

SAT-LB-P-2-CT(R)-07

MICROENCAPSULATION OF NATURAL COMPOUNDS. A LITERATURE REVIEW

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: *Microencapsulation of natural compounds plays an important role in the contemporary cosmetic, pharmaceutical and textile industry. The process increases the compound resistance towards the unfavorable conditions and consists in coating of a core material with a shell material to produce microcapsules. This paper reviews existing methods of microencapsulation of natural compounds, classified into three general groups: chemical, physic and physico-chemical. On the basis of the literature review the author chose a strategy of physico-chemical microencapsulation, based particularly on a coacervation (and eventually sol-gel) method, due to its easy performance, unexpensive equipment and environmental cleanliness. The prepared microcapsules with natural substances and in particular the microencapsulated perfumes increase the stability of components, impregnated on a fibrillar biopolimer applied in textile industry.*

Keywords: *Microencapsulation, Immobilization, Biopolymers, Natural Compounds, Fragrances, Oils, Textiles.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Микрокапсулирането на природни продукти играе важна роля в съвременната козметична, фармацевтична и текстилна промишленост. Процесът увеличава устойчивостта на капсулираното съединение към неблагоприятните условия и се състои в покриване на сърцевинна материя с обвивен материал за получаване на микрокапсули. Тази статия разглежда съществуващите методи за микрокапсулиране, класифицирани в три основни групи: химични, физични и физикохимични. Въз основа на литературния преглед авторът избира стратегия за физикохимично микрокапсулиране, основаващо се по-специално на метода на коацервация (и евентуално на сол-гел процес, т.е. преминаване на веществото от състояние “сол” в състояние “гел”), благодарение на лесната му работа, евтиното оборудване и екологичната чистота. Приготвените микрокапсули с естествени вещества и по-специално микрокапсулираните парфюми повишават стабилността на компонентите, импрегнирани върху нишковидните биополимери, които се използват в текстилната промишленост.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Микрокапсулирането представлява техника за получаване на малки частици, наречени микрокапсули, които имат много интересни характеристики. При този процес веществото, намиращо се в твърдо, течно или газообразно агрегатно състояние, което се нарича сърцевинен материал се опакова, обвивайки се с друг материал, изграждащ обвивката на микрокапсулата (коров или обвивен материал) и предпазващ активния компонент, т.е. сърцевинния материал от неблагоприятните условия на околната среда. Благодарение на малкия размер и спецификата на обвивния материал, микрокапсулите притежават уникални свойства, позволяващи от една страна здраво да се адсорбират на повърхността, а от друга самите те да образуват огромна повърхностна площ. Например, общата повърхност от 1 μm кухи микрокапсули с диаметър 0.1 μm е около 60 m^2 . Тази голяма повърхност, която се осигурява от тях е достъпна за обекти на адсорбция и десорбция, химични реакции, разсейване на светлина и др.

Получаването на микрокапсули с различни продукти се прилага в разнообразни области от химическата, фармацевтичката и козметичната индустрия. Тази нова технология позволява получаването на микрокапсули с желани характеристики. На практика

този процес позволява обвиването на изключително малки количества от различни продукти, носещи общото наименование сърцевинен материал, заобиколени от черупка с ограничена пропускливост, изградена от коров (черупков) материал. Това се прави от една страна с цел - активният сърцевинен материал трябва да бъде защитен от външната среда, а от друга - за да се позволи по-продължително действие на самия материал, увеличавайки времето на неговото действие чрез постепенното му пропускане през полупропускливата преграда. Цялата процедура на микрокапсулирането се осъществява чрез използването на ефективни технологии, осигуряващи контрол на специфичните условия по отношение на скоростта, температурата и налягането, на прекъснатото или непрекъснатото разбъркване.

