

# Characterization of the swelling kinetics of hydrogel beads in glycerin solutions

S Falcioni, Ing.<sup>1</sup>, Y L Roht, Dra. Inga.<sup>1</sup>, L Binda, Dr.<sup>1</sup>, G Drazer, Dr.<sup>2</sup>, and I Ippolito, Dra.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Grupo de Medios Porosos, C1063ACV, Buenos Aires, Argentina.  
sfalcioni@fi.uba.ar

<sup>2</sup>Mechanical and Aerospace Engineering Department, Rutgers, The State University of New Jersey, Piscataway, 08854, NJ, United States.

*The growth kinetics of polyacrylamide hydrogel beads in different aqueous glycerin solutions and its dependence on the concentration of glycerin in solution was studied. The influence of the confinement imposed by an (adjustable) wall allowing the hydrogel to grow freely only up to fixed openings of 5 and 10 mm was also analyzed. The equilibrium sizes of the hydrogels do not depend on the glycerin concentration, except above 50% (w/w) but they do change with the imposed confinement, obtaining smaller values. On the other hand, the growth kinetics is slower with increasing glycerin concentration. This growth kinetics is accurately described, at initial and intermediate times, by an empirical power law widely used in the literature. In free growth experiments, the curves collapse into universal kinetics when time is rescaled using the viscosity of the solution. This suggests that the growth kinetics under these conditions is only limited by viscous transport. Whereas, when there is imposed confinement, this also influences the kinetics and no universal curve for growth kinetics is obtained.*

*Keywords: Hydrogels, swelling, confinement, transport, viscosity.*

# Caracterización de la cinética de hinchamiento de perlas de hidrogel en soluciones de glicerina

S Falcioni, Ing.<sup>1</sup>, Y L Roht, Dra. Inga.<sup>1</sup>, L Binda, Dr.<sup>1</sup>, G Drazer, Dr.<sup>2</sup>, and I Ippolito, Dra.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Grupo de Medios Porosos, C1063ACV, Buenos Aires, Argentina. sfalcioni@fi.uba.ar

<sup>2</sup>Mechanical and Aerospace Engineering Department, Rutgers, The State University of New Jersey, Piscataway, 08854, NJ, United States.

*Se estudió la cinética de crecimiento de perlas de hidrogel de poliacrilamida en diferentes soluciones acuosas de glicerina, y su dependencia con la concentración de glicerina en solución. Se analizó también la influencia del confinamiento impuesto por una pared (ajustable) que permite que el hidrogel crezca libremente sólo hasta aperturas fijas de 5 y 10mm. Los tamaños de equilibrio de los hidrogeles no dependen de la concentración de glicerina, excepto por encima del 50% (p/p) pero sí se modifican con el confinamiento impuesto, obteniéndose valores menores. Por otro lado, la cinética de crecimiento es más lenta cuando aumenta la concentración de glicerina. Esta cinética de crecimiento se describe con precisión, a tiempos iniciales e intermedios, mediante una ley de potencia empírica ampliamente utilizada en la bibliografía. En las experiencias de crecimiento libre, las curvas colapsan en una cinética universal cuando el tiempo se re-escala utilizando la viscosidad de la solución. Esto sugiere que la cinética de crecimiento en esas condiciones está solo limitada por el transporte viscoso. Mientras que, cuando existe un confinamiento impuesto, este también influye sobre la cinética y no se obtiene una curva universal para la cinética de crecimiento.*

**Palabras clave:** hidrogeles, hinchamiento, confinamiento, transporte, viscosidad.

## I. INTRODUCCIÓN

Los materiales granulares están omnipresentes tanto en las aplicaciones industriales como en nuestra vida cotidiana. Entre los muchos tipos diferentes, los materiales compuestos de granos blandos son un tipo especial en el que los granos individuales pueden sufrir grandes deformaciones [1]. En algunos casos, estos granos poseen una matriz sólida que aumenta su volumen en contacto con agua (hinchado) debido a la existencia de cavidades (poros) de una amplia variabilidad de escala (desde nanómetros hasta centímetros). La hinchazón es un proceso fundamental en la biología, la ingeniería y las ciencias de la tierra: los tejidos se hinchan después de la lesión, las estructuras de madera se hinchan con la humedad y los suelos secos se hinchan después de la lluvia. Macroscópicamente, la hinchazón es el crecimiento volumétrico de un material absorbente por el transporte (absorción) de agua hacia el núcleo, ya sea por difusión o capilaridad. La hinchazón es distinta de otros procesos de crecimiento debido al papel fundamental que juega la hidrodinámica: la expansión local de la estructura de los poros

se combina con el flujo de fluidos, haciendo que el fenómeno de hinchamiento sea dinámico a nivel de poro. Las perlas de hidrogel son un ejemplo interesante de material granular blando. Los hidrogeles son materiales poliméricos reticulados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético. Pueden expandir su volumen y retener una cantidad significativa de agua dentro de su estructura, sin disolverse [2-3]. La cinética de hinchamiento depende tanto del transporte de masa del absorbato como de la deformación y las propiedades elásticas del absorbente (la red del gel en el caso de los hidrogeles). La posibilidad de controlar la respuesta elástica y el hinchamiento de estos materiales les proporciona una gran versatilidad. Además, su biocompatibilidad, la capacidad de controlar sus propiedades mecánicas ya sea por diseño o por activadores externos, su gran capacidad de deformación cuando están hidratados, su biodegradabilidad y, lo que es más importante, su bajo coste, los convierten en candidatos naturales para aplicaciones biotecnológicas tales como: liberación controlada de fármacos [4-5], andamiajes tisulares [6-8] y administración de fertilizantes [9-10]. Por estas razones, la caracterización de la estructura y la respuesta de los hidrogeles han atraído una atención significativa [11-13] y se espera que su uso siga creciendo.

