

SAT-LB-P-2-CT(R)-16

---

## DIRECT MICROENCAPSULATION OF ROSE OIL, USING GELATIN AS SHELL MATERIAL

---

**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

***Abstract:** In order to maintain the action of the substance for an even longer time, the microencapsulation process is used. This method is used also in textile industry. The paper presents a protocol for direct microencapsulation of rose oil, using gelatin as shell material. The protocol used method of Sukumar Nachiappan and C.B. Lakshmikantha with some modifications, made by us. Due to its environmental cleanliness and the team's striving to focus on green chemistry technology, the strategy that was used in this article is related to physico-chemical microencapsulation methods. The material that builds the microcapsules is entirely from natural sources, which would allow their biodegradability over time. Unlike chemical polymers used in physical and chemical methods and characterized by harmful effects on the environment and the health of organisms, the natural substances forming the capsule shell are environmentally acceptable. A model reaction, using sunflower oil as core material and gelatin as shell material, was previously demonstrated. In this way capsules made of gelatin and filled with rose oil as a core material are used in the textile industry.*

***Keywords:** Biopolymers, Textiles, Fragrances, Microencapsulation, Gelatin, Immobilization, Natural Compounds, Rose Oil, Sunflower Oil*

### ВЪВЕДЕНИЕ

С цел - запазване действието на веществото за още по-продължително време, се използва процесът на микрокапулиране. Поради своята екологична чистота, както и стремежа на екипа да се насочи към технологиите на „зелената химия”, стратегията, която беше използвана в тази статия е свързана с физикохимичните методи за микрокапулиране. Материалът, изграждащ микрокапулите е изцяло от природни източници, като това би позволило тяхната биоразградимост във времето. За разлика от химичните полимери, използвани при физичните и химичните методи и характеризиращи се с вредното влияние върху околната среда и здравето на организмите, природните вещества, изграждащи стената на капсулата са екологично приемливи.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Употребата на различни вещества под формата на микрокапули в текстилната промишленост има голям потенциал (Rodrigues, S.N., Martins, I.M., Fernandes, I.P., Gomes, P.B., Mata, V.G., Barreiro, M.F., Rodrigues, A.E., 2009), поради високия терапевтичен ефект на микрокапулираното вещество от една страна, както и поради издръжливостта му към неблагоприятните условия - от друга, като в последно време все повече нараства потребата на микрокапулирани аромати в производството на различни текстилни влакна. (Jing, H. U., Zuobing, X., Rujun, Z., Shuangshuang, M. A., Mingxi, W. and Zhen, L. 2011; Rossi, W., Bonet-Aracil, M., Bou-Belda, E., Gisbert-Payá, J., Wilson, K. and Roldo, L. 2017; Whitaker, Sr., US Pat. No 5,051,305). От известен период, различните природни аромати, като например на цитрусови плодове, лавандула, роза и ванилия намират приложение в текстилната промишленост. Те се имобилизират в тъкани, посредством предварително микрокапулиране (Whitaker, Sr. US Pat. No 5,051,305; Norbury et al. US Pat. No 4,976,961), което се явява като много добър начин за запазване на тяхното действие за продължителен период от време (чрез периодичното им изпускане през порите на микрокапулата), а освен това не се позволява

тяхното измиване в резултат на големия брой третирания на текстилните влакна, напр. посредством изпиране (Matsushi-Shikiso Chemical 1994).

Благодарение на развитието на науката и технологиите, ежедневието ни начин на живот непрекъснато се подобрява. В последно време човекът се стреми съзнателно да направи своя начин на живот по-природосъобразен, целящ опазване на своето здраве. Последните научни изследвания показват, че ароматните вещества освен добри органолептични свойства (намиращи приложение в ароматерапията), имат и чудесни антивирусни, антисептични и антибактериални свойства, позволяващи тяхното използване във фармацевтичната индустрия и в козметиката.