Концепцията по отношение на технологията за капсулиране има дълга история, започваща от производството на микрокапсулирани багрила през 50-те години на XX век. Първите микрокапсули са били получени през средата на миналия век от Green and Schleicher, които са капсулирали багрила (сърцевинен материал) с желатин и гума арабика като коров (обвивен) материал, използвайки метода на комплексната коацервация, за производството на химизирана копирна хартия с ниско съдържание на въглерод (Green, В. К., 1957; Green Green, В. К. & Schleicher, L., 1957). След това, през 60-те години технологията за микрокапсулирането е започнала да набира все по-голяма популярност, особено в космическата и военната индустрии, като тя е намирала приложение напр. за получаване на самолечебни композити, които са неразделна част от космическата екипировка (Kessler, M. R., White, S. R. & Sottos, N. R. 2003; Rule, J. D., Sottos, N. R. & White, S. R. 2007; Sanada, K., Yasuda, I. & Shindo, Y. 2007), както и за проектиране на специални платове за военния персонал, използвани за защита от химически оръжия (Cowsar, D. R., 1980) и др. От началото на 70-те години на XX век микрокапсулирането намира приложение и във фармацевтичната индустрия, а от 80-те години и в козметиката. Поради тази причина оттогава интересът към технологията за микрокапсулиране е нараснал неимоверно, като в наши дни този интерес е огромен.

Класификация на микрокапсулите

А. В зависимост от техните размери

Когато размерът на капсулата е в диапазона от един микрон (1 μm) до няколко милиметра, частицата се нарича микрокапсула. Капсули с диаметър от порядъка на нанометри (<1 μm) се класифицират като нанокапсули.

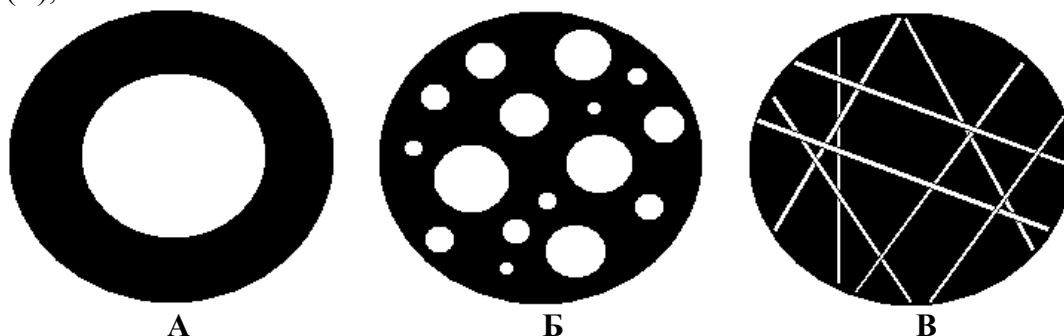
Б. Въз основа на тяхната морфология

По този показател микрокапсулите могат да бъдат разделени на 3 вида:

Моносърцевинни (едноядрени) микрокапсули - имащи една куха камера в капсулата (А);

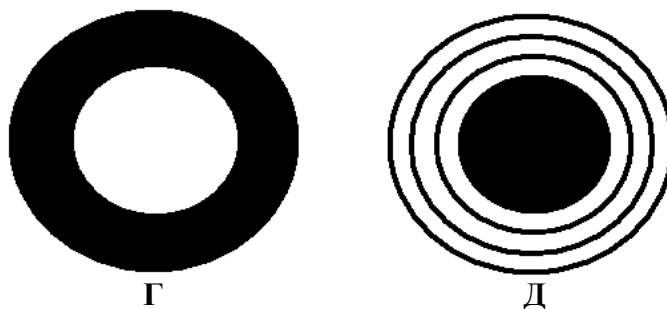
Полисърцевинни (многоядрени) микрокапсули - имат множество камери в капсулата, с различна големина (Б);

Матрични микрокапсули - имат активни съставки, интегрирани в матрицата на черупката (В);



Фиг. 1. Морфология на микрокапсулите: моносърцевинни (едноядрени) (А), полисърцевинни (многоядрени) (Б), матрични (В).

От своя страна в зависимост от броя на пластове, изграждащи обвивката на микрокапсулата тя може да бъде еднопластова (едностенна) (Г) или многопластова (многостенна) (Д).



Фиг. 2. Видове микрокапсули в зависимост от броя на пластове, изграждащи обвивката: еднопластова (едностенна) (Г) или многопластова (многостенна) (Д).

