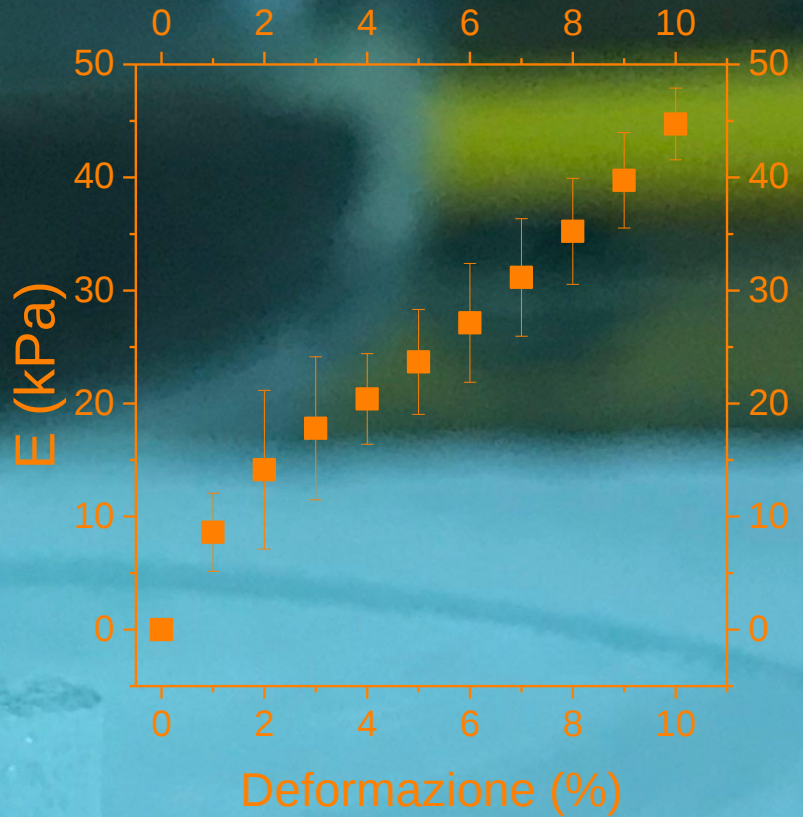


Produzione e caratterizzazione di diverse strutture porose a base di alginato



Mauro Clemente
Villani



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

Produzione e caratterizzazione di diverse strutture porose a base di alginato

Tesi in

Principi di Ingegneria Chimica

Relatori:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Ing. Sara Cascone

Ing. Diego Caccavo

Candidato:

Mauro Clemente Villani

matricola: 0622200462

Anno Accademico 2017/2018

Alla mia famiglia

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

La data prevista per la discussione della tesi è il 20/02/2019

Fisciano

Sommario

Sommario	I
Indice delle figure	V
Indice delle tabelle	IX
Abstract	XI
Introduzione.....	1
1.1 Generalità sui gel polimerici	2
1.1.1 Definizione di gel	2
1.1.2 Caratteristiche fisiche	3
1.1.3 Struttura chimica e cross-linking	4
1.1.4 Caratteristiche meccaniche	12
1.2 Caratterizzazione	15
1.2.1 Test gravimetrici	15
1.2.2 Test meccanici	16
1.2.3 Tecniche porosimetriche	19
1.3 Stato dell'arte	21
1.4 Obiettivi	26
Materiali e metodi	27
2.1 Materiali	28
2.1.1 Alginato	28
2.1.2 Carbonato di calcio (CaCO ₃)	32