Така, че една от перспективните тенденции в производството на текстилни изделия е получаването на ароматно текстилно влакно чрез имобилизиране на ароматното вещество върху полимерните нишки, изграждащи текстилното влакно. За тази цел широко приложение намират дестилираните жасминово, розово и лавандулово масло, използвани като сърцевинен материал за получаването на микрокапсули.

### **Кратка характеристика на различните природни етерични масла**

Лавандуловото масло е едно от най-често използваните етерични масла, от една страна благодарение на неговите изключителни лечебни свойства, а от друга - заради неговата по-ниска цена на световния пазар. То се съдържа в цветовете на лавандулата (0,8-1,5 %) от където се извлича и намира широка употреба в козметичната и парфюмерийната промишленост. Лавандуловият цвят е мощен инсектицид, използващ се най-вече за борба с дрешния молец, който се явява предпочетено средство пред вредния нафталин. Освен това лавандулата е ценно медоносно растение, което се използва и като подправка. Лавандуловото етерично масло се характеризира със следния състав: линалол, борнеол, цинеол, гераниол, линалилацетат, камфор, кумарин, пинен и др., от които най-голямо значение има линалилацетатът. Линалилацетатът представлява естер на оцетната киселина с алкохола линалол, като съдържанието на това съединение варира варира в зависимост от условията на отглеждане от 30 до 60 %.

Най-висококачествено е френското лавандулово масло, получено от френските Алпи. Българското лавандулово масло също е с високо качество, въпреки че сравнено с френското лавандулово масло, има по-ниско съдържание на линалилацетат. Лавандуловото масло се характеризира с жълто-зелен цвят, като в индустрията се използва неговият спиртен разтвор.

**Съгласно българския държавен стандарт лавандуловото масло трябва да отговаря на следните характеристики:**

- Външен вид - лесноподвижна прозрачна течност;
- Цвят - жълтеникав;
- Миризма - характерна за цветовете на лавандулата;
- Съдържание на вода - не се допуска;
- Специфично тегло - 0,88-0,9
- Рефракция при 20 °C - 1,46;
- Поляризация при 100 мм тръба - -1° до -10°;
- Киселинно число - най-много 1,00;
- Линалилацетат - най-малко 33 %;
- Разтворимост в 70% алкохол - 1:10.

Маслото от жасмин също се характеризира с ред предимства, като той има разнообразно приложение, напр. в парфюмерийната промишленост, в медицината (поради изключителните му лечебни свойства), в ароматерапията и др.

Основната съставка на жасмина е съединението жасмон с молекулна формула  $C_{11}H_{16}O$ . Други важни съединения, оказващи влияние върху неговия аромат са бензил бензоат, бензил ацетат, бензилов алкохол, евгенол, метилантранилат, цис-3-хексенил, индол, скатол, крезол и линалол. Основното съединение жасмон съществува в две изомерни форми - цис-жасмон и

транс-жасмон, като естественият екстракт съдържа само цис-формата. Жасмонът, получен по химичен начин чрез синтез представлява смес, съдържаща и двете форми, които имат подобни миризми и химични свойства. В парфюмите жасминовият цвят се използва като основа, която може добре да се комбинира с аромата на цитрусовите масла, розата и лайката.

В медицината жасминът се прилага за укрепване на имунната система, за облекчаване на болки, както и против стареене. Предполага се, че също така действа и като афродизиак, поради наличието на съединенията бензоен ацетат, индол и линалол.

Жасминовото етерично масло е едно от основните етерични масла, които се използват в ароматерапията. Цис-жасмонът и транс-жасмонът увеличават активността на рецепторите на  $\gamma$ -аминомаслената киселина, като по този начин, дори когато жасминът или жасминовото масло се абсорбират чрез инхалация, те имат успокоително и антидепресивно действие. Маслото от жасмин обаче е едно от най-скъпите етерични масла в света, поради което в някои случаи неговата употреба е ограничена.