Los hidrogeles de poliacrilamida (PA) son polímeros sintéticos que se ablandan significativamente a medida que absorben líquido y se hinchan. Estudios previos [14-15] analizaron la cinética de hinchamiento de perlas de hidrogel en condiciones de crecimiento libre y en diversas soluciones acuosas de solventes orgánicos. Allí centran su estudio en la modificación de la solubilidad solvente-hidrogel, utilizan únicamente técnicas gravimétricas y no ahondan en el modelado de la cinética de hinchamiento. Por ello, en nuestro trabajo se estudia el efecto de la modificación en la viscosidad de la solución acuosa sobre la cinética de crecimiento de perlas de hidrogeles de PA. Como soluciones se utilizan diferentes mezclas de agua-glicerina, entre 0 y 60% p/p, lo cual modifica la viscosidad entre 1 y 11 cP. Además, se analiza la influencia de un confinamiento unidireccional sobre el crecimiento de los hidrogeles en dichas soluciones acuosas.

En primer lugar, se presentan los montajes experimentales. Luego, se presentan los resultados obtenidos y se comparan los mismos para analizar tanto el efecto de la viscosidad como el efecto del confinamiento geométrico en la cinética de hinchamiento de las perlas de hidrogel.

**Digital Object Identifier:** (only for full papers, inserted by LACCEI).

**ISSN, ISBN:** (to be inserted by LACCEI).

**DO NOT REMOVE**

## II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se realizaron dos tipos de experiencias para estudiar el hinchamiento de perlas de hidrogel en contacto con soluciones acuosas de glicerina. En ambas, se modificó la concentración de glicerina ( $C_g$ ) entre 0% p/p y 60% p/p, dado que, a mayores concentraciones de glicerina, los hidrogeles se fisuran. Las perlas de hidrogeles utilizadas son de PA comerciales y poseen un diámetro inicial (seco)  $D_0=2.8\pm 0.2$ mm.

### A. Crecimiento libre – Técnica gravimétrica

Para caracterizar el crecimiento de hidrogeles libres (no confinados), se utilizó un recipiente donde las perlas de hidrogel se encuentran completamente sumergidas en la solución y sin contacto entre ellas ni con las paredes durante toda la experiencia. Se sumergieron tandas de diez hidrogeles, inicialmente secos. Se los extrae, se elimina cualquier resto de solución que quede en el exterior de los hidrogeles utilizando papel absorbente y se los pesa en una balanza analítica (con una precisión de  $10^{-3}$  g). Este procedimiento se repite a intervalos de tiempo controlados hasta finalizar la experiencia. A través de esta técnica gravimétrica se obtiene la variación de la masa de los diez hidrogeles ( $m_t$ ) en función del tiempo ( $t$ ).

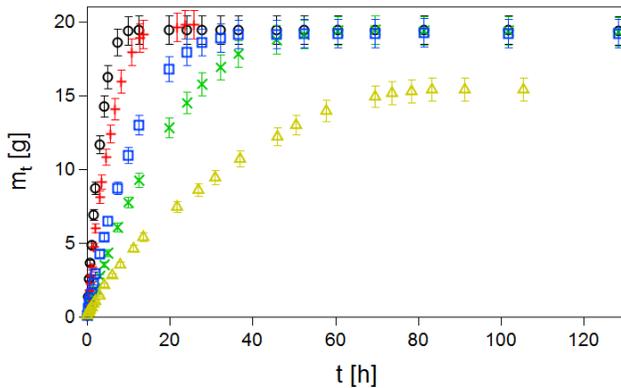


Fig. 1: Resultados obtenidos para una experiencia gravimétrica típica, donde  $\circ C_g = 0\%$  p/p,  $+ 20\%$  p/p;  $\square 40\%$  p/p;  $\times 50\%$  p/p;  $\triangle 60\%$  p/p.

En la Fig. 1 se muestran las mediciones registradas para diferentes mezclas de agua-glicerina. En ella puede observarse que, a medida que se aumenta la concentración de glicerina, la masa alcanza su valor máximo a tiempos mayores. A su vez, se aprecia que el valor asintótico es el mismo para todos los casos, excepto para  $C_g=60\%$  p/p, el cual es menor.

### B. Crecimiento confinado

Para estudiar la influencia del confinamiento sobre la cinética de hinchamiento de los hidrogeles se construyó un dispositivo experimental que consiste en una celda de sección cilíndrica sobre una base cuadrada (Fig. 2). Las dimensiones del dispositivo son tales que cabe un único hidrogel completamente hinchado sin interactuar con las paredes laterales. La perla de hidrogel en estado completamente hidratado alcanza un diámetro máximo  $D_{m\acute{a}x} = (16\pm 1)$  mm. La celda es transparente para poder visualizarla con dos cámaras: una fotográfica Nikon

D-70s ubicada en un lateral y una cámara rápida de video IDS, ubicada debajo de la celda (Fig. 5). Ambas cámaras registran a intervalos de tiempo controlados ( $\Delta t$ ). Dichos intervalos se ajustan según la concentración de glicerina y la duración de la experiencia, como se observó en las experiencias de crecimiento libre discutidas en la sección II.A. La cámara inferior visualiza el crecimiento del hidrogel en el plano  $xy$ , y la cámara lateral realiza el seguimiento del crecimiento en la coordenada  $z$ .

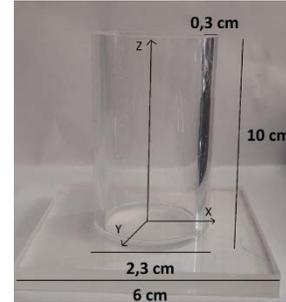


Fig. 2: Celda cilíndrica

Dentro de la celda se colocó un pistón (construido con una impresora 3D, ver Fig. 3), que se desplaza verticalmente a medida que el hidrogel crece, hasta alcanzar una distancia  $H$  controlada con una pared fija.