2.1.3 Glucono- δ -lattone (<i>GDL</i>)	34
2.2 Apparecchiature	35
2.2.1 Texture Analyzer	35
2.2.2 DSC (Differential Scanning Calorimeter)	36
2.3 Metodi	38
2.3.1 Preparazione soluzioni	38
2.3.2 Preparazione dei gel	40
2.3.2 Valutazione del grado di swelling	43
2.3.3 Prova di compressione non confinata	44
2.3.4 Prova termoporosimetrica	46
Risultati e discussione	48
3.1 Caratterizzazione di idrogel	49
3.1.1 Analisi gravimetriche idrogel	49
3.1.2 Prove stress-rilassamento idrogel	50
3.1.3 Analisi termoporosimetrica idrogel	53
3.2 Caratterizzazione di Quasicriogel	54
3.2.1 Analisi gravimetriche quasicriogel	54
3.2.2 Prove stress rilassamento quasicriogel	56
3.2.3 Analisi termoporosimetrica quasicriogel	58
3.2 Caratterizzazione di criogel	59
3.3.1 Analisi gravimetrica criogel	59
3.3.2 Prove di sforzo-rilassamento criogel	61
3.3.3 Analisi termoporosimetrica criogel	63
3.4 Confronti	64
3.4.1 Grado di swelling	64
3.4.2 Perdita di peso post-compressione	65
3.4.3 Modulo Elastico	67
3.4.4 Struttura nanoporosa	69
Conclusioni	70
4.1 Conclusioni	71

Bibliografia.....	74
--------------------------	-----------

Indice delle figure

Figura 1. Rappresentazione tridimensionale della formazione di un gel a partire dai propri precursori [1].....	2
Figura 2. Rappresentazione della struttura di un gel, con distinzione della fase continua e discontinua (colloidale) [3].	3
Figura 3. Illustrazione della penetrazione del solvente all'interno del network polimerico [5].	4
Figura 4. Rappresentazione del fenomeno di rigonfiamento (swelling) [6].	4
Figura 5. Differenze tra reticolazioni e ramificazioni [7].	5
Figura 6. Classificazione di gel in base al tipo di reticolazione e relativi esempi [8]	6
Figura 7. Esempio di idrogel.....	9
Figura 8. Esempio di criogel.	10
Figura 9. Esempio di quasicriogel.	11
Figura 10. Confronto della risposta allo stesso carico applicato tra un materiale puramente elastico (a) e uno viscoelastico (b) riportato su un grafico sforzo vs deformazione [12].	12
Figura 11. Esempio di comportamento poroelastico di un gel di cellulosa [11].	13
Figura 12. Esempio di comportamento poroviscoelastico come combinazione di comportamento viscoelastico (short-range motion) e poroelastico (long-range motion) [4].....	14
Figura 13. Esempio di correlazione tra grado di swelling e tempo di contatto [18]	15
Figura 14. Schema di una prova di compressione non confinata [21].	16
Figura 15. Diagramma sforzo-deformazione generale mirato ad individuare le zone critiche durante la prova di compressione [21]	17
Figura 16. Grafici tipici risultanti da una prova di compressione-rilassamento a) deformazione vs tempo; b) sforzo vs tempo [23]	18
Figura 17. Rappresentazione di un risultato di una prova porosimetrica ad intrusione di mercurio al variare della pressione di esercizio [22].	20
Figura 18. Confronto tra PSD ottenute da diversi metodi di analisi porosimetriche per un campione di SiO ₂ [26].	21