Методи и техники за микрокапсулиране:

Въз основа на физичните и химичните свойства на капсулираното вещество, както и на веществото, изграждащо самата микрокапсула, съществуват различни техники за микрокапсулиране, обединени в 3 основни групи методи: химични, физични и физикохимични. От своя страна всяка група се състои от отделни видове, разпределени по следния начин:

Химичните методи се разделят на 3 основни вида:

- междуфазова полимеризация,
- суспензионна полимеризация,
- емулсионна полимеризация,

Физичните методи са:

- процес на покриване с типично покритие или „паниране”, „pan coating”,
- въздушно окачване или въздушна суспензия, „air suspension coating”,
- центрофужно пресоване, „centrifugal extrusion”,
- вибрационна дюза, „vibrational nozzle”,
- сушене чрез пулверизиране или т.нар. спрейово изсушаване, „spray drying”,
- посредством изпаряване на разтворителя, „solvent evaporation”.

Физикохимични методи са:

- йонно желиране,
- коацервация: проста и комплексна,
- процес на преминаване от състояние „сол” в състояние „гел” или „сол-гел” процес

Друга класификация за микрокапсулиране разделя методите на две основни категории въз основа на това, дали стартиращите реагенти на процеса са мономери/преполимери или готови полимери. Първата категория включва методи, при които химичните реакции за образуване на капсулата съпровождат процеса на микрокапсулиране на веществото (химични методи). Втората категория изключва химични реакции за образуване на микрокапсулата, като основно място заемат процесите на формиране на самата микрокапсула около капсулираното вещество (физични методи).

Химични методи:

- междуфазова полимеризация,
- суспензионна полимеризация,
- емулсионна полимеризация,
- дисперсия

Физични методи:

- покриване с флуидизиран слой или „fluidized bed coating”,
- суспензионно омрежване, „suspension crosslinking”,
- ко-екструзия или съвместно пресоване, „co-extrusion”,
- сушене чрез пулверизиране или т.нар. спрейово изсушаване, „spray drying”,
- изпаряване на разтворителя/екстракция,
- коацервация/фазово разделяне,
- преципитация (утаяване),
- метод на въртящия се диск “spinning disk”,
- топене и втвърдяване “melt solidification”,
- нанасяне на слой върху слой, “layer by layer deposition”
- нанасяне чрез суперкритично разпростиране на флуиди, “supercritical fluid expansion”.

Както беше споменато по-горе, авторът обръща основно внимание на физикохимичните методи за микрокапсулиране (част от физичните, според втората класификация), поради тяхната простота и кратко време за изпълнение от една страна, на евтините материали от втора, и не на последно място, поради екологично чистата технология, която предлага тази група методи за капсулиране. Като материал за обвивката на капсулата се използват предимно вещества с природен произход, като напр. белтъци (желатин, казеин, дрождеви протеини), различни полизахариди (агар-агар, алгинати, гума акация или гума арабика, модифицирано нишесте, пектин, малтодекстрини), хидрогенирани растителни мазнини, пчелен восък и др.

