

AEROGEL FROM EGGSHELL FOR ARTIFICIAL BONE

Kriangkrai Chaikul

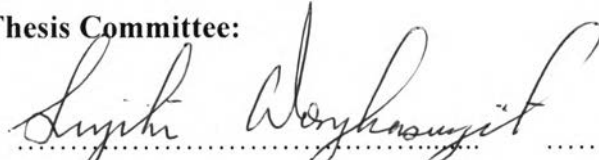

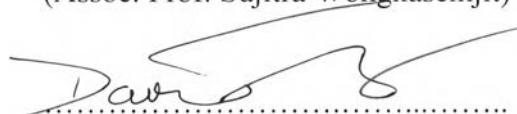


A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2013

Thesis Title: Aerogel from Egg Shell for Artificial Bone
By: Mr. Kriangkrai Chaikul
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Prof. David A. Schiraldi
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

 (Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)	 (Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)
 (Prof. David A. Schiraldi)	 (Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)
 (Assoc. Prof. Manop Panapoy)	

ABSTRACT

5472019063: Polymer Science Program

Kriangkrai Chaikul: Aerogel from eggshell for artificial bone.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Prof. Prof.

David A. Schiraldi, and Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan 76 pp.

Keywords: Bone/ Calcium oxide/ Hydroxyapatite / Polyvinylalcohol/ Aerogel / Freeze-drying method.

Eggshell, bio waste, is mainly composed of calcium compound which can then be applied for bone application. Bone is a natural composite material, consisting of inorganic and organic materials. The inorganic part is calcium phosphate (Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). In this work, the hydroxyapatite is synthesized from eggshell calcinated at 900 °C for 1 h and orthophosphoric acid via sol gel process. The synthesized product is characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Thermogravimetric analysis (TGA), and electron microscopy (SEM). Calcium powder obtained from the calcinations of eggshell is 58.99 ± 5.74 %. The powder is not only highly pure calcium oxide and hexagonal crystalline with small particle size about 4–10 micron, but also provides good thermal stability. The synthesized hydroxyapatite is also nanocrystalline (about 30.852 nm), has high purity, and good thermal stability. Since polyvinyl alcohol is an organic material normally applied for artificial bone, in this work, a novel artificial bone is studied using the synthesized calcium compounds (hydroxyapatite and calcium oxide) and polyvinyl alcohol by aerogel fabrication technique via freeze-drying method to give calcium compound based aerogel, having bone-like structure. The aerogel samples were characterized properties by gas pycnometer, surface area analyzer (BET), SEM, FTIR, TGA, and universal testing machine (Compression).

บทคัดย่อ

นายเกรียงไกร ไชยกุล : แอโรเจลจากเปลือกไข่สำหรับกระดูกเทียม (Aerogel from Egg Shell for Artificial Bone) อ.ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ ศาสตราจารย์ ดร. เดวิด เอ ชีราลดี และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ 76 หน้า

เปลือกไข่ซึ่งเป็นขยะชีวภาพ มีองค์ประกอบหลักทางเคมีคือ สารประกอบแคลเซียมที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับวัสดุทางการแพทย์ เช่น กระดูก ซึ่งเป็นวัสดุคอมพอสิตธรรมชาติ ประกอบด้วย สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ องค์ประกอบหลักของสารอนินทรีย์คือ สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟต (ไฮดรอกซีอะพาไทต์) ดังนั้น งานวิจัยนี้ ได้สกัดสารประกอบแคลเซียมจากเปลือกไข่ โดยผ่านกระบวนการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้สารประกอบแคลเซียมออกไซด์ เพื่อนำไปสังเคราะห์สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟต (Hydroxyapatite: ไฮดรอกซีอะพาไทต์) โดยทำปฏิกิริยากับ กรดฟอสฟอริก ผ่านกระบวนการโซล-เจล ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ทางด้านกายภาพ เคมี และสัณฐานวิทยาด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD), ฟอเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด (FTIR) สเปกโตรสโคปี, เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (TGA), และสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (SEM) จากผลการทดลองพบว่า แคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์ที่ได้หลังจากผ่านกระบวนการการสลายตัวทางความร้อนของเปลือกไข่คือ 58.99 ± 5.74 เปอร์เซ็นต์ มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซาโกนอล มีขนาดอนุภาคประมาณ 4-10 ไมครอน และ มีความเสถียรทางความร้อน สำหรับการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระบวนการโซล-เจล พบว่า มีผลึกขนาดนาโน (30.852 นาโนเมตร) มีความบริสุทธิ์สูง และ มีความเสถียรทางความร้อนเช่นกัน ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของวัสดุเพื่อนำไปใช้ทางด้านกระดูกเทียม โดยใช้สารประกอบแคลเซียม (แคลเซียมออกไซด์ และ ไฮดรอกซีอะพาไทต์) ผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ผ่านกระบวนการขึ้นรูปให้เป็นแอโรเจล โดยใช้หลักการทำให้แห้งภายใต้จุดเยือกแข็ง (freeze-drying method) เพื่อให้ได้วัสดุแอโรเจลของสารประกอบแคลเซียม ที่มีโครงสร้างทางกายภาพเช่นเดียวกับกระดูก สมบัติทางกายภาพ เคมี และ สัณฐานวิทยาของวัสดุแอโรเจล ศึกษาด้วยเครื่องก๊าศพิค โนมิเตอร์ เครื่องวัดพื้นที่ผิว (BET) SEM FTIR TGA และเครื่องยูนิเวอร์ซอลเทสติ้ง (Compression).

ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petrochemical Technology and Advanced Materials, Thailand.

I would like to show my gratitude to my advisor and co advisors, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Prof. David A. Schiraldi, and Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan for suggestion, encouragement, guidance, and support throughout the thesis enabled me to develop an understanding of the subject. Moreover, I would like to thank all of the members in my research group for their kindness, cheerfulness, suggestions, encouragement, and friendly assistance.

Finally, I am particularly grateful for financial and moral supports of my family during my Master Degree study.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
Abbreviations	xii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
2.1 Egg	3
2.1.1 Introduction of Egg	3
2.1.2 Structure of Eggshell	3
2.2 Hydroxyapatite	5
2.2.1 Introduction of Hydroxyapatite	5
2.2.2 Methods of synthesized Hydroxyapatite	6
2.3 Polyvinyl alcohols	7
2.3.1 Introduction of Polyvinyl alcohol	7
2.3.2 Properties of Polyvinyl alcohol	9
2.3.3 Applications of Polyvinyl alcohol	11

CHAPTER	PAGE
2.4 Aerogels	12
2.4.1 Introduction of Aerogels	12
2.4.2 Type of Aerogel Materials	12
2.4.3 Drying Method of Aerogels	17
2.4.4 Applications of Aerogels	20
2.5 Bone	20
2.5.1 Introduction of Bone	20
2.6 Literature review	22
III EXPERIMENTAL	26
3.1 Materials	26
3.2 Equipment	26
3.2.1 Centrifugal ball mill S100/ Ball Mill Machine	26
3.2.2 Carbolite Furnace/ Furnace Equipment	26
3.2.3 LSI Lyophilization/ Freeze Dryer	26
3.2.4 Thermo Nicolet, Nexus 670/Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrophotometer	27
3.2.5 Perkin Elmer(TG-TGA)/ Thermogravimetric analyzer	27
3.2.6 Rigaku DMAX 2200 HV/X-Ray Diffractometer (XRD)	27
3.2.7 Hitachi FE-SEM S4800 /Scanning Electron Microscope (SEM)	27
3.2.8 Quantachrome Autosorb-1/Surface Area Analyzer (SAA)	27
3.2.9 Quantachrome, Ultrapycnometer1000/ Pycnometer	27
3.2.10 Lloyd instrument/ Universal Testing Machine	28
3.3 Methodology	28
3.3.1 Synthesis Calcium Oxide from Egg Shell via Thermal Treatment	28
3.3.2 Synthesis Hydroxiapatite from calcium oxide via Sol Gel Process	28

CHAPTER	PAGE
3.3.3 Preparation vinyl alcohol –Calcium oxide or Hydroxyapatite hybrid aerogel	29
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Characterization of Eggshell, Calcium Oxide and Hydroxyapatite	30
4.3 Characterization of Calcium oxide or Hydroxyapatite – Polyvinyl alcohol hybrid aerogel	36
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	48
REFERENCES	49
APPENDIX	55
Appendix A Raw data of experiment	55
CURRICULUM VITAE	76

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Calcium phosphate compound	5
2.2	Chemical precursors, mutual solvents, and the synthesis parameters required to form phase-pure crystalline hydroxyapatite in various sol-gel hydroxyapatites	8
2.3	Critical constants for some solvents	18
2.4	Identifications of aerogel properties, features, and applications	21
4.1	Surface area of CaO/HAp - PVA hybrid aerogel using different percentages of PVA in water	47
A1	Percentage of calcium compound from eggshell	56
A2	Percentage of shrinkage using various ratios of PVA and CaO and different percentages of PVA in water	69
A3	Percentage of shrinkage, density, and porosity of CaO/HAp-PVA hybrid aerogel using different percentages of PVA in water	70
A4	Compressive strength of CaO/HAp - PVA hybrid aerogel using different percentages of PVA in water	71

