



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica

Analisi e modellazione del comportamento di idrogel polielettroliti

Tesi in
Fenomeni di trasporto

Relatori:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Prof. Ing. Diego Caccavo

Dott. Ing. Raffaella De Piano

Candidato:

Raffaele Liguori

matricola 0622201526

Anno Accademico 2023/2024

A Valentina, mia compagna di vita

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

La data prevista per la discussione della tesi è il 15/07/2024

Fisciano, 5/07/2024

Sommario

Sommario.....	I
Indice delle figure	IV
Indice delle tabelle	VII
Abstract	IX
Introduzione	1
1.1 Introduzione generale _____	2
1.2 Idrogel polielettroliti _____	3
1.2.1 Caratteristiche	3
1.2.2 Comportamento in soluzione	4
1.2.3 Applicazioni	3
1.3 Obiettivi _____	4
Materiali e metodi	5
2.1 Materiali _____	6
2.1.1 Orbeez™	6
2.2 Apparecchiature _____	7
2.2.1 pH metro	7
2.2.2 Conducibilometro	8
2.3 Metodi _____	9
2.3.1 Preparazione delle soluzioni	9
2.3.2 Valutazione dello swelling	9

Modellazione	11
3.1 Stato dell'arte	12
3.2 Descrizione del modello	13
3.2.1 Stato stazionario	17
3.2.2 Transitorio	18
Risultati e discussione	21
4.1 Risultati della parte sperimentale	22
4.1.1 Effetto del pH	22
4.1.2 Effetto della forza ionica	24
4.2 Risultati della modellazione	27
4.2.1 Ottimizzazione dei parametri del modello in ambiente Matlab®	28
4.2.2 Simulazione dello stazionario	30
4.2.3 Simulazione del comportamento in transitorio in Comsol Multiphysics®	31
Conclusioni.....	35
Bibliografia	39

Indice delle figure

Figura 1 Network polimerico durante il fenomeno di swelling [3].....	2
Figura 2 Comportamento reologico degli idrogel [3].....	3
Figura 3 Smart hydrogels, comportamento al variare delle condizioni esterne[4]	3
Figura 4 Idrogel polianionico in soluzione [6].....	4
Figura 5 Idrogel policationico in soluzione [6].....	1
Figura 6 Swelling e pH in relazione al comportamento polianionico e policationico [7].....	1
Figura 7 Schema del doppio <i>layer</i> elettrico	2
Figura 8 Sulla destra lo schema del meccanismo di un attuatore elettro- responsivo; Sulla sinistra una mano di idrogel stampata in 3D che si attiva in risposta all'applicazione di un voltaggio [12]	3
Figura 9 Struttura chimica del poliacrilato di sodio [15].....	6
Figura 10 Orbeez™ nelle condizioni iniziali	6
Figura 11 pH metro da laboratorio [16].....	7
Figura 12 Conducibilmetro da banco [17].....	8
Figura 13 Approcci modellistici in lavori scientifici dal 1980 al 2018 [18].....	12
Figura 14 Rappresentazione schematica dell'idrogel in soluzione acida [14]...	14
Figura 15 Rappresentazione schematica dell'idrogel in soluzione basica [14] .	14
Figura 16 Transitorio del rapporto di swelling e confronto con dati di riferimento [22]	22
Figura 17 Risultati dello stazionario al variare del pH e confronto con dati di riferimento [22]	23
Figura 18 Transitorio del rapporto di swelling al variare della concentrazione di sale	25
Figura 19 Analisi delle derivate del modello di fitting.....	26
Figura 20 Rapporto di <i>swelling</i> allo stazionario al variare del pH e della forza ionica esterna.....	27

Figura 21 Risultati dell'analisi dello stazionario (punti) e risultato della simulazione (linea) a concentrazione di sale 0.01M	29
Figura 22 Risultati dell'analisi dello stazionario (punti) e risultato della simulazione (linea) con concentrazione di sale 0.0015M.....	30
Figura 23 Simulazione del transitorio a 0.01M con un valore iniziale di diffusività del solvente.....	31
Figura 24 Simulazione del transitorio a diverse concentrazioni di sale con diverse diffusività del solvente.....	32

Indice delle tabelle

Tabella 1 Variabili ed equazioni utilizzate nel modello in stazionario [14].....	18
Tabella 2 Parametri utilizzati all'interno del modello	28
Tabella 3 Parametri finali utilizzati all'interno della simulazione	29
Tabella 4 Valori corretti delle diffusività e relative concentrazioni alla quale sono riferite	33

Abstract

In the wide range of innovative technologies, hydrogels take their place, thanks to their ability to absorb large volumes of water and change their physical and chemical behaviours based on solvent content and the presence of external stimuli. The amount of *swelling* is affected by mechanical forces, pH, salt, temperature, light and electric field. Polyelectrolytes are a class of hydrogels of particular interest for applications, as for example in controlled drug delivery systems and tissue engineering. The presence of acid or basic groups on polyelectrolytes' chains allows them to swell if immersed in a solution, where the ionizable groups dissociate into fixed charges bonded to the polymer and mobile ions in solution.

