



Studio dello *swelling* di polielettroliti al variare della forza ionica

Debora Glielmi¹

Abstract

Gli idrogel costituiscono strutture reticolari tridimensionali caratterizzate dalla capacità di assorbire notevoli quantità d'acqua. In genere, la loro insolubilità in acqua è attribuibile a legami incrociati chimici o fisici delle catene polimeriche. La loro origine può essere naturale, come nel caso del collagene o della gelatina, oppure possono essere prodotti sinteticamente. Nella famiglia degli idrogel, di particolare interesse da un punto di vista applicativo, si distinguono i cosiddetti "Smart Hydrogels". Questi ultimi, grazie alla presenza di gruppi funzionali acidi o basici sulle catene polimeriche, sono sensibili a variazioni dell'ambiente esterno come pH e forza ionica. Grazie alle loro proprietà adattabili e ai versatili metodi di fabbricazione, questi materiali vengono ampiamente impiegati in diverse discipline, tra cui ingegneria dei tessuti, medicina rigenerativa, trattamento delle acque reflue e robotica morbida. Questo lavoro di tesi ha come obiettivo lo studio del comportamento dinamico e il conseguente stato stazionario di un idrogel anionico al variare della forza ionica. Gli esperimenti sono stati condotti su un idrogel commerciale di forma sferica (Orbeez™). I comportamenti di "swelling" sono stati analizzati mediante un'analisi gravimetrica andando a monitorare l'andamento della massa nel tempo, mantenendo il pH costante e cambiando la concentrazione di sale (NaCl) per quattro diverse concentrazioni (0,01, 0,1, 0,2 e 0,5M). Nel corso dello studio, è stato riscontrato un decremento del rapporto di "swelling" per tutti i campioni di idrogel, principalmente in risposta all'incremento della concentrazione di sale nelle soluzioni di NaCl. Successivamente, per le concentrazioni 0,01 e 0,5M, è stato analizzato il comportamento in stato stazionario della matrice, mantenendo fissata la concentrazione e cambiando il pH, in tutto il range di pH. Il risultato di questa parte ha mostrato come gli idrogel, pur mantenendo un'eccellente sensibilità al pH nell'intervallo compreso tra 1 e 12, hanno nel complesso una riduzione del rapporto di "swelling" rispetto ai dati precedentemente ottenuti con una concentrazione di sale esterna molto più bassa. Questo risultato, in accordo con i dati dinamici, conferma la forte dipendenza dello "swelling" dalla forza ionica. In conclusione, questo lavoro di tesi, che si posiziona all'interno di uno studio più ampio del comportamento di questi materiali, ha portato interessanti risultati che possono essere usati come punto di partenza per ulteriori analisi.

¹ Relatori: Prof. Ing. Gaetano Lamberti, Dott. Ing. Diego Caccavo, Ing. Raffaella De Piano

Come riportato in Figura 18, il diagramma evidenzia in maniera chiara che, pur mantenendo l'andamento a campana in funzione del pH, la variazione della forza ionica incide notevolmente sull'ampiezza della curva.

L'osservazione della curva a campana che si abbassa all'aumentare della forza ionica rappresenta un risultato significativo, suggerendo che la variazione della concentrazione ionica influisce in modo diretto sul comportamento dello *swelling* degli idrogel polianionici al variare del pH. Il fatto che la curva si abbassi indica una riduzione nel rapporto di *swelling*, evidenziando come la presenza di ioni in soluzione possa modulare in modo sostanziale la capacità degli idrogel di assorbire acqua in risposta alle variazioni di pH. Questa relazione complessa tra forza ionica e risposta dello *swelling* sottolinea l'importanza di considerare entrambi questi fattori nella progettazione e nell'analisi di idrogel polianionici per diverse applicazioni.

Il confronto tra i dati ottenuti da due ricerche (Figura 19) mette in luce una disparità nell'andamento dello *swelling* a pH=4. La discrepanza è attribuita al diverso pH iniziale di partenza, con il dato precedente avviato da un pH=2 [33] ed i nuovi da un pH=7. Tale variazione nelle condizioni iniziali risulta determinante nell'ottenere stati stazionari distinti a pH=4. Questa divergenza può essere associata al concetto di isteresi. L'isteresi in questo contesto si riferisce alla dipendenza del comportamento dello *swelling* non solo dalle condizioni attuali, ma anche dalla storia pregressa del sistema, in questo caso, dalle diverse condizioni iniziali dei due set di dati. Questa osservazione sottolinea l'importanza di considerare attentamente le condizioni iniziali nei confronti e nell'interpretazione dei risultati sperimentali.