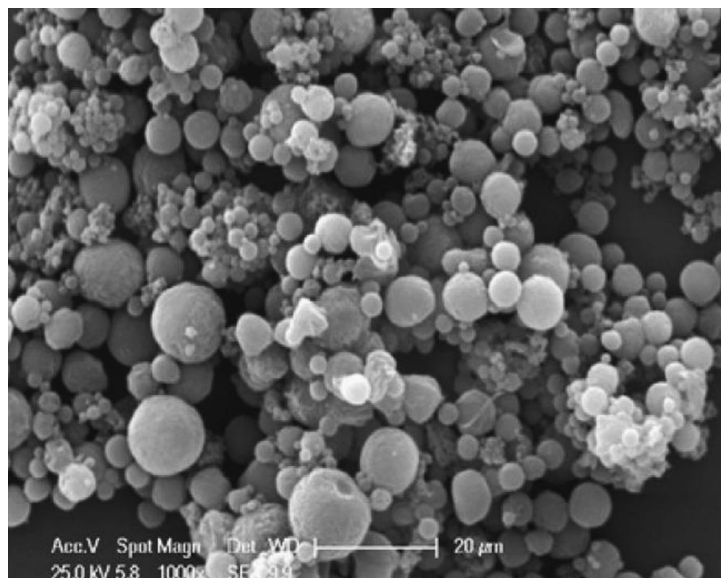
Йонно желиране

При йонното желиране като материал за образуване на капсулата се използват полиелектролити, които в присъствие на поливалентни противойони като Ca^{2+} , Ba^{2+} или Al^{3+} се свързват помежду си, образувайки хидрогел (Yeо, Y., Baek, N., Park, K., 2001). Например йонното желиране на алгинат (Алг.) и калциев катион (Ca^{2+}) води до образуване на микрокапсули от калциев алгинат (CaАлг) (Huang, H. J., Yuan, W. K., Chen, X. D. 2006).

Коацервация

Процесът на коацервация или фазово разделяне се разделя на проста коацервация и комплексна коацервация (Jyothi, N. V. N., Prasanna, P. M., Sakarkar, S. N., Prabha, K. S., Ramaiah, P. S., Srawan, G., 2010). Самият термин произлиза от латинската дума “*acervus*”, означаваща „*купчина*”, като съществително, а като глагол „*трупам*”, „*натрупвам*”. Простата коацервация се наблюдава при взаимодействие на разтворен полимер с нискомолекулно вещество. При комплексната коацервация два полимера с противоположни заряди, изграждащи обвивката на микрокапсулата, взаимодействат помежду си. Това протича на три етапа: 1. получаване на емулсия чрез диспергиране на сърцевинния материал, най-често масло, във водния разтвор на полимера. 2. обгръщане на сърцевинния материал с коров материал (изграждащ обвивката), чрез добавяне на втори воден разтвор на полимер, последван с добавяне на сол или промяна в рН, температурата или разреждане на средата. 3. стабилизиране на микрокапсулите чрез омрежване, изсолване или третиране чрез температурна промяна (Ghosh, S. K. 2006).

„Сол-гел” процесът може да бъде описан като реакции на поликондензация на молекулярен прекурсор в течна фаза, за да се образува колоиден разтвор (**сол**), който впоследствие се превръща в оксидна мрежа (**гел**). По този начин различни автори представят микрокапсулиране на парафин (Zhang H., Wang, X., Wu, D. 2010; Fang, G., Chen, Z., Li, H. 2010; Chen, Z., Cao, L., Fang, G., Shan, F. 2013), пентадекан (Wang, L. Y., Tsai, P. S., Yang, Y. M. 2006) и стеаринова киселина с обвивка от SiO_2 (Chen, Z., Cao, L., Shan, F., Fang, G. 2013), използвайки този метод.



Фиг. 4. Сканираща електронномикроскопска снимка на микрокапсули (Borreguero, A. M., Valverde, J. L., Rodríguez, J. F., Barber, A. H., Cubillo, J. J., Carmona, M. 2011).

ИЗВОДИ

Съществуването на разнообразни методи за микрокапсулиране, зависещи от капсулирания материал (сърцевинен материал), използвания коров материал (изграждащ обвивката), както и условията за протичане на процеса, създава възможност за скрининг на необходимия метод или група от методи, позволяващ избирането на най-подходящия от всички за конкретната цел. На базата на направения кратък обзор на методите за капсулиране, авторът избира като най-подходящи от тях физикохимичните методи и особено простата и комплексната коацервация, йоннотожелиране, както и „сол-гел” процес, благодарение на лесната им изпълнимост, евтината апаратура, необходима за осъществяване на процеса, както и екологично приемливите материали, използвани при тази група методи, позволяващи спазването на основните принципи на „зелената химия”.

