



Studio del comportamento meccanico di idrogel di agarosio

Vincenzo Senatore



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

Studio del comportamento meccanico di idrogel di agarosio

Tesi in
Principi di Ingegneria Chimica

Relatori:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Ing. Sara Cascone

Ing. Diego Caccavo

Candidato:

Vincenzo Senatore

matricola 0612201480

Anno Accademico 2017/2018

Ai miei genitori.

Questo testo è stato stampato in proprio, in Times New Roman

La data prevista per la discussione della tesi è il 29/03/2019

Fisciano, (18/03/2019)

Sommario

Sommario	I
Indice delle figure	III
Indice delle tabelle	V
Abstract	VII
Introduzione.....	1
1.1 Il Gel	2
1.1.1 Struttura	2
1.1.2 Classificazione	3
1.2 Gli Idrogel	6
1.2.1 Tecniche di produzione	6
1.2.2 Campi di applicazione	7
1.3 Caratterizzazione degli idrogel	10
1.4 Stato dell'arte	12
1.5 Obiettivi	15
Materiali, apparecchiature e metodi	17
2.1 Materiali	18
2.1.1 Agarosio	18
2.2 Apparecchiature	20

2.2.1 Texture Analyzer	20
2.3 Metodi	20
2.3.1 Preparazione della soluzione di agarosio 2% w/v	20
2.3.3 Preparazione degli idrogel	21
2.3.4 Valutazione del grado di swelling con analisi gravimetriche	21
2.3.7 Prova di compressione	22
Risultati e discussione	27
3.1 Prove gravimetriche	28
3.2 Caratterizzazione della risposta meccanica	30
3.2.1 Stress-Rilassamento	30
3.2.2 Modulo Elastico	38
Conclusioni	41
4.1 Conclusioni	42
Bibliografia	45

Indice delle figure

Figura 1. Struttura di un idrogel [2].....	2
Figura 2. Classificazione dei gel in base alla carica ionica [5].	5
Figura 3. Processo di gelificazione per riscaldamento/raffreddamento [7].	6
Figura 4. Gelificazione chimica con agenti reticolanti [7].	7
Figura 5. Schema del processo di grafting [7].	7
Figura 6. Modalità di inserimento dell'idrogel [8].	9
Figura 7. Compressione ad espansione laterale libera (ELL) [10].	11
Figura 8. Grafico sforzo-deformazione di un campione sottoposto a rottura.	12
Figura 9. Schema dell'apparecchiatura utilizzata per l'indentazione [11]	13
Figura 10. Schema del modello Zener a tre parametri [11]	14
Figura 11. Modulo di Young per alginato ed agarosio a differenti concentrazioni [11]	15
Figura 12. Struttura chimica dell'agarosio.	18
Figura 13. Meccanismo di gelificazione dell'agarosio [12].	19
Figura 14. Effetto della concentrazione di agarosio in soluzione sulle temperature di dissoluzione (punti neri) e gelificazione (punti bianchi) [12].	19
Figura 15. Texture analyzer TA.XT Plus, Stable Micro Systems Ltd	20
Figura 16. Idrogel preparato in laboratorio.....	21
Figura 17. Esempio di grafico sforzo/tempo al 15% di deformazione con velocità di deformazione pari a 0.5 mm/s.....	23
Figura 18. Esempio di grafico sforzo/deformazione al 15% di deformazione con velocità di deformazione pari a 0.5 mm/s.....	24
Figura 19. Esempio di grafico sforzo/deformazione al 15% di deformazione con velocità di deformazione pari a 0.5 mm/s (Fitting puntuale).....	25
Figura 20. Esempio di grafico modulo/deformazione con velocità di deformazione pari a 0.5 mm/s	25
Figura 21. Grado di Swelling.	28

Figura 22. Acqua assorbita	29
Figura 23. Grafico sforzo/tempo per $v=0.3$ mm/s.....	30
Figura 24. Grafico sforzo/tempo per $v=0.5$ mm/s.....	32
Figura 25. Grafico sforzo/tempo per $v=1$ mm/s.....	34
Figura 26. Grafico Acqua assorbita/Deformazione	36
Figura 27. Grafico Modulo Elastico/deformazione	37
Figura 28. Grafico Modulo Elastico/deformazione al variare della velocità di deformazione.	38

