

A microscopic image showing numerous spherical and irregularly shaped hydrogel particles of various sizes, some with internal structures, against a light blue background. The particles are densely packed and appear to be in a liquid or gel state.

# Modellazione matematica di idrogel polielettrolitici

Raffaella De Piano

Modellazione matematica di idrogel polielettrolitici

Raffaella De Piano



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

**Dipartimento di Ingegneria Industriale**  
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica

# **Modellazione del comportamento di idrogel polielettrolitici**

Tesi in  
**Fenomeni di trasporto**

Relatori:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Dott. Ing. Diego Caccavo

Candidata:

Raffaella De Piano

0622200520

**Anno Accademico 2018/2019**



*Alla mia famiglia*

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

La data prevista per la discussione della tesi è il 19/12/2019

Fisciano, 09/12/2019

# Sommario

<b>Sommario .....</b>	<b>I</b>
<b>Indice delle figure .....</b>	<b>III</b>
<b>Indice delle tabelle .....</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>IX</b>
<b>Introduzione.....</b>	<b>1</b>
1.1 Idrogel: introduzione generale _____	2
1.2 Idrogel polielettrolitici _____	3
1.2.1 Introduzione	3
1.2.2 Caratteristiche chimiche	4
1.2.3 Comportamento generale in soluzione	5
1.2.4 Applicazioni	10
1.3 Obiettivi _____	11
<b>Modellazione matematica .....</b>	<b>13</b>
2.1 Introduzione al modello monofasico _____	14
2.2 Ipotesi alla base del modello _____	15
2.3 Free Energy Imbalance _____	16
2.3.1 Energia libera di deformazione: contributo elastico e viscoso	17
2.3.2 Energia libera di mixing	21
2.3.3 Energia di ionizzazione	22

---

2.3.4 Energia di dissociazione	23
2.3.5 Condizione di Elettroneutralità e bilancio delle cariche	23
2.4 Cambiamento di coordinate_____	26
2.5 Derivazione delle equazioni costitutive_____	30
2.6 Analisi allo stato stazionario _____	34
2.6.1 Implementazione in MATLAB	39
<b>Risultati e discussione.....</b>	<b>43</b>
3.1 Analisi dello <i>swelling</i> _____	44
3.2 Verifica dell'attendibilità del modello attraverso la verifica dell'equilibrio chimico _____	46
3.3 Studio parametrico_____	49
3.3.1 Effetto della concentrazione di sale esterna	49
3.3.2 Effetto del modulo elastico del polimero	57
3.3.3 Effetto della quantità di gruppi ionizzabili sulla catena polimerica	63
3.3.4 Effetto dell'entalpia di miscelazione tra solvente e polimero	67
3.4 Confronto con dati sperimentali di letteratura_____	73
<b>Conclusioni .....</b>	<b>79</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>83</b>

---

## Indice delle figure

Figura 1 Rappresentazione del Network Polimerico durante il fenomeno di swelling [2].....	2
Figura 2 Comportamento viscoelastico e poroelastico [2] .....	3
Figura 3 Smart Hydrogel, comportamento degli idrogel al variare delle condizioni di ambiente esterno [1] .....	4
Figura 4 Gel poli cationici in soluzione [8] .....	6
Figura 5 Gel poli anionici in soluzione [8] .....	7
Figura 6 Diverso comportamento degli idrogel in soluzione al variare del pH [8] .....	7
Figura 7 Swelling e pH per diversi tipi di idrogel con particolare evidenza al comportamento polianionico e policationico [1] .....	8
Figura 8 Lunghezza di Debye [10] .....	9
Figura 9 pH del tratto GI [15].....	10
Figura 10 Coordinate di riferimento (materiali) e coordinate correnti (spaziali)[2] .....	14
Figura 11 Una catena polimerica assorbe acqua e va incontro al fenomeno dello swelling. Il network è formato da gruppi ionizzabili: una parte si dissocia ed una parte rimane fissa sulla catena. La soluzione esterna è formata da quattro specie mobili: molecole di solvente, ioni idrogeno, cationi e anioni [18] .....	15
Figura 12 Modello SLS [2].....	20
Figura 13 Cambiamento di coordinate [2].....	27
Figura 14 Parametri iniziali .....	39
Figura 15 Concentrazione di riferimento.....	40
Figura 16 Concentrazione esterna .....	40
Figura 17 Parametri da variare .....	40
Figura 18 Comando <i>fsolve</i> .....	40
Figura 19 Equazioni implementate.....	41
Figura 20 Analisi qualitativa dell'andamento di gel polianionici che aumentano lo swelling all'aumentare del pH .....	44