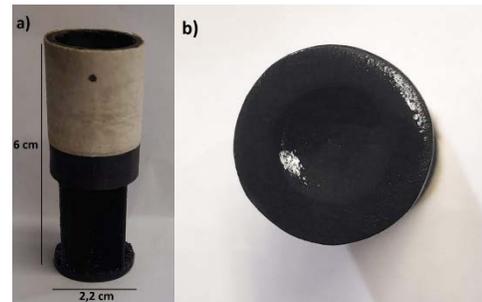


Fig. 3: a) Vista frontal del pistón y b) vista inferior del pistón

En la Fig. 3 a) se observa que sobre el lateral del pistón se marcó un punto. Con la cámara lateral, se realiza el seguimiento de dicho punto y se obtiene la información del crecimiento del hidrogel en la coordenada  $z$  en función del tiempo, hasta alcanzar la altura  $H$  elegida. Además, en el pistón se practicó un pequeño hueco en su cara inferior (Fig. 3 b), para centrar el hidrogel inicialmente y aislarlo del contacto con las paredes laterales durante toda la experiencia, de manera de garantizar el desplazamiento únicamente vertical del pistón y, así, un confinamiento unidireccional.

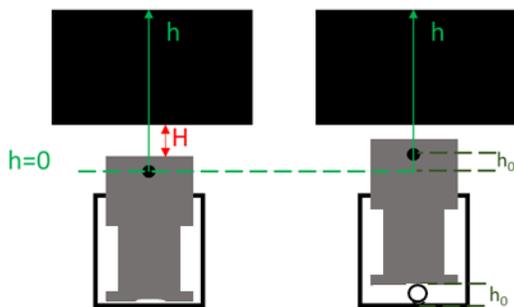


Fig. 4: Izquierda: medición de la distancia  $H$  con la celda vacía. Derecha: medición de la altura inicial del hidrogel  $h_0$ .

La distancia  $H$  disponible para que el hidrogel crezca se establece midiendo desde la parte superior del pistón hasta la pared fija, a tiempo inicial, sin hidrogel sumergido (Fig. 4). Ésta, por simetría del dispositivo experimental, será la misma distancia que existirá entre el piso de la celda y el pistón, a tiempo final, estableciendo el confinamiento unidireccional. Es decir que al fijar  $H$ , se determina el tamaño máximo que alcanzará el hidrogel en la coordenada  $z$ . A su vez, puede observarse que también se puede medir el tamaño inicial del hidrogel en la coordenada  $z$  ( $h_0$ ). En la Fig. 5 se observa una vista frontal y otra superior del dispositivo experimental utilizado.

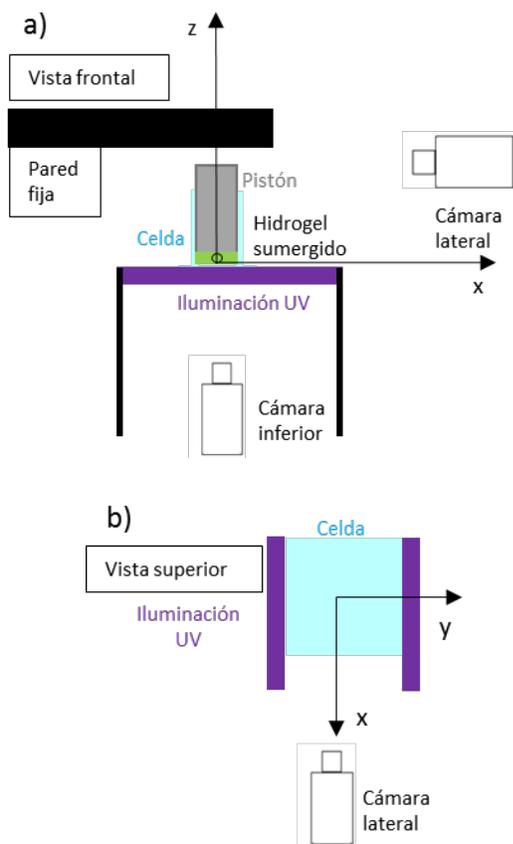


Fig. 5: Esquema del dispositivo experimental. Vistas: a) frontal y b) superior.

Para realizar las experiencias, en primer lugar se llena la celda de una solución acuosa con la concentración de glicerina elegida y 5 mg/L de fluoresceína disuelta. Se utilizó este soluto como colorante para generar un contraste entre el solvente y el hidrogel, de manera tal de visualizarlo con la cámara inferior (crecimiento en el plano  $xy$ ). La concentración se mantuvo constante para todas las experiencias y se verificó que la presencia de fluoresceína no afecta la cinética de hinchamiento dado que no ingresa al hidrogel. El dispositivo se ilumina con dos tubos LED de luz UV negra, equidistantes a la celda (Fig. 5 b), para excitar la fluoresceína presente en la misma. Luego, se sumerge un hidrogel en la solución, se coloca el pistón de manera tal que el hidrogel quede centrado en el hueco (Fig. 2 b) y se posiciona la pared fija encima para establecer la altura utilizada  $H$ . Todo el dispositivo experimental se aísla de la luz externa utilizando una tela fotográfica negra y se inicia la captura simultánea de ambas cámaras. Las experiencias se realizaron por triplicado para cada una de las soluciones acuosas utilizadas. En la Fig. 6 se presentan dos capturas obtenidas en una experiencia típica por cada una de las cámaras.

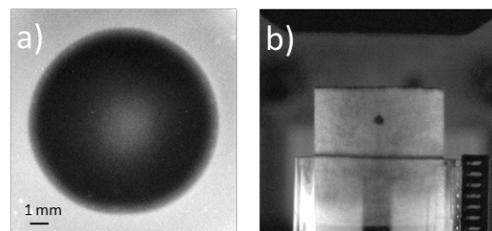


Fig. 6: Capturas obtenidas en una experiencia típica, a) cámara inferior y b) cámara superior.