Figura 19. A) Macroporosità del criogel; B) Nano e microporosità dell'idrogel; C) struttura altamente interconnessa del criogel; D) struttura dell'idrogel; E) ricostruzione tridimensionale della struttura criogel; F) confronto tra idrogel e criogel in seguito al contatto con ioni calcio dopo la reticolazione	23
Figura 20. A) confronto del modulo elastico di idrogel (conventional) e criogel; B) Confronto del comportamento meccanico sottoforma di grafico sforzo vs deformazione; C) Confronto dell'interconnessione della struttura porosa; D) Confronto del grado di swelling.	24
Figura 21. Percentuale di rimozione di inquinante vs tempo per A (idrogel semplice), AC (Idrogel Alginato+Argilla), FAC(Quasicriogel di Alginato + Argilla).	25
Figura 22. Analisi al SEM su diverse scale nanometriche per Idrogel AC (A,B) e QuasiCriogel FAC (C,D).	26
Figura 23. Esempio di alginato sotto forma di acido alginico	28
Figura 24. Schematizzazione delle differenti disposizioni spaziali che possono assumere le unità fondamentali dell'alginato. [9]	29
Figura 25. Rappresentazione del meccanismo di reticolazione ionotropica dell'Alginato [10].....	30
Figura 26. Esempio di carbonato di calcio.....	32
Figura 27. Variazione della viscosità di diversi gel al variare della concentrazione di carbonato [33].....	33
Figura 28. Esempio di GDL.....	34
Figura 29. Texture analyzer TA.XT Plus, Stable Micro Systems Ltd	36
Figura 30. Mettler Toledo utilizzato per le prove termoporosimetriche	37
Figura 31. Profilo di temperatura per i due differenti sistemi di raffreddamento.....	42
Figura 32. Profilo di velocità di raffreddamento per i due differenti sistemi.....	42
Figura 33. Esempio grafico prova sforzo-rilassamento	45
Figura 34. Storia termica impostata per l'analisi al DSC	46
Figura 35. Esempio di analisi al DSC in presenza di nanoporosità [34].....	47
Figura 36. Grado di swelling di idrogel di alginato	49
Figura 37. Test di compressione per idrogel.....	51
Figura 38. Diagramma sforzo vs deformazione relativo a idrogel.....	52
Figura 39. Analisi al DSC relativo a idrogel.....	53
Figura 40. Grado di swelling di quasicriogel F e L di alginato.....	54
Figura 41. Test di compressione per quasicriogel di tipo F	56
Figura 42. Test di compressione per quasicriogel di tipo L	56

Figura 43. Diagramma sforzo vs deformazione relativo a quasicriogel	57
Figura 44. Analisi al DSC relativo a quasicriogel	58
Figura 45. Grado di swelling di criogel F e L di alginato	59
Figura 46. Test di compressione per criogel di tipo F	61
Figura 47. Test di compressione per criogel di tipo L	61
Figura 48. Diagramma sforzo vs deformazione relativo a criogel	62
Figura 49. Analisi al DSC relativo a criogel	63
Figura 50. Confronto grado di swelling tra le tre diverse strutture	64
Figura 51. Confronto dell'acqua rilasciata dopo la compressione	66
Figura 52. Confronto del modulo elastico ricavato per le tre strutture	67
Figura 53. Confronto dei metodi di calcolo utilizzati per il calcolo di E	68

Indice delle tabelle

Tabella 1. Condizioni di reticolazione utilizzate per ottenere le differenti strutture.....	40
Tabella 2. Grado di swelling e acqua assorbita relativi a idrogel	50
Tabella 3. Modulo elastico per idrogel	52
Tabella 4. Grado di swelling e acqua assorbita relativi a quasicriogel	55
Tabella 5. Modulo elastico per quasicriogel.....	58
Tabella 6. Grado di swelling e acqua assorbita relativi a criogel	60
Tabella 7. Modulo elastico per criogel	63

Abstract

A gel is defined as a dispersion of a liquid particles in a solid medium; it is possible for both (liquid or solid) to act as continuous or discontinuous phase within gel matrix. The main applications of these types of structures depend on a lot of parameters; among them, swelling ratio, elastic modulus or porosity are those studied in this experimental campaign.