---



---

Figura 21 Analisi dello <i>swelling</i> .....	45
Figura 22 Potenziale chimico solvente .....	47
Figura 23 Potenziale chimico cationi.....	47
Figura 24 Potenziale chimico H+ .....	48
Figura 25 Potenziale chimico anioni .....	48
Figura 26 Analisi dello <i>swelling</i> all'aumentare della concentrazione di sale.....	49
Figura 27 Potenziale chimico del solvente all'aumentare della concentrazione di sale .....	50
Figura 28 Andamento della concentrazione di solvente all'aumentare della concentrazione di sale.....	51
Figura 29 Andamento della concentrazione dei gruppi dissociati all'aumentare della concentrazione di sale .....	52
Figura 30 Andamento della concentrazione interna ioni H+ all'aumentare della concentrazione di sale.....	53
Figura 31 Andamento della concentrazione interna dei cationi all'aumentare della concentrazione di sale .....	54
Figura 32 Andamento della concentrazione interna degli anioni all'aumentare della concentrazione di sale .....	54
Figura 33 Andamento della concentrazione delle cariche non dissociate al variare della concentrazione di sale .....	56
Figura 34 Analisi dello <i>swelling</i> al variare della concentrazione di sale pH 7 ..	57
Figura 35 Comportamento dello <i>swelling</i> al variare della concentrazione di G1 .....	58
Figura 36 Andamento della concentrazione di solvente al variare di G1 .....	59
Figura 37 Andamento della concentrazione dei gruppi dissociati al variare di G1 .....	60
Figura 38 Andamento della concentrazione dei cationi al variare di G1 .....	61
Figura 39 Andamento della concentrazione degli anioni al variare di G1 .....	61
Figura 40 Andamento della concentrazione di H+ al variare di G1 .....	62
Figura 41 Andamento della concentrazione dei gruppi non dissociati al variare di G1 .....	62
Figura 42 Andamento dello <i>swelling</i> al variare di f.....	63
Figura 43 Andamento della concentrazione di solvente al variare di f.....	64
Figura 44 Andamento della concentrazione dei gruppi dissociati al variare di f64	
Figura 45 Andamento della concentrazione dei cationi al variare di f.....	65
Figura 46 Andamento della concentrazione degli anioni al variare di f .....	65

---

---

Figura 47 Andamento della concentrazione di H <sup>+</sup> al variare di f.....	66
Figura 48 Andamento della concentrazione dei gruppi non dissociati al variare di f .....	67
Figura 49 Andamento dello swelling al variare di $\chi_{12}$ .....	68
Figura 50 Andamento della concentrazione di solvente al variare di $\chi_{12}$ .....	69
Figura 51 Andamento della concentrazione delle cariche dissociate al variare di $\chi_{12}$ .....	70
Figura 52 Andamento della concentrazione dei cationi al variare di $\chi_{12}$ .....	70
Figura 53 Andamento della concentrazione degli anioni al variare di $\chi_{12}$ .....	71
Figura 54 Andamento della concentrazione di H <sup>+</sup> al variare di $\chi_{12}$ .....	72
Figura 55 Andamento della concentrazione delle cariche non dissociate al variare di $\chi_{12}$ .....	73
Figura 56 Confronto con dati sperimentali 0.05[M] .....	74
Figura 57 Confronto con dati sperimentali 0.5[M] .....	75

---



---

## Indice delle tabelle

Tabella 1 Parametri prima simulazione .....	45
Tabella 2 Parametri prima simulazione .....	46
Tabella 3 Parametri al variare della concentrazione di sale.....	49
Tabella 4 Parametri globali .....	56
Tabella 5 Parametri fissati al variare della concentrazione di G1 .....	57
Tabella 6 Parametri fissati al variare della f .....	63
Tabella 7 Parametri fissati al variare di $\chi_{12}$ .....	67
Tabella 8 Confronto dati sperimentali 0.05M.....	73
Tabella 9 Confronto dati sperimentali 0.5M.....	74

---



# Abstract

Hydrogels constitute a wide class of polymeric materials that are able to absorb large quantities of water and modulate their physical and chemical behaviors based on the water content and on the presence of external stimuli. The amount of swelling is affected by mechanical forces, pH, salt, temperature, light and electric field.