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The structure of egg.	3
2.2 Schematic diagram of the structure eggshell.	4
2.3 The unit cell of hydroxyapatite in a-axis.	6
2.4 Transesterfication of polyvinyl acetate to polyvinyl alcohol.	9
2.5 Effect of molecular weight and hydrolysis level on the physical properties of polyvinyl alcohol.	10
2.6 Tensile strength as a function of relative humidity for fully hydrolyzed poly(vinyl alcohol) films, having degree of polymerization of A) 2400; B) 1700; and C) 500.	11
2.7 General scheme for preparing aerogels by sol - gel processing.	12
2.8 Hydrolysis reaction of alkoxysilane.	13
2.9 Condensation reaction of alkoxysilane.	13
2.10 Polymerization reaction of alkoxysilane.	14
2.11 Polymerization of resorcinol and formaldehyde.	15
2.12 Inorganic- organic hybrid networks obtained by sol- gel processing	15
2.13 Formation of two interpenetrating networks (inorganic-organic) by simultaneous sol gel reaction and polymerization of N,N-dimethylacrylamide.	16
2.14 Silane precursors with organic substituents used for preparing functionalized aerogels.	17
2.15 Schematic representation of the principle of supercritical drying.	18
2.16 Principal of (a) supercritical drying and (b) freeze-drying.	19
2.17 Publications number of aerogel.	20
2.18 Structure of bone.	22
3.1 Flow diagram showing synthesis of hydroxyapatite via sol-gel process.	29
4.1 FT-IR spectra of (a) eggshell, (b) CaO, and (c) HAp.	31
4.2 XRD patterns of (a) eggshell, (b) CaO, and (c) HAp.	33
4.3 TGA thermograms of (a) eggshell, (b) CaO, and (c) HAp.	34

FIGURE	PAGE
4.4 SEM micrographs of eggshell with (a) low and (b) high magnifications.	34
4.5 SEM micrographs of CaO with (a) low and (b) high magnifications.	35
4.6 SEM micrographs of HAp with (a) low and (b) high magnifications.	35
4.7 Schematic representation of the nucleation and growth mechanism of HAp.	36
4.8 Percentage of shrinkage using various ratios of PVA and CaO and different percentages of PVA in water.	37
4.9 Percentage of shrinkage of CaO/HAp - PVA hybrid aerogel using different percentages of PVA in water.	38
4.10 Diagram illustrating the interaction of HAp and PVA.	39
4.11 Density of CaO/HAp - PVA hybrid aerogel using different percentages of PVA in water.	40
4.12 Porosity of CaO/HAp - PVA hybrid aerogel using different percentages of PVA in water.	41
4.13 SEM micrographs of (a) 3%PVA-CaO, (b) 3.5%PVA-CaO, (c) 4%PVA-CaO (d) 4.5%PVA-CaO, and (e) 5% PVA-CaO.	42
4.14 SEM micrographs of (a) 3%PVA-HAp, (b) 3.5%PVA-HAp, (c) 4%PVA-HAp (d) 4.5%PVA-Hap, and (e) 5% PVA-HAp.	43
4.15 Compressive Strength of CaO/HAp – PVA hybrid aerogel using different percentages of PVA in water.	44
4.16 FT-IR spectrum of (a) PVA-CaO hybrid aerogel and (b) PVA-HAp hybrid aerogel.	45
4.17 TGA thermogram of (a) PVA-CaO hybrid aerogel and (b) PVA-HAp hybrid aerogel.	45
4.18 Diagram of (a) Elimination reaction of water and (b) Chain-scission reactions of polyenes.	46

ABBREVIATIONS

BET	Brunauer Emmitt Teller
CaO	Calcium oxide
CaCO ₃	Calcium carbonate
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Hydroxyapatite
HAp	Hydroxyapatite
PVA	Polyvinyl alcohol
PVA-CaO	Polyvinyl alcohol-Calcium oxide hybrid aerogel material
PVA-HAp	Polyvinyl alcohol-Hydroxyapatite hybrid aerogel material
SEM	Scanning electron microscopy
TGA	Thermogravimetric analysis
XRD	X-ray diffractometer