



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

**Concia al vegetale: sviluppo e
caratterizzazione di nanoparticelle
polimeriche caricate con tannini**

Tesi in
Fenomeni di trasporto

Relatori:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Ing. Diego Caccavo

Ing. Raffaella de Piano

Candidato:

Luca Broegg

matricola 062220145

Anno Accademico 2022/2023

Ai miei nonni

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

La data prevista per la discussione della tesi è il 21/03/2024

Fisciano, 11/03/2024

Sommario

Sommario	I
Indice delle figure	V
Indice delle tabelle	VIII
Abstract	X
Introduzione	1
1.1 Struttura della pelle _____	2
1.1.2 Stabilità idrotermale	3
1.1.3 pH	4
1.2 Il processo di concia _____	4
1.2.1 Fasi della lavorazione	5
1.2.2 Tipologie di concia	6
1.3 Concia al vegetale _____	9
1.3.1 Tannini	10
1.3.2 Prospettive future:	14
1.4 Nanotecnologie _____	14
1.5 Sistemi di rilascio nanoparticellari _____	15
1.5.1 Nanoparticelle polimeriche	16
1.5.2 Il chitosano	16
1.6 Obiettivi _____	19
Materiali, apparecchiature e metodi.....	21

2.1 Materiali _____	22
2.1.1 Chitosano	22
2.1.2 Tannini	22
2.1.3 Altri materiali	22
2.2 Apparecchiature _____	23
2.2.1 Spettrofotometro	23
2.2.2 Sonicatore	24
2.2.3 Texture Analyzer	25
2.2.4 DLS	26
2.2.5 Centrifuga	27
2.2.6 Tangential Flow Filtration (TFF)	27
2.2.7 Xtool D1 pro	28
2.2.8 Altre apparecchiature utilizzate	29
2.3 Metodi _____	29
2.3.1 Quantificazione dei tannini	29
2.3.2 Produzione e caratterizzazione di nanoparticelle di chitosano caricate con tannini	33
2.3.3 Preparazione delle soluzioni concianti	35
2.3.3.b Preparazione dei campioni di pelle	36
2.3.6 Preparazione buffer	37
2.3.7 Test meccanici sui prodotti finiti	38
Risultati e discussione	40
3.1 Caratterizzazione delle nanoparticelle _____	41
3.1.1 Valutazione efficienza di incapsulamento	41
3.1.2 Analisi dimensionale	42
3.1.3 Test di rilascio	46
3.2 Qualità della concia _____	47
3.2.1 Penetrazione del sistema nel tessuto epiteliale	47
3.2.2 Test meccanici	50
3.2.3 Confronto risultati ottenuti	55
Conclusioni.....	57

Bibliografia..... 60

Indice delle figure

Figura 1 strutture aminoacidiche	3
Figura 2 struttura tannino idrolizzabile	12
Figura 3. Carica vs pH.	14
Figura 4 Relazione tra pH e solubilità del chitosano	16
Figura 5 struttura TPP	18
Figura 6 meccanismo di gelazione ionotropica	19
Figura 7. TPP	23
Figura 8. Spettrofotometro Lambda 25 Perkin Elmer.	24
Figura 9. Sonicatore VCX 130 PB 130 W, Sonics & Materials Inc	25
Figura 10. Texture analyzer	25
Figura 11. DLS	26
Figura 12. Centrifuga NEYA 16 High Speed.	27
Figura 13. Minimate TFF Capsule 300kDa Omega.....	27
Figura 14. Schema di filtrazione con membrana TFF.	28
Figura 15. Xtool D1 pro.....	28
Figura 16. Xtool D1 pro durante il taglio della pelle	29
Figura 17. retta di taratura tannini.....	32
Figura 18. osso di cane secondo UNI ISO 3376.....	36
Figura 19. PSD della soluzione nanoparticellare a pH 4	43
Figura 20. PSD delle nanoparticelle a pH 2.....	44
Figura 21. PSD delle nanoparticelle a pH 6.....	45
Figura 22. confronto distribuzioni volumetriche a differenti pH.....	46
Figura 23. Foto sezione trasversale della pelle conciata con H2O e tannini	48
Figura 24. Foto sezione trasversale della pelle conciata con le nanoparticelle	48