В настоящата работа усилията ни бяха насочени към микрокапсулиране на розовото масло. Розовото масло е ценно етерично масло, богато на съединения, като в него се съдържат около 300 различни вещества. Съставът на розовото масло зависи от начина на неговото получаване, като основната съставка на маслото, получено чрез дестилация, е алкохолът гераниол (с процентно съдържание около 50%), а основната съставка, получена чрез екстракция е фенилетиловият алкохол (с процентно съдържание около 55%). В маслото се съдържа още нерол (около 5 - 10%), цитронелол (около 15 - 20%) и стеароптени (около 25 - 30%). Приятната миризма на рози се дължи на гераниола, цитронелола и фенилетиловият алкохол. Стеароптените са без миризма и на тях се дължи свойството на маслото да се втвърдява при 25°C. При дестилация фенилетиловият алкохол се разтваря в дестилационна вода, при което се получава розовата вода - Aqua rosae.

Различните розови масла се различават по количественото съотношение на своите съставки. Българското розово масло има светложълт цвят със зеленикав оттенък. В състава на българското розово масло са установени около 280-285 компонента, които се разделят на две групи вещества:

- носители на мириса - представляват течната част на маслото-елеоптен;

-фиксатори на мириса - твърди при стайна температура и безмирисни, но фиксират мириса и му придават трайност-стеароптен. От многобройните компоненти на елеоптена с розов мирис са фенилетилов алкохол, нерол, цитронелол, гераниол, като присъствието на микрокомпоненти също оказват значимо влияние на миризмата на розовото масло.

Точното процентно съдържание на розовото масло е следното: линалол (от 1 до 3%), фенилетилов алкохол (до 3%), гераниол (около 13-22%), нерол (от 5 до 12%), цитронелол (от 24 до 35%), евгенол (до 2,5%), метилевгенол (до 2%), фарнезол (над 1,4%), геранилацетат (до 1,5%) и етанол (до 3%); въглеродороди - C<sub>17</sub> хептадекан (от 1 до 2,5%), C<sub>19</sub> наситен въглеродород нонадекан CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>CH<sub>3</sub> (от 8 до 15%), C<sub>19</sub> ненаситен въглеродород с една или повече двойни въглеродни връзки нонадецен CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CH=CH<sub>2</sub> (от 2 до 5%), C<sub>21</sub> хенейкозан (от 3 до 5,5%) и C<sub>23</sub> трикозан (от 0,5 до 1,5%).

**Съгласно българския държавен стандарт розовото масло трябва да отговаря на следните характеристики:**

- Специфично тегло при 30 °C - 0,85
- Показател на пречупване (рефракция) при 25 °C - 1,46
- Поляризация със 100 мм тръба - от -1,2 до -4,8
- Точка на замръзване - 16,5 - 23,5 °C;
- Киселинно число - 0,92 - 3,75;
- Естерно число - 7,2 - 17,2;
- Осапунително число - 8 - 21;
- Ацетилно число - 197 - 233;
- Свободен алкохол като гераниол - 63 - 75 %;
- Свързани алкохоли като гераниол - 2 - 5 %;

- Общо алкохоли като гераниол - 66 - 78 %;
- Стеароптен - 15 - 23 %.

Разбира се, освен изброените етерични масла, широко приложение, както във фармацевтичната индустрия, медицината, козметиката, така и в текстилната промишленост, намират евкалиптовото и камфоровото масло.

#### **Използване на метода на коацервация, за капсулиране на розовото масло**

Един от най-често срещаните физикохимични методи за микрокапсулиране е методът на простата и комплексна коацервация (Hitabatuma Aloys, Sameh A. Korma, Tuyishime Marie Alice, Nyinawumuntu Chantal, Abdelmoneim H. Ali, Sherif M. Abed, Habinshuti Pdephonse. 2016). Отделеното полимерно разтворено вещество под формата на течни капчици (активният сърцевинен материал) представлява т. нар. коацерват (Srinidhi M., Manju gowda M. R., Jayanthi C. and Srikanth A.). Този метод е предпочетен, поради лесната му изпълнимост, евтините реактиви и простата апаратура за извършване и най-вече екологичната технология като част от "зелената химия". Чрез използване на метода на коацервация за микрокапсулиране, се предлага широк избор от материали, изграждащи обвивките на микрокапсулите ("черупки"), както и методи за отделянето им, които лесно биха могли да се използват в мащабното производство.