Indice delle tabelle

Tabella 1. Grado di swelling e Acqua assorbita	29
Tabella 2. Dati per velocità di deformazione 0.3 mm/s.....	31
Tabella 3. Dati per velocità di deformazione 0.5 mm/s.....	33
Tabella 4. Dati per velocità di deformazione 1 mm/s.....	35
Tabella 5. Media modulo elastico rispetto alla deformazione	39

Abstract

Hydrogels are macromolecules capable of absorbing a large amount of water and having mechanical properties that allow them to be used in different fields. In this thesis a characterization of the mechanical properties of agarose-based hydrogels was performed. Specifically, for a 2% w/w hydrogel, the degree of swelling and mechanical properties were evaluated changing the deformation and deformation rate parameters between 5/10/15% and 0.3/0.5/1 *mm/s* respectively.

Once the sample was produced through a gelation process obtained by heating/cooling the solution containing the polymer (method from which microporous structures are obtained), the gravimetric tests were performed, from which was measured the degree of swelling and the quantity of absorbed water. The gels had a low degree of swelling (less than 1%), absorbed water equal to 10 mg and the equilibrium was reached in 15 minutes, moreover no appreciable increase in volume was observed. It can be concluded that they are at equilibrium as soon as they are extracted from the molds. . Once the equilibrium was reached, the sample was subjected to stress/relaxation tests carried out by the texture analyzer. This test consists of a non-confined compression test carried out in water and involves two phases, a first compression phase in which the fixed deformation is reached and a second relaxation phase in which the deformation is maintained constant for the time necessary for the stress to asymptotize at a constant stress value. Through the data obtained it was possible to verify an increase in terms of stress and water lost as the deformation increase, whereas, as the deformation rate changed, no relevant effect occurred.

Furthermore, two methods for calculating the elastic modulus were used, both evaluating the slope in the stress-strain diagram, the first

method is applied over the entire deformation range, while in the second method the deformation interval is divided into unit sections, from the latter is possible to obtain the values of the module for each deformation section.

From the analyses the young modulus was found to increase linearly with the deformation, due to the dependence on the deformation and for the loss of water and therefore of the stiffening of the structure. The elastic modulus was found independent on the deformation rate. In conclusion, in this thesis it was possible to characterize the mechanical properties of agarose hydrogels, comparing the results obtained at various deformation rates. It was possible to state that the loss of water as well as the stress and the elastic modulus are function of deformation only.

Bibliografia

1. Ahmed EM, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications, *Journal of Advanced Research* **6** 105-121 (2015).
2. Csaba Kotsmar, Correlation between solute diffusion and mesh size in soft-contact-lens hydrogels,
3. Tiziana Canal, Nikolaos A. Peppas, Correlation between mesh size and equilibrium degree of swelling of polymeric networks, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 23, 1183-1193 (1989).
4. Diego Caccavo, Sara Cascone, Gaetano Lamberti, Anna Angela Barba and Anette Larsson, Swellable hydrogel-based systems for controlled drug delivery, Smart drug delivery system, PhD. Ali Demir Sezer (Ed.), *InTech* (2016).
5. Hossein Omidian, Kinam Park, Introduction to hydrogels, *Biomedical applications of hydrogels handbook*, pag. 1-16, (2010).
6. Hoffman Allan S., Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Review* 64:18-23 (2012).
7. R. Cavallo, Analisi del comportamento meccanico e diffusivo di idrogel di alginato caricati con farmaci, Tesi di laurea in Ingegneria chimica (2017).
8. Rong Jin, Pieter J. Dijkstra, Hydrogels for tissue engineering applications, *Biomedical Applications of Hydrogels Handbook*, pag. 203-225, (2010).
9. F. Girardi, Analisi di idrogeli di peptidi auto-assemblanti Tesi di laurea in Ingegneria biomedica (2013).
10. A. Guardiani, Messa a punto di un protocollo sperimentale per lo studio dell'effetto della rigidità della matrice sulla differenziazione cellulare nell'ingegneria del tessuto cardiaco, Tesi di laurea in Ingegneria biomedica (2010).
11. Mark Ahearne, Ying Yang, Alicia J El Haj, Kong Y Then, Kuo-Kang Liu, Characterizing the viscoelastic properties of thin hydrogel-based constructs for tissue engineering applications, *Journal of the royal society interface* (2005)

12. Appendix B: Agarose Physical Chemistry/Lonza bench guides