Figura 25. Foto sezione trasversale della pelle conciata con le nanoparticelle (2)	49
Figura 26. Foto pelle conciata con le nanoparticelle	49
Figura 27. Da sinistra pelle non conciata, pelle conciata con sistema nanoparticellare, pelle conciata con tannino libero.....	50
Figura 28. Test sul campione non conciato.	51
Figura 29. test concia tannino libero pH 4.....	52
Figura 30. Test H2O e tannini pH 2.....	53
Figura 31. test post concia con nanoparticelle a pH 4	54
Figura 32. Test di concia nanoparticellare a pH2	55

Indice delle tabelle

Tabella 1. soluzioni standard tannini	32
Tabella 2. Misure osso di cane secondo standard UNI ISO 3376	36
Tabella 3. confronto risultati ottenuti.....	56

Abstract

Tanning is an ancient artisanal and industrial practice that deals with the transformation of animal skins into leather, a resistant, flexible and long-lasting material.

Over the centuries, tanning has been perfected and refined, moving from traditional methods, such as chrome-based or vegetable tanning, to modern and technologically advanced techniques.

The aims of new technologies, in fact, seek to overcome current problems such as the use of substances harmful to the environment and human health and more effective tanning in terms of improvements in the physical properties of the finished product.

In particular, in this thesis work, plant extracts, tannins, were exploited to create a nanoparticle matrix system in order to make the tanning process more effective.

More specifically, a nanoparticle system was produced consisting of a cationic polyelectrolyte, chitosan, loaded with the molecules of interest, tannins, through an ionotropic gelation process using the tripolyphosphate anion (TPP). Through the aforementioned method we therefore attempted to obtain a controlled release system by changing the pH of the solution under examination in order to make the tanning process more effective and "eco-friendly".

Therefore, by putting two solutions in contact: an aqueous one at 0.5% v/v of acetic acid with the addition of chitosan at 0.5% w/v and hydrolyzable tannin at 1% v/v and the second characterized by the presence of TPP at a concentration of 1mg /mL, it was possible to successfully incorporate the tannins within the nanoparticle matrix producing nanoparticles of the order of 100 nm with an encapsulation efficiency of 66%.

First of all, therefore, the dependence of the dimensions of the nanocarriers on the pH was verified and, in particular, it was observed that in acidic conditions the system managed to swell, increasing the

dimensions of the nanospheres even by an order of magnitude, vice versa, however, in basic conditions the system showed shrinking, decreasing the diameter of the particles themselves.

We then proceeded to carry out the release test using TFF (tangential flow filtration) in order to verify the diffusion of the molecule under examination in acidic conditions, i.e. during the swelling of the system. The aforementioned test allowed us to conclude that the tannin molecules, in swelling conditions, are partially able to free themselves and diffuse in solution, in fact, in these conditions, a 43% release was obtained.

We then moved on to verify the possible tanning effect of the system compared to the leather samples. In this regard, tanning tests were carried out both through the nanoparticle system and through the use of non-encapsulated tannin in the nanocarriers in order to demonstrate that through nanotechnology improvements could be obtained in terms of diffusion in the epithelial tissue and therefore, of tanning.

When carrying out the tanning process, we set ourselves a percentage by mass of tannin compared to that of leather of 15%, which is the minimum percentage used during a normal industrial process. The tests, therefore, compared with the standards required by the literature, showed that although the system was particularly effective in terms of diffusion, in terms of tanning the same cannot be said as observing Young's modulus and stress at break, these are have approximately the same values as untanned leather so as to make us conclude that the mass of tannin present in the system is too low. Particular attention must therefore be paid to the production system of the nanoparticles, trying to increase their encapsulation efficiency, and to the tanning conditions so as to be able to modulate the release and allow the tannins to bind to the epithelial tissue.

Capitolo Uno

Introduzione

In questo capitolo viene descritta cos'è la concia, i principali fattori dalla quale essa è influenzata nonché le differenti tipologie della stessa ponendo attenzione su un approccio green del processo e focalizzandosi sull'unione dell'elemento conciante stesso con sistemi nanoparticellari. Infine, sono presentati gli obiettivi di questo lavoro di tesi.