Por último, se realiza un análisis de las imágenes obtenidas para calcular el área proyectada del hidrogel en el plano  $xy$  ( $A$ ) y el crecimiento en la coordenada  $z$  ( $h$ ) del hidrogel en función del tiempo ( $t$ ). En la Fig. 7 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para dos concentraciones de glicerina (0 y 50% p/p), con confinamiento  $H=10$ mm.

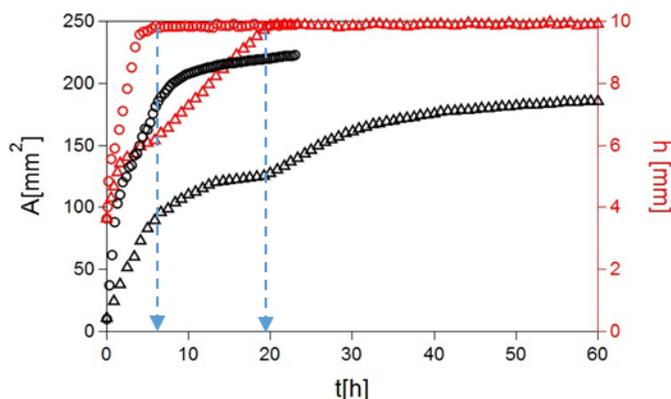


Fig. 7: En doble escala, negro: área proyectada ( $A$ ) y rojo crecimiento en la coordenada  $z$  ( $h$ ) del hidrogel para  $H=10$  mm y dos de las concentraciones de glicerina utilizadas,  $\circ C_g = 0\%$  p/p y  $\triangle C_g = 50\%$  p/p. En línea punteada azul se señala el momento en el que el pistón entra en contacto con la pared fija en cada una de las experiencias.

En la Fig. 7 se observa cómo ambas curvas de crecimiento en la coordenada  $z$  saturan en 10 mm, el valor del confinamiento impuesto (escala de la derecha). Como en el caso de crecimiento libre (Fig. 1), la cinética de hinchamiento es más lenta al aumentar la concentración de glicerina. Por último, es notable que la curva de área proyectada, en particular para  $C_g=50\%$  p/p (triángulos negros), presenta un quiebre en el momento en el que el pistón entra en contacto con la pared fija (línea punteada azul), es decir, cuando el crecimiento en  $z$  se restringe. Esto estaría indicando que el confinamiento genera cambios en la cinética de hinchamiento del hidrogel detectados por nuestro dispositivo experimental.

### III. RESULTADOS

A través de las experiencias de crecimiento libre se obtuvo la variación de la masa de diez hidrogeles en función del tiempo (Fig. 1), obteniendo el crecimiento promedio de una perla de hidrogel ( $m$ ) dividiendo la masa total registrada ( $m_t$ ) por la cantidad de hidrogeles presente ( $NH=10$ ). Luego, podemos definir la absorbancia másica ( $Q_m$ ) como:

$$Q_m = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \quad (1)$$

Donde  $m(t)$  es la masa promedio de una perla de hidrogel, incluyendo el líquido absorbido a un tiempo  $t$ , y  $m_0$  es la masa promedio de una perla de hidrogel en estado inicial, completamente seca.

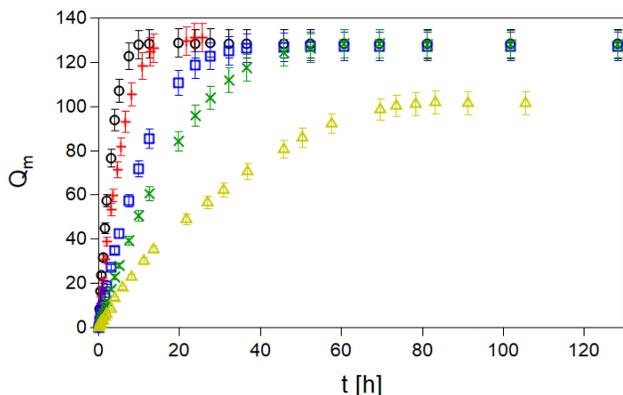


Fig. 8:  $Q_m$  en función del tiempo para las diferentes concentraciones de glicerina (p/p).  $\circ$  0% p/p;  $+$  20% p/p;  $\square$  40% p/p;  $\times$  50% p/p;  $\triangle$  60% p/p. Experiencias gravimétricas.

La Fig.8 muestra la variación de la absorbancia másica en función del tiempo para cada una de las concentraciones de glicerina estudiada. Se observa que, para  $C_g$  entre 0% y 50% p/p el valor asintótico es independiente de la concentración. Mientras que para  $C_g=60\%$  p/p el valor asintótico es menor indicando que la glicerina influye en el tamaño máximo alcanzado por los hidrogeles en este caso. Cabe señalar que también se han realizado experiencias preliminares con una concentración aún mayor de glicerina, i.e. 80% p/p, pero, en este caso, las perlas de hidrogel se fisuraron y rompieron durante su crecimiento.

Para las experiencias con confinamiento, luego de obtener el área proyectada  $A(t)$  y el crecimiento en altura del hidrogel  $h(t)$ , utilizamos las mismas consideraciones geométricas que en Cristóforo et al [16] para calcular la variación del volumen del hidrogel en función del tiempo. Además, si aproximamos la densidad del hidrogel con la del solvente que lo rodea ( $\rho_{liq}$ ), podemos calcular la masa ( $m$ ) de la perla de hidrogel en función del tiempo, según la siguiente expresión:

$$m(t) = \frac{2}{3} \cdot \rho_{liq} \cdot A(t) \cdot h(t). \quad (2)$$

Al conocer la variación de la masa del hidrogel en función del tiempo, podemos calcular la absorbancia másica en función del tiempo, utilizando la Ec. 1.