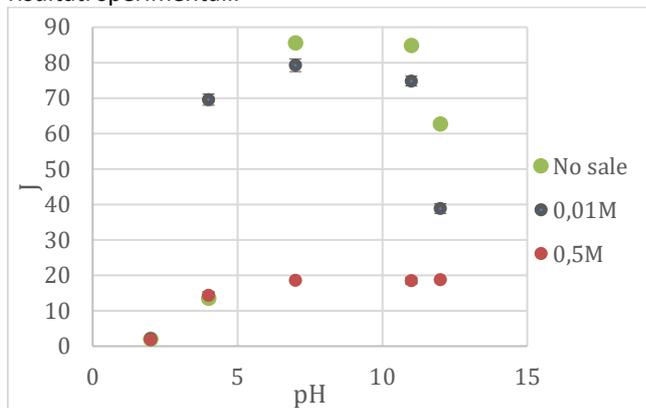


Figura 19. Stati stazionari di dati sperimentali con punti iniziali diversi (pH=2 e pH=7)

4. Conclusioni

In conclusione, la presente ricerca ha fornito un'analisi approfondita della variazione dello *swelling* degli idrogel polianionici in risposta alle variazioni della forza ionica. Attraverso esperimenti accurati a diverse concentrazioni ioniche, è emerso chiaramente che la forza ionica svolge un ruolo cruciale nella modulazione della capacità di *swelling* degli idrogel. L'osservazione della diminuzione

del rapporto di *swelling* all'aumentare della forza ionica suggerisce un'interessante correlazione tra la presenza di ioni in soluzione e la risposta dello *swelling* degli idrogel. La comprensione dettagliata di questo fenomeno è fondamentale per la progettazione e l'applicazione degli idrogel polianionici in vari contesti biomedici e tecnologici. La capacità di modulare la risposta dello *swelling* in base alla forza ionica può essere sfruttata per ottimizzare le prestazioni degli idrogel in applicazioni specifiche, come sistemi di rilascio controllato di farmaci o sensori intelligenti.

Inoltre, i risultati ottenuti aprono la strada a future indagini che potrebbero esplorare ulteriormente i meccanismi sottostanti a questa interazione complessa tra forza ionica e comportamento dello *swelling*. Comprendere meglio queste dinamiche consentirà di raffinare ulteriormente la progettazione di idrogel polianionici per soddisfare esigenze specifiche in campi come la medicina e la tecnologia.

In definitiva, questa ricerca ha contribuito significativamente alla comprensione del comportamento degli idrogel polianionici, fornendo una base solida per lo sviluppo futuro di materiali avanzati e applicazioni innovative.

Bibliografia

1. Ahmed, E.M., et al., *An innovative method for preparation of nanometal hydroxide superabsorbent hydrogel*. Carbohydrate polymers, 2013. **91**(2): p. 693-698.
2. Ahmed, E.M., *Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review*. Journal of advanced research, 2015. **6**(2): p. 105-121.
3. Caccavo, D., et al., *Modeling the mechanics and the transport phenomena in hydrogels*, in *Computer Aided Chemical Engineering*. 2018, Elsevier. p. 357-383.
4. Lensen, M.C., V.A. Schulte, and M. Diez, *Cell Adhesion and spreading on an intrinsically anti-adhesive PEG biomaterial*. Biomaterials—Physics and Chemistry; Pignatello, PR, Ed.; INTECH Open Access Publisher: Rijeka, Croatia, 2011: p. 397-414.
5. Burkert, S., et al., *Cross-linking of poly (N-vinyl pyrrolidone) films by electron beam irradiation*. Radiation Physics and Chemistry, 2007. **76**(8-9): p. 1324-1328.
6. Haque, M.A., T. Kurokawa, and J.P. Gong, *Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials*. Polymer, 2012. **53**(9): p. 1805-1822.
7. Li, D., et al., *Polyelectrolyte complex-covalent interpenetrating polymer network hydrogels*. Macromolecules, 2022. **55**(11): p. 4481-4491.
8. Gulrez, S.K.H., S. Al-Assaf, and G.O. Phillips,

- Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications*. Progress in molecular and environmental bioengineering—from analysis and modeling to technology applications, 2011. **117150**.
9. Said, H.M., S.G. Abd Alla, and A.W.M. El-Naggar, *Synthesis and characterization of novel gels based on carboxymethyl cellulose/acrylic acid prepared by electron beam irradiation*. Reactive and Functional Polymers, 2004. **61**(3): p. 397-404.
 10. Kolawole, O.M. and I.F. Uchegbu, *Self assembly of Star Shaped Amphiphiles-potential for drug delivery*. 2010.
 11. Achilleos, E.C., et al., *Dynamic deformation visualization in swelling of polymer gels*. Chemical engineering science, 2000. **55**(17): p. 3335-3340.
 12. Kojima, M., et al., *Magnetic resonance imaging (MRI) study of swelling and water mobility in micronized low-substituted hydroxypropylcellulose matrix tablets*. Chemical and pharmaceutical bulletin, 1998. **46**(2): p. 324-328.
 13. Vervoort, S., et al., *Solvent release from highly swollen gels under compression*. Polymer, 2005. **46**(1): p. 121-127.
 14. Lowman, A.M., *Smart pharmaceuticals*. Journal, 2008.
 15. Hosseinzadeh, S., et al., *Detailed mechanism of aniline nucleation into more conductive nanofibers*. Synthetic Metals, 2015. **209**: p. 91-98.
 16. Bashir, R., et al., *Micromechanical cantilever as an ultrasensitive pH microsensor*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(16): p. 3091-3093.
 17. Deligkaris, K., et al., *Hydrogel-based devices for biomedical applications*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. **147**(2): p. 765-774.
 18. Richter, A., et al., *Review on hydrogel-based pH sensors and microsensors*. Sensors, 2008. **8**(1): p. 561-581.
 19. Hoare, T.R. and D.S. Kohane, *Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges*. polymer, 2008. **49**(8): p. 1993-2007.
 20. Zhao, Y., et al., *Smart hydrogel-based optical fiber SPR sensor for pH measurements*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **261**: p. 226-232.
 21. Tomar, L.K., et al., *Rheological and swelling behavior of pH sensitive hydrogel particles*. APCBEE procedia, 2014. **9**: p. 192-196.
 22. Xiang, J., L. Shen, and Y. Hong, *Status and future scope of hydrogels in wound healing: Synthesis, materials and evaluation*. European Polymer Journal, 2020. **130**: p. 109609.
 23. Kaur, P., V.S. Gondil, and S. Chhibber, *A novel wound dressing consisting of PVA-SA hybrid hydrogel membrane for topical delivery of bacteriophages and antibiotics*. International journal of pharmaceutics, 2019. **572**: p. 118779.
 24. Yao, C.-H., et al., *Effect of genipin crosslinked chitosan scaffolds containing SDF-1 on wound healing in a rat model*. Materials Science and Engineering: C, 2020. **109**: p. 110368.
 25. Wu, T. and W. Liu, *Functional hydrogels for the treatment of myocardial infarction*. NPG Asia Materials, 2022. **14**(1): p. 9.
 26. Song, X., et al., *A tunable self-healing ionic hydrogel with microscopic homogeneous conductivity as a cardiac patch for myocardial infarction repair*. Biomaterials, 2021. **273**: p. 120811.
 27. Chen, S., et al., *A conductive cell-delivery construct as a bioengineered patch that can improve electrical propagation and synchronize cardiomyocyte contraction for heart repair*. Journal of Controlled Release, 2020. **320**: p. 73-82.
 28. Zhu, D., et al., *Minimally invasive delivery of therapeutic agents by hydrogel injection into the pericardial cavity for cardiac repair*. Nature communications, 2021. **12**(1): p. 1412.
 29. Caccavo, D., *An overview on the mathematical modeling of hydrogels' behavior for drug delivery systems*. International journal of pharmaceutics, 2019. **560**: p. 175-190.
 30. Caccavo, D. and G. Lamberti, *PoroViscoElastic model to describe hydrogels' behavior*. Materials Science and Engineering: C, 2017. **76**: p. 102-113.
 31. Caccavo, D., et al., *Hydrogels: experimental characterization and mathematical modelling of their mechanical and diffusive behaviour*. Chemical Society Reviews, 2018. **47**(7): p. 2357-2373.
 32. De Piano, R., et al., *Hydrogel: Ph Role on Polyelectrolyte Behaviour in Aqueous Media*. Chemical Engineering Transactions, 2023. **100**: p. 397-402.
 33. Francesco, B., *Idrogel anionico: comportamento al variare del pH 2022/2023*, Università degli Studi di Salerno.
 34. *Ph meter informations*. Available from: <https://hanna.it/informazioni-di-base-sul-ph>.
 35. *Conductometer informations*. Available from: <https://ita.labbox.com/producto/conduittimetro-da-banco-modello-cond51/>.