Bibliografia

1. Covington, Anthony D - Tanning leather (2009, RSC Pub).
2. Yi Chen, Haojun Fan* and Bi Shi Nanotechnologies for Leather Manufacturing, National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University Chengdu, 610065, P.R. CHINA
3. Lucia Grassi, Tesi di Laurea “Preparazione e caratterizzazione di nanoparticelle polimeriche per il rilascio di peptidi ad attività antimicrobica”, università di Pisa, Corso di Laurea Magistrale in Biotecnologie Molecolari e Industriali
4. Ginevra Succol, Tesi di Laurea Magistrale Sviluppo di una Tecnica Alternativa per la Trasformazione di Microalghe mediante l’uso di Nanoparticelle di Chitosano: Sintesi, Caratterizzazione ed Applicazione in-vivo, università Cà Foscari Venezia, Corso di Laurea Magistrale in Scienze e Tecnologie dei Bio e Nanomateriali
5. Peppas N.A., Huang Y., Torres-Lugo M., Ward J.H., Zhang J. 2000 – Physicochemical Foundations and Structural Design of Hydrogels in Medicine and Biology. *Annual Review of Biomedical Engineering*. 2: 9-29.
6. Chien Y.W., Lin S. 2007 – Drug Delivery: Controlled Release. *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*. Cap.73: 1082-1103
7. Vilar G., Tulla-Puche J., Albericio F. 2012 – Polymers and Drug Delivery Systems. *Current Drug Delivery*. 9: 1-28.
8. A.Palumbo, tesi di laurea in fenomeni di trasporto, Valorizzazione dei residui di vinificazione: estrazione e microincapsulazione di polifenoli, Università degli studi di Salerno.
9. Lamuela-Raventós, R.M., *Folin-Ciocalteu method for the measurement of total phenolic content and antioxidant capacity*. *Meas. Antioxid. Act. Capacit. Recent Trends Appl*, 2017: p. 107-115
10. Ghosh, M., et al., *Flavonoids and phenolic compounds from Litsea polyantha Juss. Bark*. 2014

11. Ohya, Y., M. Shiratani, H. Kobayashi, and T. Ouchi, 1994. Release behavior of 5-fluorouracil from chitosan-gel nanospheres immobilizing 5-fluorouracil coated with polysaccharides and their cell specific cytotoxicity. *Pure Appl. Chem.*, A31: 629–642
 12. X.Z. Shu, K.J. Zhu, 2020, a novel approach to prepare tripolyphosphate/chitosan complex beads for controlled release drug deliver, Volume 201, Issue 1, Pages 51-58
 13. T. López-León a, E.L.S. Carvalho, Physicochemical characterization of chitosan nanoparticles: electrokinetic and stability behavior, December 2004.
 14. United nations industrial development organization, Acceptable quality standards in the leather and footwear industry
-

Ringraziamenti

Ci tengo a ringraziare anzitutto il Professor Ing. Gaetano Lamberti per avermi permesso di lavorare con il suo gruppo trasmettendomi con grande entusiasmo la passione per il suo lavoro, nonché per l'enorme disponibilità, per nulla scontata, avuta nei miei riguardi.

Grazie al relatore Ing. Diego Caccavo, per essere stato, ancora una volta, una spalla forte, punto di riferimento per tutte le mie attività.

Grazie alla relatrice Ing. Raffaella de Piano per avermi affiancato in questo percorso, per avermi fatto da guida condividendo le mie idee.

A mia madre, mio padre e mia sorella per avermi spronato a credere in me stesso, per aver condiviso ogni mia sfida. La forza di un albero risiede nelle sue radici.

Grazie a mia nonna Angela, per aver confortato ogni mia tristezza, per aver sperato per la mia felicità.

Grazie a mio zio Luciano, fonte di ispirazione, faro che illumina da sempre ogni mio passo.

Grazie a mia nonna Teresa per aver sognato e sperato in questo momento anche più di me. Quello che facciamo è solo una goccia nell'oceano ma se non ci fosse quella goccia, all'oceano mancherebbe.

Infine, ci tengo a ringraziare tutti quegli amici che hanno condiviso del tempo con me, la vostra presenza mi ha reso una persona migliore.

Ho sempre pensato che per essere "grandi" si debba prima essere "piccoli", spero un giorno di poter restituire tutto ciò che mi avete donato in questo percorso chiamato vita.