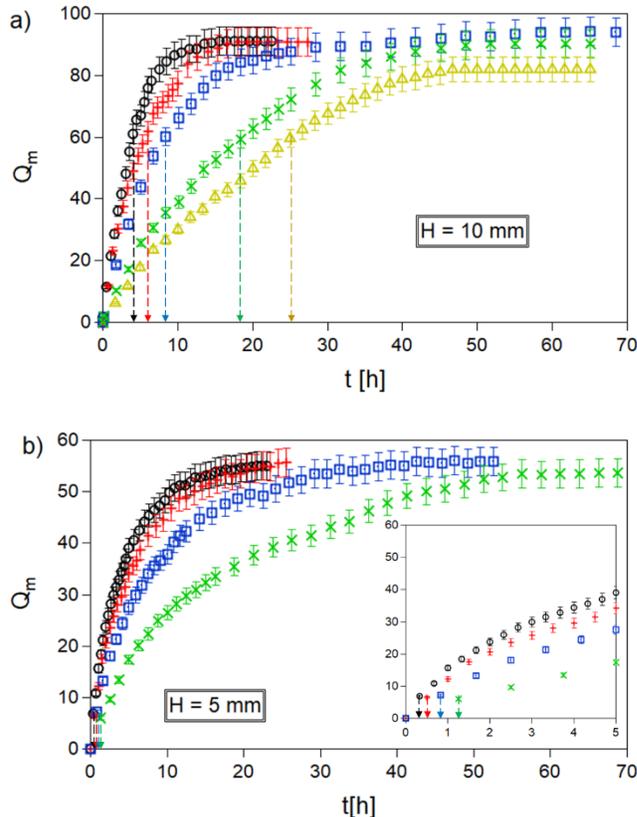


Fig. 9:  $Q_m$  en función del tiempo para las diferentes concentraciones de glicerina (p/p).  $\circ$  0%;  $+$  20%;  $\square$  35%;  $\times$  50%  $\triangle$  60% p/p. a)  $H = 10$  mm. En el mismo código de colores se presentan los momentos en los que el pistón entra en contacto con la pared fija. b)  $H = 5$  mm. Insert: Primeras 5 horas de la experiencia para detallar con mayor claridad los momentos en los que el pistón entra en contacto con la pared fija.

La Fig. 9 muestra la variación de absorbancia másica en función del tiempo para cada una de las concentraciones de glicerina utilizadas en las experiencias de crecimiento con confinamiento. Se puede observar en ambos casos que el valor asintótico ( $Q_m^\infty$ ) alcanzado por cada una de las experiencias no varía cuando las concentraciones de glicerina se encuentran entre 0 y 50% p/p. Mientras que, nuevamente, se observa un descenso del valor asintótico para una concentración  $C_g=60\%$  p/p. Paralelamente, si se comparan los valores alcanzados a tiempos largos, estos son menores cuando el confinamiento

impuesto es mayor, es decir, cuando disminuye  $H$ . Este resultado se puede visualizar más fácilmente en la Fig. 10, donde se representa el valor asintótico de la absorbancia másica ( $Q_m^\infty$ ) en función de la concentración de glicerina utilizada y el confinamiento impuesto.

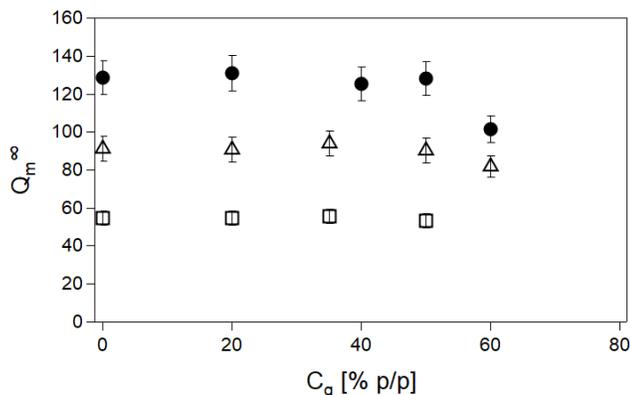


Fig. 10:  $Q_m^\infty$  en función de la concentración de glicerina ( $C_g$ ) para las experiencias de crecimiento libre  $\bullet$ ,  $H = 10$  mm  $\Delta$  y  $H=5$  mm  $\square$

La Fig. 10 muestra la capacidad máxima de absorción de los hidrogeles en función del porcentaje de glicerina presente en la solución. Se observa que, para cada uno de los confinamientos impuestos, ésta se mantiene constante hasta una concentración máxima  $C_g=50\%$  p/p. Estos resultados concuerdan con lo encontrado por Chen et al [14], donde los autores midieron el  $Q_m$  en hidrogeles de poliácridato para diferentes concentraciones de glicerina a corto y largo plazo. En dicho trabajo también reportan que los hidrogeles no presentan un hinchamiento considerable en una solución de glicerina al 80% p/p, lo cual es consistente con nuestra imposibilidad de realizar experiencias a esa concentración dado que los hidrogeles, debido a su fragilidad mecánica, se rompen durante su crecimiento. También, en la Fig. 10 puede verse que el valor asintótico alcanzado por los hidrogeles disminuye al aumentar el confinamiento impuesto (menor  $H$ ). Este efecto fue visualizado con anterioridad por Cristóforo et al. [16].