In the prospect of a better knowledge and prediction of their behaviour in response to a change in pH and ionic force of the solution, this work deals with two parts: an experimental campaign to collect data, and a second part consisting in the optimization of system parameters, followed by the simulation of a descriptive model, provided by literature. In particular, the experimental campaign consists in the study of the dynamic and steady state swelling behaviour of an anionic commercial hydrogel (Orbeez™), whose structure is essentially formed by sodium polyacrylate. To analyze the effect of the ionic force alone, sodium chloride (NaCl) has been added to constant pH solutions in a wide range of concentrations and swelling has been analyzed by a gravimetric analysis, monitoring the evolution of mass with time. Successively, for a fixed concentration of 0.01M, the steady state behaviour for the whole range of pH has been studied. The comparison

of the results with those obtained for a salt free solution shows a general reduction in swelling ratio.

The simulation part uses a descriptive model that, after a suitable optimization of the system parameters (fraction of ionizable groups and Flory-Huggins mixing parameter), is used to fit the data. The optimization results provide a good fitting of the experimental data for the steady state behaviour. As regards for the dynamic behaviour, the evidence is that the system responds with different kinetics at different concentrations of salt, requiring a further analysis about fluid-dynamic quantities, such as solvent diffusivities.

The results of this work, following the optimization of just two parameters, and the consequential comparison of the model with data, as regards for both steady state and dynamic behaviour, has shown the strength of such model in describing the physics of these systems.

Bibliografia

1. Caccavo, D., et al., *Swellable hydrogel-based systems for controlled drug delivery*. Smart drug delivery system, 2016: p. 237-303.
2. Bashir, S., et al., *Fundamental concepts of hydrogels: Synthesis, properties, and their applications*. Polymers, 2020. **12**(11): p. 2702.
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. Ehrenhofer, A., M. Elstner, and T. Wallmersperger, *Normalization of hydrogel swelling behavior for sensoric and actuatoric applications*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **255**: p. 1343-1353.
5. Lamberti, G. and R. De Piano, *Modellazione del comportamento di idrogel polielettrolitici*.
6. *Gel Polimerici In Ingegneria dei Tessuti*. Available from: <https://www.docenti.unina.it/webdocente/>.
7. 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.
8. Tadmor, R., et al., *Debye length and double-layer forces in polyelectrolyte solutions*. Macromolecules, 2002. **35**(6): p. 2380-2388.
9. Ferreira, N., et al., *Recent advances in smart hydrogels for biomedical applications: From self-assembly to functional approaches*. European Polymer Journal, 2018. **99**: p. 117-133.
10. Liu, B. and K. Chen, *Advances in Hydrogel-Based Drug Delivery Systems*. Gels, 2024. **10**(4): p. 262.
11. Lee, Y., W. Song, and J.-Y. Sun, *Hydrogel soft robotics*. Materials Today Physics, 2020. **15**: p. 100258.
12. Kang, Y.-W., et al., *A mechanically enhanced electroactive hydrogel for 3D printing using a multileg long chain crosslinker*. Smart Materials and Structures, 2019. **28**(9): p. 095016.
13. Zhang, W., et al., *Electrically conductive hydrogels for flexible energy storage systems*. Progress in Polymer Science, 2019. **88**: p. 220-240.
14. De Piano, R., et al., *Hydrogel: Ph Role on Polyelectrolyte Behaviour in Aqueous Media*. Chemical Engineering Transactions, 2023. **100**: p. 397-402.
15. *Chemical structure of sodium polyacrylate*. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/search/sod>.
16. *pH meter*. Available from: <https://www.sinergica-soluzioni.it/piaccametro-da-laboratorio-ph-60-violab.html>.

17. Conductivity meter. Available from: <https://ita.labbox.com/producto/conduttimetro-da-banco-modello-cond51/>.
 18. Caccavo, D., *An overview on the mathematical modeling of hydrogels' behavior for drug delivery systems*. International journal of pharmaceutics, 2019. **560**: p. 175-190.
 19. 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.
 20. Caccavo, D. and G. Lamberti, *PoroviscoElastic model to describe hydrogels' behavior*. Materials Science and Engineering: C, 2017. **76**: p. 102-113.
 21. De Piano, R., *Advanced drug delivery systems based on hydrogels and nanoparticles: characterization and modeling of their behavior 2024*.
 22. Barra, F., *Idrogel anionico: comportamento al variare del pH*.
 23. Eichenbaum, G.M., et al., *pH and ion-triggered volume response of anionic hydrogel microspheres*. Macromolecules, 1998. **31**(15): p. 5084-5093.
 24. De Piano, R., et al., *Polyelectrolyte hydrogels in biological systems: Modeling of swelling and deswelling behavior*. Chemical Engineering Science, 2023. **279**: p. 118959.
-

Ringraziamenti

Ringrazio il prof. Gaetano Lamberti, per la sua dedizione e cura nell'arte dell'insegnamento, per me fonte di ispirazione e modello da seguire.

Ringrazio i miei relatori Diego e Raffaella, senza i quali questo lavoro di tesi non sarebbe stato possibile.

Ringrazio la mia famiglia, che mi ha fornito i valori che mi hanno fatto diventare quello che sono.

Un ringraziamento speciale va a Valentina, con il quale condivido tutto, che mi ha permesso di superare i momenti difficili e gioire di quelli felici. A lei va tutto l'affetto che un uomo possa desiderare per la propria donna.