Простата коацервация се наблюдава при взаимодействие на разтворен полимер с нискомолекулно вещество, като при този метод капсулираното вещество със сравнително малка молекулна маса, поради своята неразтворимост се суспендира в разтвор от полимера, изграждащ микрокапсулите.

При комплексната коацервация розовото масло се микрокапсулира, използвайки желатин и натриев алгинат като материал, изграждащ стената на микрокапсулата. При метода на комплексната коацервация киселинността на средата (pH) също играе важна роля. Получените по този начин микрокапсули се използват в текстилната промишленост, посредством нанасяне чрез фиксиране върху текстилната тъкан, често използвайки свързващо вещество и чрез конвенционалния метод за термично фиксиране върху подложка. Проведени са различни сравнителни анализи, с цел - проверка ефективността на получените микрокапсули и запазване на капацитета им при продължителното измиване на текстилното изделие. Експериментално получените резултати ще дадат представа за присъствието на аромат след последователни стандартни цикли на промиване, което от своя страна ще даде надеждна пряка и косвена информация относно свързването на микрокапсулите. Фиксираните върху тъканите микрокапсули се анализират с използване на светлинен микроскоп и сканиращ електронен микроскоп. Също така, ще бъдат проведени изследвания за количеството на сърцевинния материал в микрокапсулите след всяка изпиране, което би ни дало информация за задържащия капацитет на капсулираните масла и тяхното контролирано освобождаване. Посредством операции на последователно и щателно измиване на тъканта и последваща проверка за наличието на миризма от съответното ароматно вещество се изследва способността за задържане на микрокапсулирания активен компонент, играещ ролята на сърцевинен материал. Част от тези изследвания са проведени, а другите предстоят, като всички тези резултати ще бъдат публикувани в друга по-обширна работа.

**Микрокапсулиране чрез проста коацервация, използвайки желатин като обвивен материал:** 7,5 грама желатин се разтварят в 0,5 l дестилирана вода при температура 45°C. Полученият разтвор се разбърква при 650 об./мин. за 45 минути, като през това време се поддържа постоянна температура от 45°C. След това се добавят 60 ml 3%-ен алкохолен разтвор на розово масло, като разбъркването продължава за 1,5 часа при същите условия.. След изтичане на времето разтворът се охлажда до стайна температура и към него, бавно на капки, при постоянно разбъркване на разтвора, се добавя ацетон до утаяване на

микрокапсулите. Разтворът се отдекантира, а микрокапсулите се получават като течна дисперсия (суспензия).

**Микрокапсулиране чрез проста коацервация, използвайки желатин като обвивен материал и натриев сулфат като изсолващ агент:** 5 грама желатин се накисват в гореща дестилирана вода за 45 минути. След това накиснатият желатин се нагрява при температура 50°C и се разбърква при скорост на разбъркване 400 об./мин за 30 минути (поддържайки температура 50°C). След изтичане на времето към разтвора се добавят 10 ml 3%-ен алкохолен разтвор на розово масло. Сместа продължава да се разбърква при 400 об./мин за 35 минути при температура 50°C, след което се добавят бавно на капки 10 ml 20%-ен разтвор на Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до фазовото разделяне на желатина и розовото масло. Натриевият сулфат играе ролята на фазов индуктор, предизвикващ образуването на полимерната обвивка около сърцевинния материал (розовото масло). Разбъркването продължава още 35 минути, след което температурата се понижава до 4 °C. По този начин постепенно се образува гел още по времето на разбъркването. След това при постоянно разбъркване се добавят 2 ml 30%-ен алкохолен разтвор на формалин, като разбъркването продължава още 15 минути. Образованите микрокапсули се отделят и се съхраняват в хладилник при 4 °C.