Cuando una perla de hidrogel seca se sumerge en una solución acuosa, el líquido, de forma espontánea, penetra en el hidrogel, haciendo que se hinche. Durante este proceso de absorción, la distancia de separación entre las cadenas poliméricas hace que el hidrogel aumente su tamaño y el transporte de líquido pueda verse afectado [17]. En las Figs. 8 y 9 se observa que a medida que aumenta  $C_g$ , la cinética de crecimiento se ralentiza. Para estudiar la cinética de hinchamiento, se utilizó una ecuación empírica tipo ley de potencia, utilizada ampliamente en la bibliografía [18-22]:

$$F = \frac{Q_m}{Q_m^\infty} = k \cdot t^n \quad \text{o} \quad \log(F) = \log(k) + n \log(t). \quad (3)$$

Donde  $F$  es la fracción másica, el parámetro  $k$  es la constante de absorción del hidrogel y  $n$  es el exponente característico que indica el mecanismo de transporte que domina la absorción. Según Peppas et al. [21], a medida que los valores de  $n$  se acercan a 0,5 indican que el proceso dominante durante el

crecimiento es la difusión del líquido, mientras que cuando los valores se acercan a 1 indican que la relajación del polímero domina el fenómeno. Cuando los valores se encuentran entre 0,5 y 1 se considera que tanto los procesos de difusión del líquido como los de relajación del polímero influyen en la cinética de hinchamiento, y, a veces, se lo describe como un mecanismo de difusión anómala.

Es importante aclarar que Peppas et al. reportan sus resultados solo en situaciones de crecimiento libre. Por ende, en primer lugar, debemos comprobar si el modelo puede aplicarse también a situaciones con confinamiento. Se utilizó, entonces, esta ecuación empírica para caracterizar la cinética de hinchamiento de las perlas de hidrogel en todas las experiencias realizadas.

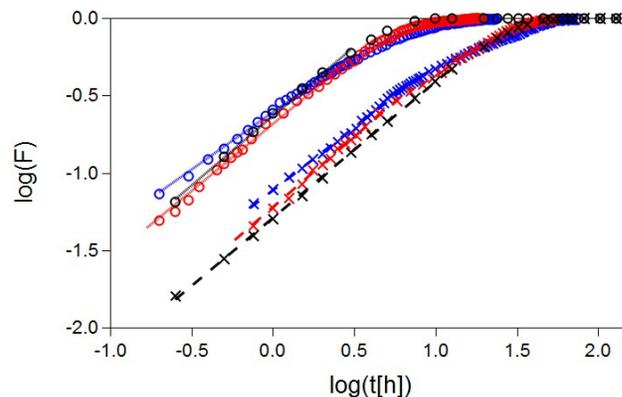


Fig. 11:  $\log(F)$  en función de  $\log(t)$ . 0% p/p de glicerina:  $\circ$  datos experimentales; ---- fit Ec. 3; 50% p/p de glicerina:  $\times$  datos experimentales; --- fit Ec. 3 para las experiencias de crecimiento libre (negro),  $H=10$  mm (rojo) y  $H=5$  mm (azul).

En la Fig. 11, se presenta la evolución de  $F$  en función del tiempo, en escala doble logarítmica, para las dos concentraciones extremas de glicerina ( $C_g$ ) utilizadas, tanto para las experiencias de crecimiento libre como las de crecimiento con confinamiento,  $H=5$ mm y  $H=10$ mm. Sobre el mismo gráfico, se representan los ajustes utilizando la Ec. 3 hasta  $F \leq 0,6$ , intervalo de validez reportado por los modelos utilizados. Se observa que los mismos presentan una excelente concordancia a tiempos cortos e intermedios, aún en las experiencias con confinamiento. Con ello se podría, entonces, predecir el mecanismo de hinchamiento de los hidrogeles no sólo en condiciones de crecimiento libre sino también con confinamiento. Si nos centramos en el efecto del confinamiento impuesto para 0% p/p de glicerina, se observa, en particular para  $H=5$ mm (ajustes azules), que la variación del confinamiento impuesto genera desviaciones respecto de la cinética de crecimiento libre. Este efecto no se observa en  $H=10$ mm dado que el pistón entra en contacto con la pared para valores de  $F > 0,6$ . Por ende, puede decirse que para este caso el confinamiento impuesto influye en la cinética de crecimiento de los hidrogeles. En cambio, cuando la concentración de glicerina aumenta (50% p/p), en todos los casos se observan desviaciones en los ajustes obtenidos. Se concluye entonces que, tanto el confinamiento impuesto como la variación de

glicerina, influyen en los valores de los parámetros  $k$  y  $n$  obtenidos mediante el ajuste y, por ende, en la cinética de hinchamiento. Los resultados obtenidos de los ajustes para todas las experiencias realizadas se representan en la Fig. 12.

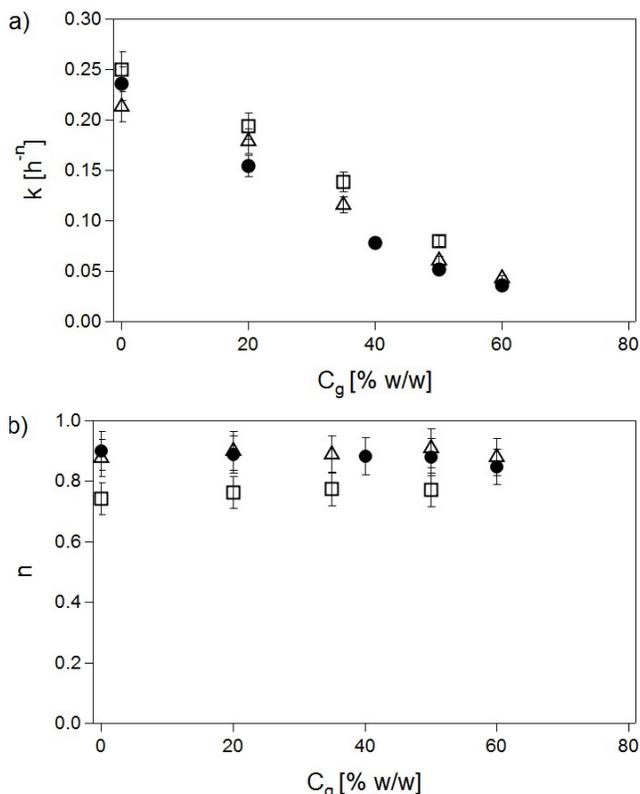


Fig. 12: Parámetros cinéticos a)  $k$  y b)  $n$  en función de la concentración de glicerina ( $C_g$ ) para las experiencias de crecimiento libre ●,  $H=10$ mm ▲ y  $H=5$ mm □