Many natural and synthetic macromolecules are polyelectrolyte, long-chained polymers that contain ionizable groups. When such a polymer is in solution, the ionizable groups dissociate into fixed charges bonded to the polymer and mobile ions in solution. The solution consists of solvent molecules of a low molecular weight (water). As well as ions of two types: counterions that bear charges of the opposite sign to the fixed charges, and co-ions that bear charges of the same sign as the fixed charged.

Neutral hydrogel's behavior is described using the poroviscoelastic and monophasic model, this work goes beyond the neutral network and has the objective to propose a model for polyelectrolyte hydrogel. Due to the behavior of the ionizable groups, the helmoltz free energy of this type of hydrogel is the sum of four contributions: the term referred to the stretching of the network, the term of mixing the solvent with the network, the one mixing ions with the solvent and the one referred to the dissociation of acidic groups. In this work in particular there is the assumption of electroneutrality.

The model obtained by this work, has the aim to describe as first the qualitative behavior of this kind of gels. The stationary analysis has been done to understand the physics beyond the movement of the ions in the system, in particular the swelling and the concentration of the different species has been analyzed in different conditions: external concentration of salt, number of acidic groups, degree of crosslinking of the gel and the mixing parameter. The simulations have underlined a

good approximation with the qualitative behavior of the gels, but one of the critical point of the model is a not good answer to small concentration of external salt.

The swelling analysis has been validated also in a quantitative way comparing the simulation results with data taken from literature.

---

## Bibliografia

1. Peppas, N.A. and A.R. Khare, *Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release*. *Advanced drug delivery reviews*, 1993. **11**(1-2): p. 1-35.
  2. Caccavo, D., et al., *Modeling the mechanics and the transport phenomena in hydrogels*, in *Computer Aided Chemical Engineering*. 2018, Elsevier. p. 357-383.
  3. Gao, X., et al., *Biodegradable pH-responsive polyacrylic acid derivative hydrogels with tunable swelling behavior for oral delivery of insulin*. *Polymer*, 2013. **54**(7): p. 1786-1793.
  4. Li, Y. and T. Tanaka, *Phase transitions of gels*. *Annual Review of Materials Science*, 1992. **22**(1): p. 243-277.
  5. Osada, Y. and J.P. Gong, *Soft and wet materials: polymer gels*. *Advanced Materials*, 1998. **10**(11): p. 827-837.
  6. Swartz, M.A. and M.E. Fleury, *Interstitial flow and its effects in soft tissues*. *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 2007. **9**: p. 229-256.
  7. Yan, H., et al., *Equilibrium swelling and electrochemistry of polyampholytic pH-sensitive hydrogel*. *International Journal of Solids and Structures*, 2014. **51**(23-24): p. 4149-4156.
  8. *Gel polimerici in ingegneria dei tessuti*. Available from: <https://www.docenti.unina.it/webdocenti-be/allegati/materiale-didattico/642368>.
  9. Tadmor, R., et al., *Debye length and double-layer forces in polyelectrolyte solutions*. *Macromolecules*, 2002. **35**(6): p. 2380-2388.
  10. *Electrokinetics*. Available from: [http://web.mit.edu/lemi/rsc\\_electrokinetics.html](http://web.mit.edu/lemi/rsc_electrokinetics.html).
  11. Galaev, I.Y. and B. Mattiasson, *'Smart' polymers and what they could do in biotechnology and medicine*. *Trends in biotechnology*, 1999. **17**(8): p. 335-340.
-