The first part of this work is based on the production and mechanical characterization of three different types of alginate gel (2% wt). The first objective achieved is the actual of the three different porous-structures (named as idrogel, quasicryogel, cryogel) modifying the production method. This result was obtained through a careful analysis on the change of the crosslinking conditions in order to obtain the desired result. The difference between the three structures was immediately shown by the analysis of the gravimetric tests, which highlighted the presence of a structure characterized by a greater degree of swelling, the hydrogel. By studying this parameter, it was possible to find a relationship between porosity and water absorbed by the gel. The elasticity of the structures, instead, is the result obtained from the stress-relaxation tests; also in this case there is a strong difference between the different gels, with the cryogels that have emerged as the softest ones. The last parameter analyzed in this part of the work is the elastic modulus; the study focused on identifying a trend of the elastic modulus versus the porosity of the structure. Therefore, it was evaluated using different calculation methods in order to assure the hypothesis of linearity of the compression stretch related to the stress-relaxation diagram. This hypothesis is not valid for cryogels because these structures showed a relaxation behavior during the compression phase.

The second phase of the experimental work is focused on the change of cooling parameters, such as temperature and cooling rate, in order to

obtain different quasicryogels and cryogels. The result of this analysis was that these parameters affected cryogels in a relevant way; by decreasing the temperature and increasing the cooling rate, a more tough gel was obtained, as shown by the evaluation of the elastic modulus. This aspect is not related to a change of porosity of the structure, as shown by the amount of water lost after the compression test.

The final part of this work is based on the study of the porosity using thermoporometry techniques. The result of this analysis was that no one of these structures showed presence of nanoporosity. This aspect can be related to the macroporosity of quasicryogels and cryogels, but it was reasonable to expect signs of nanoporosity in hydrogel, that is a microporous structure.

In conclusion the main result of this work has been to characterize and compare different types of gels obtained by the same recipe and as a basis to develop controlled porosity alginate gels tailormade depending on the final application.

Bibliografia

1. Guocan Yu et al; Characterization of supramolecular gels, *Chemical society review* (2013)
2. <http://www.treccani.it/enciclopedia/gel/>.
3. Gözde Alkan, Bengi Yagmurlu, Seckin Cakmakoglu, Tobias Hertel, Şerif Kaya, Lars Gronen, Srecko Stopic & Bernd Friedrich , Novel Approach for Enhanced Scandium and Titanium Leaching Efficiency from Bauxite Residue with Suppressed Silica Gel Formation, *Scientific Reports volume 8*, Article number: 5676 (2018)
4. R. Mancino, Analisi del comportamento meccanico di idrogel e criogel di agarosio, Tesi di laurea in Ingegneria chimica (2018).
5. <https://mmbioeng2016.jimdo.com/program-1/lectures/gel-dynamics-a-continuum-mechanics-perspective/>
6. Thibault Bertrand, Jorge Peixinho, Shomeek Mukhopadhyay, Christopher William MacMinn, Dynamics of Swelling and Drying in a Spherical Gel , *Physical Review Applied* (2016)
7. Marco Scoponi, Dispense del corso: “Chimica dei materiali polimerici” , Università degli studi di Ferrara, (aa 2010/2011)
8. Redaelli et al; Synthesis and processing of hydrogels for medical applications; *Fundamentals to Translational Medicine 2017*, Pages 205-228
9. Paolo Mannina, SISTEMI BIOPOLIMERICI MULTIUNITA' PREPARATI PER GELAZIONE IONOTROPICA, Tesi di DOTTORATO DI RICERCA IN “SCIENZA DELLE SOSTANZE BIOATTIVE” (aa 2011/2014)
10. Ciro Siviello, STUDIO DELLE DINAMICHE DEI GEL FISICI: GEL IONICI A BASE DI ALGINATO, Tesi di DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE STRUTTURE
11. Noriyuki Isobe et al.; Poroelasticity of cellulose hydrogel; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Volume 92, November 2018, Pages 118-122*
12. <https://en.wikipedia.org/wiki/Viscoelasticity>