En la Fig. 12 (a) y (b) se muestran los parámetros  $k$  y  $n$  en función de la concentración de glicerina, respectivamente. Se observa que  $k$  disminuye cuando la concentración de glicerina aumenta, independientemente de la presencia o no del confinamiento. Mientras que el exponente característico  $n$  es constante cuando la concentración de glicerina varía, indicando que la variación de concentración de glicerina no influye en el mecanismo por el cual los hidrogeles se hinchan. Como se mencionó previamente, para confinamiento bajo ( $H=10$ mm), el valor de  $n$  no se ve modificado con respecto al crecimiento libre. Mientras que, al aumentar el confinamiento ( $H=5$ mm), el valor del parámetro  $n$  disminuye. Esto indicaría que, a medida que los hidrogeles crecen en condiciones de mayor confinamiento, el mecanismo difusivo comienza a tener mayor preponderancia por sobre la relajación de las cadenas poliméricas debido a que el confinamiento unidireccional podría generar una restricción al movimiento de las mismas. Sin embargo, en todo el rango estudiado, el valor de  $n$  obtenido se encuentra entre 0,5 y 1, y por ende, el transporte de líquido está caracterizado por un mecanismo anómalo o no del tipo de Fick. Esto indica que tanto la relajación de las cadenas poliméricas como la difusión de

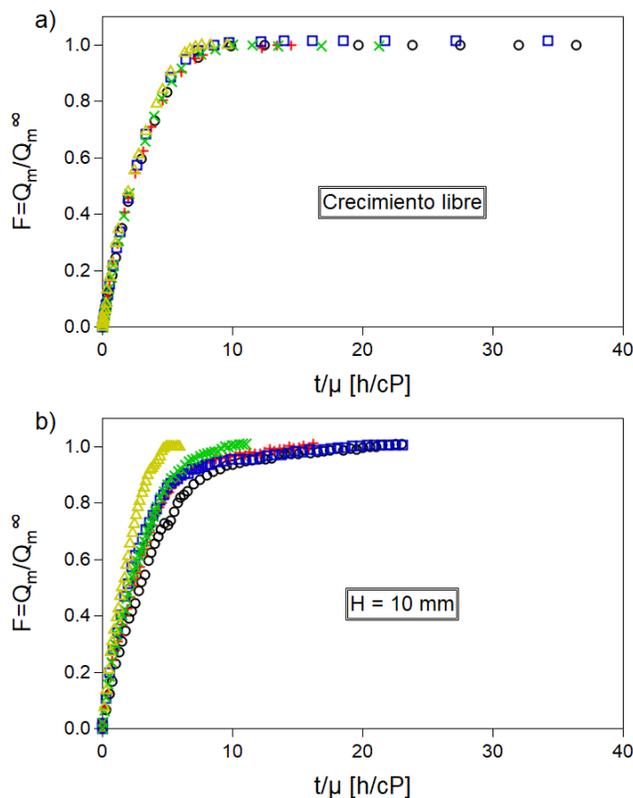
líquido influyen en la cinética de hinchamiento de los hidrogeles.

Según lo encontrado en este estudio, podríamos reescribir la ley de potencia de la siguiente manera:

$$F = \frac{Q_m}{Q_m^\infty} = k(C_g) \cdot t^{n(H)} \quad (4)$$

Donde el parámetro  $k$  es únicamente función de la concentración de glicerina presente en la solución ( $C_g$ ) y el parámetro  $n$  es función únicamente del confinamiento impuesto, caracterizado por  $H$ .

Por último, para comprender la influencia de la concentración de glicerina en la cinética de hinchamiento, utilizamos la variación de la viscosidad ( $\mu$ ) de las soluciones acuosas. Si el transporte de líquido está caracterizado por un mecanismo viscoso, podríamos re-escalar el tiempo con la viscosidad de la solución ( $\mu$ ). En la Fig. 13 se representan las curvas de hinchamiento ( $F$ ) en función de  $t/\mu$  para cada una de las configuraciones estudiadas: libre, confinamiento bajo ( $H=10$ mm) y confinamiento alto ( $H=5$ mm).



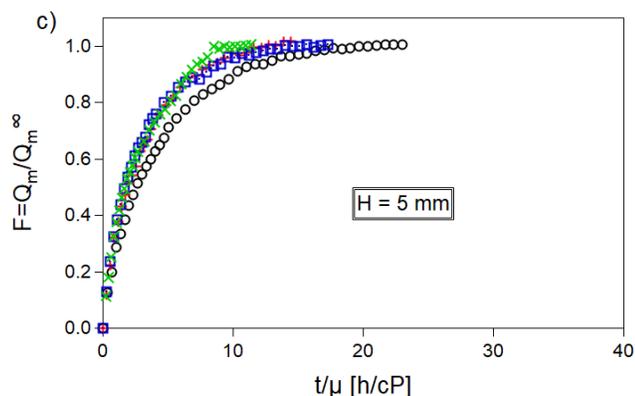


Fig. 13:  $F$  en función de  $t/\mu$  para las diferentes concentraciones de glicerina (p/p).  $\circ$  0%;  $+$  20%;  $\square$  35%;  $\square$  40%;  $\times$  50%;  $\triangle$  60%, para a) las experiencias de crecimiento libre b)  $H = 10$  mm y c)  $H = 5$  mm.

En la Fig. 13 a) se observa que todas las curvas de crecimiento libre, colapsan notablemente bien en una única curva universal, lo que sugiere que la cinética de hinchamiento parece estar limitada por el transporte viscoso, incluso a tiempos largos. En tanto que, en las curvas en las cuales se impone un confinamiento (b y c), se observa que las mismas no logran colapsar para todo tiempo, lo cual indica que no sólo el transporte viscoso influiría en la cinética de crecimiento sino que también lo haría el grado de confinamiento impuesto, caracterizado por los distintos  $H$  utilizados. En particular, puede observarse que a mayor concentración de glicerina mayor será la desviación respecto de la curva de crecimiento sin glicerina (círculos negros en cada caso).

