечната течност), получени по метода на самосглобяването на карбонатните частици



Фиг. 5. Микроскопска снимка на микрокапсули от утайката, получени по метода на самосглобяването на карбонатните частици

ИЗВОДИ

Получени са микрокапсули с розово масло, като сърцевинен материал и $CaCO_3$, като материал, изграждащ черупката на микрокапсулата, използвайки т. нар. метод на самосглобяване на карбонатните частици. Синтезът е осъществен с използването на комбинация от два нейонни сърфактанта: Tween 20 и Span 80. Благодарение на близко разположените свободни хидроксилни функционални групи в техните молекули, както и специфичното взаимодействие на двата сърфактанта помежду им, е възможно предварителното получаване на мицели с положителен заряд на повърхността, в резултат

на взаимодействието им с Ca^{2+} след прибавяне на $CaCl_2$. Тези мицели представляват микрокапчици от капсулираното вещество, на чията повърхност се намират молекулите сърфактант, чиито свободни хидроксилни групи взаимодействат (комплексообразуват) с калциевите йони. Реакцията на самосглобяване на черупката на капсулата от $CaCO_3$ се инициира след бавно прибавяне на Na_2SO_3 към заредените мицели. Резултатите показват, че и комбинацията от Tween 20 и Span 80 също би могла да бъде използвана за получаване на капсулирани фазово променящи се материали с $CaCO_3$ стена, подобно на методиката, която използва комбинацията между Tween 80 и Span 80, прилагана от други автори.

Благодарности: Статията отразява резултати от работата по проект No 2018-РУ-08 (звено 4048), финансиран от фонд „Научни изследвания“ на Русенския университет.

REFERENCES

Chunhee Kim; You-Lo Hsieh (2001). "Wetting and absorbency of nonionic surfactant solutions on cotton fabrics". *Colloids and Surfaces A*. 187, 385-397. *doi:10.1016/S0927-7757(01)00653-7*

Maqbool, Q., Singh, C., Paul, A., & Srivastava, A. (2015). *J. Mat. Chem. C*, **3**, 1610.

Shiyu Yu, Xiaodong Wang, Dezhen Wu. (2014). Microencapsulation of n-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation. *Applied Energy*, 114, 632-643.

Tingyu Wang, Shuangfeng Wang, Ruilian Luo, Chunyu Zhu, Tomohiro Akiyama, Zhengguo Zhang. (2016). Microencapsulation of phase change materials with binary cores and calcium carbonate shell for thermal energy storage. *Applied Energy*, 171, 113-119.

Bayryamov, S. G. (2018). Direct microencapsulation of rose oil, using gelatin as shell material. 57th Scientific Conference of Ruse University, Bulgaria, 2018. Proceedings. university of Ruse “Angel Kanchev”. Volume 57, book 10.1, pp. 76-82, SAT-LB-P-2-CT(R)-16

Bayryamov, S. G. (2019) Microencapsulation of natural oils by coacervation technique using gelatin as shell material. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy,*

Jamekhorshid, A., Sadrameli, S. M., & Farid, M. (2014). A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 531-542.

Bayryamov, S. G. (2018). Microencapsulation of natural compounds. A literature review. 57th Scientific Conference of Ruse University, Bulgaria, 2018. Proceedings. university of Ruse “Angel Kanchev”. Volume 57, book 10.1, pp. 45-51, SAT-LB-2-CT(R)-07