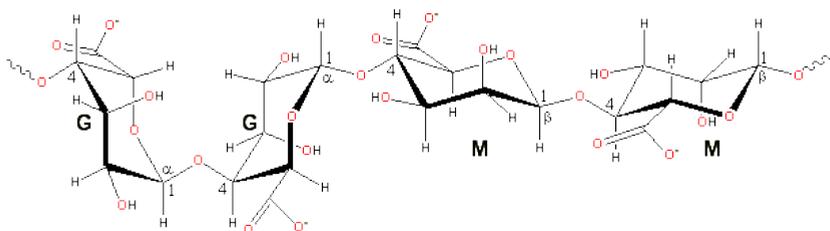


Tali materiali riscontrano un notevole interesse applicativo soprattutto per la loro abilità di formare, in presenza di cationi bivalenti (quali ad esempio  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) gel polimerici.

## I.2: Struttura e gelazione degli alginati

### I.2.1: Struttura molecolare

Chimicamente gli alginati sono copolimeri a blocchi random composti da monomeri di acido  $\beta$ -D-mannuronico (M) e acido  $\alpha$ -L-guluronico (G). All'interno del polimero di alginato, i monomeri M e G sono assemblati in blocchi sia a sequenza ripetuta (MM o GG) che a sequenza alternata (MG).<sup>[4]</sup> L'ammontare e la distribuzione dei due monomeri dipende, ovviamente, dalla specie, dall'età e dalla parte dell'alga da cui il polimero è stato isolato.



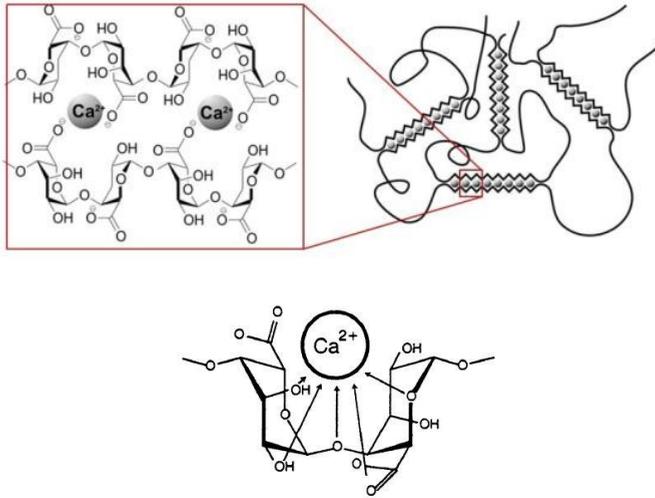
**Figura 2:** Rappresentazione schematica di una catena polimerica di acido alginico.

Tra i diversi tipi di alghe considerate sono state evidenziate delle differenze nel contenuto relativo dei blocchi M e G: *Ascophyllum nodosum* e *Macrocystis pyrifera* presentano un contenuto relativamente basso di G (35-42%) mentre alcune parti della *Laminaria hyperborea* hanno un contenuto di G tra il 65 ed il 75%. I due acidi uronici (M e G) adottano diverse conformazioni con il gruppo carbossilico  $\text{COO}^-$  in posizione equatoriale favorita, indipendentemente dalla loro unità vicina. <sup>[5,6]</sup> È stato inoltre osservato, da un'analisi conformazionale, che la rotazione intorno ai legami glicosidici è fortemente limitata; questo può spiegare l'alto peso molecolare e l'elevato grado di rigidità meccanica osservati nella catena polimerica.<sup>[7]</sup> Regioni in cui predomina l'acido  $\beta$ -D-mannuronico (M) formano estese strutture a nastro, mentre quelli ricchi di acido  $\alpha$ -L-guluronico (G) sembrano formare una catena inarcata.<sup>[8]</sup>

### I.2.2: Gelazione

L'interesse applicativo per gli alginati deriva, come accennato in precedenza, principalmente dalla loro capacità di formare gel. Pertanto, lo studio del processo di gelazione assume un'importanza fondamentale. Ricordiamo che, per definizione, un gel è un solido costituito da un network tridimensionale di molecole tenute insieme da zone di giunzione (di natura

fisica o chimica), a costituire una fase solida nella quale resta inglobato il mezzo liquido disperso. Il network conferisce al gel le proprietà caratteristiche di un solido, mentre la fase liquida controlla la sua densità. Tali polimeri, posti in soluzione in presenza di cationi bivalenti (quali ad esempio  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  eccetto  $\text{Mg}^{2+}$ ), inducono l'instaurarsi di legami ionici tra le diverse catene polimeriche, promuovendo una transizione sol-gel. Infatti i cationi bivalenti, portati in soluzione, interagiscono con il polimero riuscendo a coordinare i gruppi G su diverse catene polimeriche, consentendo la formazione di un network tridimensionale. La struttura di questi cross-links fisici è stata ampiamente studiata, con lo scopo di chiarire il suo ruolo nella stabilità del gel. In letteratura è proposto, ed ampiamente condiviso, il cosiddetto modello "egg-box" (vedi figura 3), che descrive il network polimerico come blocchi GG in parallelo tenuti insieme da cationi bivalenti.