#### IV. CONCLUSIONES

Se caracterizó la absorción y la cinética de hinchamiento de perlas de hidrogel en soluciones acuosas con diferentes concentraciones de glicerina presente. A su vez, para las mismas soluciones se estudió la influencia de un confinamiento geométrico unidireccional, utilizando una restricción caracterizada por  $H=10$ mm y  $H=5$ mm.

Se encontró que la cinética de hinchamiento se ralentiza a medida que aumenta la concentración de glicerina presente en la solución, independientemente del confinamiento impuesto. Sin embargo, la absorbancia máxima encontrada permanece constante mientras la concentración de glicerina en la solución no supere el 50 % (p/p).

También se observó que, tanto para las experiencias con confinamiento como las experiencias libres, la cinética de hinchamiento se puede describir mediante una ley de potencia empírica a tiempos cortos e intermedios. En particular, se probó que el aumento de la concentración de la glicerina en la solución ralentiza el proceso, disminuyendo el parámetro  $k$  pero no influye en el mecanismo de transporte de líquido predominante, dado que el parámetro  $n$  se mantuvo constante para toda concentración de glicerina utilizada. En tanto que, cuando el confinamiento varía, se modifica el mecanismo de transporte de líquido, de acuerdo a lo que sugiere la literatura, dado que a medida que el confinamiento se incrementa (disminuye  $H$ ), el

valor del parámetro  $n$  disminuye. De todas maneras, el valor de  $n$  obtenido se encuentra siempre en el rango de valores donde un mecanismo anómalo o no tipo Fick domina el transporte de líquido, indicando que tanto el desarrollo de las cadenas poliméricas como la difusión de líquido controlan el mecanismo de hinchamiento de los hidrogeles.

Por último, se re-escaló el tiempo por la viscosidad de las soluciones logrando un colapso de las curvas de hinchamiento en una curva universal únicamente para las experiencias de crecimiento libre, lo que indica que la cinética de hinchamiento está limitada por el transporte viscoso en condiciones de crecimiento libre y, además, por el confinamiento impuesto cuando éste existe.

#### AGRADECIMIENTOS

S. F. fue becado para realizar este trabajo con una beca doctoral CONICET. Este trabajo fue financiado por el proyecto UBACyT 20020170100225BA.

#### REFERENCIAS

- [1] Lee, K Y, Rowley, J A, Eiselt, P, Moy, E M, Bouhadir, K H and Mooney, D J 2000 *Macromolecules* 33(11) 4291-4294
- [2] Buchholz, F L and Graham, A T 1998 *Modern superabsorbent polymer technology* (John Wiley & Sons, Inc.)
- [3] Brannon-Peppas, L and Harland, R S 2012 *Absorbent polymer technology* (Elsevier)
- [4] Li, J and Mooney, D J 2016 *Nature Reviews Materials*, 1(12) 16071
- [5] Larrañeta, E, Stewart, S, Ervine, M, Al-Kasasbeh, R and Donnelly, R F 2018 *Journal of functional biomaterials* 9(1) 13
- [6] Debandi, M V, Bernal, C and Francois, N J 2016 *Journal of Tissue Scientific Engineering* 3
- [7] Bruggeman, K F, Williams, R J and Nisbet, D R 2018 *Advanced healthcare materials* 7(1) 1700836
- [8] Yegappan, R, Selvaprithiviraj, V, Amirthalingam, S and Jayakumar, R 2018 *Carbohydrate polymers* 198 385-400
- [9] Ghobashy, M M, El-Damhougy, B K, Nady, N, El-Wahab, H A, Naser, A M and Abdelhai, F 2018 *Journal of polymers and the environment* 26(9) 3981-3994
- [10] Perez, J J, Francois, N J, Maroniche, G A, Borrajo, M P, Pereyra, M A and Creus, C M 2018 *Carbohydrate polymers* 202 409-417
- [11] Robens, E 1999 *Vakuum in Forschung und Praxis* 11(3) 191-191
- [12] Dusastre, V 2000 *Nature* 408(6811) 417
- [13] Davis, M E 2002 *Nature* 417(6891) 813
- [14] Chen J, and Shen J 2000 *Journal of applied polymer science* 75(11) 1331-1338.
- [15] Üzümlü, Ö B, and Karadağ E 2010 *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 49(6) 609-616.
- [16] Cristófaró, L, Falcioni, S, Binda, L, Roht, Y L, Drazer, G, and Ippolito, I. 2021 *EPJ Web of Conferences*. EDP Sciences 249 p05005
- [17] Luo, Y L, Wei, Q B, Xu, F, Chen, Y S, Fan, L H, & Zhang, C H 2009 *Materials chemistry and Physics* 118(2-3) 329-336
- [18] Kormsmeier R W and Peppas N A 1983 *Controlled release delivery systems* 83 77-90
- [19] Caykara, T, Kiper, S and Demirel, G 2006 *European Polymer Journal* 42(2) 348-355
- [20] Bertrand, T, Peixinho, J, Mukhopadhyay, S and MacMinn, C W 2016 *Physical Review Applied* 6(6) 064010
- [21] Xiang, T, Lu, T, Zhao, W F and Zhao, C S 2018 *Langmuir* 35(5) 1146-1155
- [22] Karadağ, E, Yel, B, Kundakcı, S and Üzümlü, Ö B 2020 *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* 10(03) 43
- [23] Barros Jr., W, de Azevedo E N, and Engelsberg M 2012 *Soft Matter* 8 8511
- [24] Barros Jr, W 2019 *Physical Review E* 99(5) 052501