12. Peppas, N.A., et al., *Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology*. Advanced materials, 2006. **18**(11): p. 1345-1360.
  13. Ulijn, R.V., et al., *Bioresponsive hydrogels*. Materials today, 2007. **10**(4): p. 40-48.
  14. Tokarev, I. and S. Minko, *Stimuli-responsive hydrogel thin films*. Soft Matter, 2009. **5**(3): p. 511-524.
  15. *pH nel corpo umano-news Medical*. Available from: [https://www.news-medical.net/health/pH-in-the-Human-Body-\(Italian\).aspx](https://www.news-medical.net/health/pH-in-the-Human-Body-(Italian).aspx).
  16. Bratby, J., *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. 2016: IWA publishing.
  17. Caccavo, D. and G. Lamberti, *PoroViscoElastic model to describe hydrogels' behavior*. Materials Science and Engineering: C, 2017. **76**: p. 102-113.
  18. Marcombe, R., et al., *A theory of constrained swelling of a pH-sensitive hydrogel*. Soft Matter, 2010. **6**(4): p. 784-793.
  19. Gurtin, M.E., E. Fried, and L. Anand, *The mechanics and thermodynamics of continua*. 2010: Cambridge University Press.
  20. Holzapfel, G.A., *Nonlinear solid mechanics: a continuum approach for engineering science*. Meccanica, 2002. **37**(4): p. 489-490.
  21. Chester, S.A. and L. Anand, *A coupled theory of fluid permeation and large deformations for elastomeric materials*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2010. **58**(11): p. 1879-1906.
  22. Chester, S.A., *A constitutive model for coupled fluid permeation and large viscoelastic deformation in polymeric gels*. Soft Matter, 2012. **8**(31): p. 8223-8233.
  23. Horkay, F. and G.B. McKenna, *Polymer networks and gels*, in *Physical properties of polymers handbook*. 2007, Springer. p. 497-523.
  24. Flory, P.J., *Principles of polymer chemistry*. 1953: Cornell University Press.
  25. Grönski, W., E. Mark, B. Erman: *Rubberlike Elasticity, A Molecular Primer*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1988. 196 Seiten, Preis: £ 23.70. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1989. **93**(10): p. 1149-1149.
-

26. Liu, Z., W. Toh, and T.Y. Ng, *Advances in mechanics of soft materials: A review of large deformation behavior of hydrogels*. International Journal of Applied Mechanics, 2015. **7**(05): p. 1530001.
  27. Hong, W., X. Zhao, and Z. Suo, *Large deformation and electrochemistry of polyelectrolyte gels*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2010. **58**(4): p. 558-577.
  28. Hong, W., et al., *A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2008. **56**(5): p. 1779-1793.
  29. Lucantonio, A., P. Nardinocchi, and L. Teresi, *Transient analysis of swelling-induced large deformations in polymer gels*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2013. **61**(1): p. 205-218.
  30. Smith, J.M., *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 1950, ACS Publications.
  31. Ricka, J. and T. Tanaka, *Swelling of ionic gels: quantitative performance of the Donnan theory*. Macromolecules, 1984. **17**(12): p. 2916-2921.
  32. Eichenbaum, G.M., et al., *Investigation of the swelling response and loading of ionic microgels with drugs and proteins: The dependence on cross-link density*. Macromolecules, 1999. **32**(15): p. 4867-4878.
  33. Drozdov, A. and J.d. Christiansen, *Modeling the effects of pH and ionic strength on swelling of anionic polyelectrolyte gels*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2015. **23**(5): p. 055005.
-



*“Per chi viaggia in direzione ostinata e contraria con  
il suo marchio speciale di speciale disperazione”*

Alla mia famiglia dedico questo lavoro di tesi.

A mamma che mi ha accompagnato sin da piccola e mi ha trasmesso l'amore per lo studio e a mio padre da sempre esempio di impegno e dedizione al lavoro. A volte, soprattutto nell'ultimo anno, è stato difficile starmi accanto. Spero di avervi reso orgogliosi di me, come io lo sono di voi.

Desidero ringraziare il Professore Lamberti, per la fiducia che ha riposto in me durante questo percorso, per l'amore e la passione con cui si dedica ogni giorno ai suoi studenti e tesisti. Un grazie particolare al mio correlatore Diego per la pazienza avuta con me, per essere da sempre un punto di riferimento, per avermi incoraggiato e spronato a dare il massimo. A voi dedico una frase di De André a me cara: *“per me una persona eccezionale è quella che si interroga sempre, laddove gli altri vanno avanti come pecore.”*

Grazie ai miei compagni di laboratorio Marco e Rosario per aver condiviso con me parte di questo percorso e grazie a tutti i miei amici che mi hanno sopportato quando ero insopportabile persino a me stessa.

Infine un ringraziamento particolare va alla professoressa Nobile, senza la quale oggi non starei qui a scrivere i ringraziamenti alla mia tesi. Grazie per aver creduto in me e per avermi dato un motivo per continuare nel momento in cui io stessa non ero disposta a farlo.