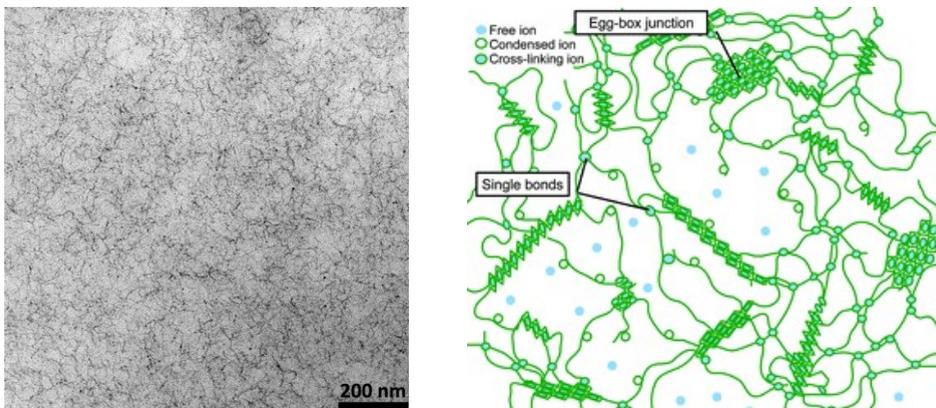
**Figura 3:** Rappresentazione schematica del modello "egg-box".

Tale modello è stato presentato in particolare per i gel di alginato di calcio, in quanto i più ampiamente studiati ed utilizzati nel campo medico ed alimentare.

Studi di spettroscopia NMR e dicroismo circolare<sup>[9,10,11]</sup> hanno suggerito che i cationi  $\text{Ca}^{2+}$  legano, in primo luogo, i gruppi G fino a saturazione dei siti di legame disponibili. Successivamente, procedono i legami con i gruppi M (almeno a livello macroscopico e, soprattutto, quando le unità vicine sono costituite da residui G) finché l'associazione delle catene viene limitata dal network. La spiegazione di tale osservazione risiede nella diversa capacità di formare zone di giunzione con i cationi  $\text{Ca}^{2+}$  dei blocchi M e G. Questi

ultimi sono entrambi polianionici e formeranno legami anionici intermolecolari con i cationi bivalenti. Tuttavia, i blocchi G sono anche in grado di chelare i  $\text{Ca}^{2+}$  a causa della loro organizzazione spaziale, formando un sito di legame tra due blocchi G adiacenti e dando luogo, dunque, a un più forte tipo di interazione.<sup>[8]</sup> Si formano così giunzioni dimeriche piuttosto che aggregati. Da qui il modello “egg-box” proposto in figura 3, che prende il nome dalla caratteristica forma della struttura molecolare che si viene a creare.<sup>[9,12]</sup>

In figura 4 è riportata un’immagine TEM di un campione di gel di alginato reticolato con  $\text{Ca}^{2+}$ , che mostra chiaramente il network polimerico che si viene a creare.



**Figura 4:** Network polimerico di un gel di alginato.

### I.2.3: Metodi di gelazione

Esistono diversi metodi per ottenere un gel:

- un metodo molto comune, data la sua semplicità, è il metodo per dialisi/diffusione: una soluzione acquosa di alginato viene fatta gelificare per diffusione dei cationi bivalenti da una soluzione esterna posta a contatto con la prima (ad esempio da una soluzione di  $\text{CaCl}_2$ ). Tale procedura, però, porta alla formazione di un gel eterogeneo, con una maggiore concentrazione di crosslinks nella regione che per prima viene a contatto con la soluzione di cationi. Lo svantaggio principale di questa tecnica, pertanto, è costituito dal fatto che, a causa anche della bassa velocità di diffusione, essa è limitata alla realizzazione di film di gel di spessore relativamente ridotto.<sup>[3]</sup>
- Un altro metodo molto utile è la gelazione *in situ* (o "inner gelation")<sup>[13]</sup>: la tecnica consiste nello sciogliere una forma inattiva del catione bivalente (il complesso catione-EDTA) in una soluzione di alginato (alla concentrazione desiderata) in presenza di una sostanza lentamente idrolizzante, il D-glucono- $\delta$ -lactone (GDL). La lenta idrolisi del GDL a sua volta dà luogo ad un graduale rilascio di cationi che, legando fisicamente le catene di alginato, danno luogo al processo di gelificazione. Questa è la tecnica che

consente, più delle altre, di ottenere un gel omogeneo dal punto di vista macroscopico e di forma regolare.

- Il terzo metodo è il cosiddetto “ setting by cooling”<sup>[3]</sup>: questa terza tecnica di gelazione è basata sul fatto che i cationi non possono legare le catene di alginato a temperature elevate. Pertanto, l’associazione cationi/molecole di alginato si verifica solo quando la soluzione viene raffreddata. I gel così formato sono termoreversibili. Tale metodo, così come la gelazione in situ conferisce al gel finale una maggiore stabilità. Dato che gli ioni calcio sono disponibili per tutte le catene di alginato, si formeranno i sistemi energeticamente più favoriti.

### **I.3: Proprietà dei gel di alginato**

#### **I.3.1: Coefficienti di selettività**

Un parametro utile da valutare, per la produzione dei gel, è l’affinità dei vari cationi metallici con il sodio alginato. A tale scopo sono stati introdotti i coefficienti di selettività  $k$ ,<sup>[14]</sup> espressi come:

$$k = \frac{[\text{ione metallico nel gel}][\text{ione sodio in soluzione}]^2}{[\text{ione sodio nel gel}][\text{ione metallico in soluzione}]}$$