13. D. Caccavo, a S. Cascone, a G. Lamberti and A. A. Barba, Hydrogels: experimental characterization and mathematical modelling of their mechanical and diffusive behavior, *Chemical society reviews* (2018)
 14. Vladimir I. Lozinsky and Oguz Okay, Basic Principles of Cryotropic Gelation
 15. R. Cavallo, Analisi del comportamento meccanico e diffusivo di idrogel di alginato caricati con farmaci, Tesi di laurea in Ingegneria chimica (2017).
 16. Bencherif et al., Injectable preformed scaffolds with shape-memory properties, *PNAS* (2012)
 17. Uyar et al., Methylene blue removal by alginate–clay quasi-cryogel beads, *Elsevier* (2016)
 18. Jia Yang et al; Hybrid nanocomposite hydrogels with high strength and excellent self-recovery performance; *Royal society of chemistry* (2016)
 19. Cosimo Anichini, Preparazione e caratterizzazione di gel magnetici macroporosi con pori di forma e grandezza controllati, Tesi di laurea in chimica (2012)
 20. D.Caccavo,G.Lamberti,PoroViscoElastic model to describe hydrogels' behavior, *Elsevier Volume 76*, 1 July 2017
 21. 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).
 22. Evandro Tolentino et al; Structural Evaluation and Performance of Portland Cement Concretes After Exposure to High Temperatures; *Materials Research, Vol. 5, No. 1*, 27-36, 2002.
 23. https://en.wikipedia.org/wiki/Stress_relaxation
 24. Pia Giorgio, ASPETTI INNOVATIVI PER LA VALUTAZIONE E LA MISURA DELLA POROSITÀ NEI MATERIALI DELL'EDILIZIA ANTICA E MODERNA, Tesi di dottorato IN INGEGNERIA DEI MATERIALI
 25. Maria Claro, Applicazione di tecniche crioporosimetriche a idrogeli biocompatibili, Tesi in ingegneria chimica
 26. Kazuhiko Ishikiriya, Minoru Todoki; Pore Size Distribution Measurements of Silica Gels by Means of Differential Scanning Calorimetry: II. Thermoporosimetry; *Journal of Colloid and Interface Science Volume 171, Issue 1, April 1995, Pages 103-111*
 27. Vivian Florián-Algarín & Aldo Acevedo, Rheology and Thermotropic Gelation of Aqueous Sodium Alginate Solutions, *J Pharm Innov* (2010) 5:37–44.
 28. Zhao, Y.; Shen, W.; Chen, Z.; Wu, T. Freeze-thaw induced gelation of alginates. *Carbohydr. Polym.* 2016, 148, 45–51.
-

29. Lozinsky, V.I. Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: Preparation, properties and application. *Russ. Chem. Rev.* 2002, 71, 489–511.
 30. Shan, L.; Gao, Y.; Zhang, Y.; Yu, W.; Yang, Y.; Shen, S.; Zhang, S.; Zhu, L.; Xu, L.; Tian, B.; et al. Fabrication and Use of Alginate-Based Cryogel Delivery Beads Loaded with Urea and Phosphates as Potential Carrier for Bioremediation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 7655–7660.
 31. Kuen Yong Leea, David J. Mooneya; Alginate: Properties and biomedical applications; *Elsevier: Progress in Polymer Science Volume 37, Issue 1, January 2012, Pages 106-126*
 32. Anna Maria Padoł; Influence of oligoguluronates on alginate gelation and on alginate gel properties; *Thesis for the Degree of Philosophiae Doctor* (Trondheim, March 2016)
 33. I. Fernández Farrés*, I.T. Norton; Formation kinetics and rheology of alginate fluid gels produced by in-situ calcium release; *Elsevier: Food Hydrocolloids* 40 (2014) 76-84
 34. Fouquet, Thierry & Marcolini, Benoit & Vaudemont, Régis. (2014). Highlight: Porosity & Pore Size Distribution by Thermoporometry – a First Step.
 35. Diego Caccavo, Sara Cascone, Gaetano Lamberti, Anna Angela Barba and Anette Larsson; Swellable Hydrogel-based Systems for Controlled Drug Delivery; *In Smart Drug Delivery System in Technology*, 7, 238-303.
-