**Микрокапсулиране чрез комплексна коацервация, използвайки желатин и натриев алгинат като обвивен материал:** 5 ml 3%-ен алкохолен разтвор на розово масло се добавят към 150 ml 7%-ни разтвор на желатин и натриев алгинат. Долива се дестилирана вода до обем 200 ml, като сместа се разбърква при 45°C. След това към сместа се добавя СН<sub>3</sub>COOH до рН 4,0-4,5 и разтворът се охлажда до 4°C с цел - коацервация на системата желатин и натриев алгинат. Добавят се 25-30 ml 45 %-ен разтвор на формалин, след което сместа престоива за 12 часа. След престояване на съдържанието, към него се добавят 25 ml 5%-ен СМС, след което рН на сместа се покачва до рН 9 чрез добавяне на разтвор на NaOH. След алкализирание на средата, тя се нагрява до 45-50°C за един час, което позволява разделянето на микрокапсулите, които се промиват и съхраняват на студено.

## ИЗВОДИ

Успешно е осъществено микрокапсулирането на розово масло, използвайки проста и комплексна коацервация като физикохимичен метод. Като материал, изграждащ обвивката на микрокапсулите е използван желатин отделно, при простата коацервация или като комбинация от желатин с натриев алгинат при комплексната коацервация. Този материал, изграждащ стената (обвивката) на микрокапсулата показва висока якост и има значителен ефект върху механичната устойчивост на частиците. Като моделен процес е използвана постановката на микрокапсулиране на слънчогледово масло, позволявайки по този начин да се оптимизират условията на процеса. Получените по този начин микрокапсули с розово масло като сърцевинен материал са имобилизирани върху памучни влакна, като резултатите от проведените анализи ще бъдат публикувани по-нататък. Следователно, авторът се надява да осъществи успешно задържане на частиците върху полимерните тъкани, които да издържат на големия брой изпириания, както и продължително да действат с цел - запазване на ефективността на текстилното влакно.

## REFERENCES

Hitabatuma Aloys, Sameh A. Korma, Tuyishime Marie Alice, Nyinawumuntu Chantal, Abdelmoneim H. Ali, Sherif M. Abed, Habinshuti Idephonse. (2016). Microencapsulation by Complex Coacervation: Methods, Techniques, Benefits, and Applications - A Review. *American Journal of Food Science and Nutrition Research*, 3(6), 188-192.

Srinidhi M., Manju gowda M. R., Jayanthi C. and Srikanth A. Coacervation method for preparation of curcumin micro particles using natural polymer casein. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. Volume 4, Issue 06, 293-304

Luteri, G. F. Sandoz Ltd. Switzerland. Microencapsulated agricultural chemicals. US Patent 5,883,046. 16 March 1999. 6pp.

Jing, H. U., Zuobing, X., Rujun, Z., Shuangshuang, M. A., Mingxi, W. and Zhen, L. (2011). Properties of Aroma Sustained-release Cotton Fabric with Rose Fragrance Nanocapsule. Product engineering and chemical technology. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(3), 523-528.

Rossi, W., Bonet-Aracil, M., Bou-Belda, E., Gisbert-Payá, J., Wilson, K. and Roldo, L. (2017). Characterization of orange oil microcapsules for application in textiles 17th World Textile Conference AUTEX 2017- Textiles - Shaping the Future IOP Conf. Series: *Materials Science and Engineering*, 254, 022007.

Whitaker, Sr. Stabilized Perfume-containing microcapsules and method of preparing the same. US Pat. No 5,051,305

Norbury et al. Encapsulated cosmetic materials and process of making. US Pat. No 4,976,961.