REFERENCES

- Green, B. K. (1957). The National Cash Register Company, Dayton, Ohio. Oil containing microscopic capsules and method of making them. US Patent 2,800,458,7.
- Green, B. K. & Schleicher, L. (1957). The National Cash Register Company, Dayton, Ohio. Oil containing microscopic capsules and method of making them. US Patent 2,800,457; 11.
- Kessler, M. R., White, S. R. & Sottos, N. R. (2003). Self-healing structural composite materials. *Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.*, 34(8), 743-53.
- Rule, J. D., Sottos, N. R. & White, S. R. (2007). Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers. *Polymer*, 48(12), 3520-29.
- Sanada, K., Yasuda, I. & Shindo, Y. (2007). Transverse tensile strength of unidirectional fibre-reinforced polymers and self-healing of interfacial debonding. *Plastics, Rubber Composites*, 35(2), 67-72.
- Cowsar, D. R. (1980). The United States of America as represented by the Secretary of the Army, Washington, D. C. Novel Fabric containing microcapsules of chemical decontaminants encapsulated within semipermeable polymers. US Patent 4,201,822; 6.
- Tyagi, V. V., Kaushik, S. C., Tyagi, S. K., Akiyama, T. (2011). Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: a review. *Renew Sustain Energy Rev.* 15, 1373-91.
- Rodrigues, S. N., Martins, I. M., Fernandes, I. P., Gomes, P. B., Mata, V. G., Barreiro, M. F., Rodrigues, A. E. (2009). Scentfashion®: Microencapsulated perfumes for textile application *Chemical Engineering Journal*, 149, 463-472

- Soper, J. C., Kim, Y. K., Thomas, M. T. (2000). Method of encapsulation flavours and fragrances by controlled water transport into microcapsules, U.S. Patent 6,045,835.
- Jyothi, N. V. N., Prasanna, P. M., Sakarkar, S. N., Prabha, K. S., Ramaiah, P. S., Srawan, G. (2010). Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *J Microencapsul.* 27, 187-97.
- Ghosh, S. K. (2006). Functional Coatings and microencapsulation: a general perspective. *Functional coatings*. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 1-28.
- Poncelet, D. (2006). Microencapsulation: fundamentals, methods and applications. In: Blitz J, Gun'ko V, editors. *Surface chemistry in biomedical and environmental science*. Netherlands: Springer, 23-34.
- Salaün, F. (2011). The manufacture of microencapsulated thermal energy storage compounds suitable for smart textile. In: Marco Aurelio Dos Santos B, editor. *Developments in heat transfer*.
- Huang, H-J., Yuan, W-K., Chen, X. D. (2006). Microencapsulation based on emulsification for producing pharmaceutical products: a literature review. *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.* 14, 515-44.
- Cheng, S. Y., Yuen, C. W. M., Kan, C. W., Cheuk, K. K. L. (2008). Development of cosmetic textiles using microencapsulation technology. *Res. J. Text. Appar.* 12, 41-51.
- Thies, C. (2000). Microencapsulation. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. John Wiley & Sons, Inc.
- Yeo, Y., Baek, N., Park, K. (2001). Microencapsulation methods for delivery of protein drugs. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 6, 213-30.
- Zhang, H., Wang, X., Wu, D. (2010). Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: a novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance. *J. Colloid. Interf. Sci.* 343, 246-55.
- Fang, G., Chen, Z., Li, H. (2010). Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO₂ shell as thermal energy storage materials. *Chem. Eng. J.* 163, 154-9.
- Wang, L. Y., Tsai, P. S., Yang, Y. M. (2006). Preparation of silica microspheres encapsulating phase-change material by sol-gel method in O/W emulsion. *J. Microencapsul.* 23, 3-14.
- Chen, Z., Cao, L., Fang, G., Shan, F. (2013). Synthesis and characterization of microencapsulated paraffin microcapsules as shape-stabilized thermal energy storage materials. *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* 17, 112-23.
- Chen, Z., Cao, L., Shan, F., Fang, G. (2013). Preparation and characteristics of microencapsulated stearic acid as composite thermal energy storage material in buildings. *EnergyBuild.* 62, 469-74.
- Borreguero, A. M., Valverde, J. L., Rodríguez, J. F., Barber, A. H., Cubillo, J. J., Carmona, M. (2011). Synthesis and characterization of microcapsules containing Rubitherm[®]RT27 obtained by spray drying. *Chem. Eng. J.* 166, 384-90.